

.....
Unterschrift des Betreuers



DIPLOMARBEIT

Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse und Herkunftsbestimmung von Spuren vulkanischer Asche im Grabungsprofil von Palaikastro, Kreta (Griechenland)

Ausgeführt am

Atominstitut der österreichischen Universitäten

Technische Universität Wien

unter Anleitung von ao. Univ. Prof. Dr. Max Bichler

durch

Klaus Wartmann

A-3474 Altenwörth, Sigmarstrasse 11

.....

.....

Danksagung

Die vorliegende Arbeit stellt den Abschluß meines Lehramt-Studiums an der Technischen Universität Wien dar. Ich habe einen Großteil meines Wissens und Könnens in diese Arbeit gesteckt. Dennoch wäre die Fertigstellung ohne Mithilfe vieler meiner Mitmenschen und Kollegen nicht möglich gewesen. Ich danke darum recht herzlich meinem Betreuer, Prof. Max Bichler, für die vielen schönen und gelehrsamsten Stunden, die ich im letzten Jahr am Atominstitut und auf Exkursionen mit ihm verbringen durfte. Ebenso danke ich Dr. Johannes Sterba und Dr. Georg Steinhauser für ihre Hilfestellung im Labor sowie die Tipps zur Abfassung der Diplomarbeit.

Weiters danke ich allen Kollegen des Diplomanden-Arbeitszimmers für die gute Zusammenarbeit und entspannte Atmosphäre während des letzten Jahres. Gleiches gilt für die übrigen Angestellten und Mitarbeiter am Atominstitut, sei es in der Werkstatt, beim Strahlenschutz, im Sekretariat oder als Begleitung bei Führungen. Besonderer Dank gebührt Prof. Ewald Balcar und Prof. Gerhard Kahl, die immer wieder Mut und Zuspruch gespendet haben sowie DI Günther Möseneder für die Zuverfügungstellung seines ausgedienten IBM Notebooks.

Gleichfalls danke ich für die Förderung durch den SFB SCIEM 2000 der österreichischen Akademie der Wissenschaften.

Zu guter Letzt sage ich Danke meinen Eltern und Großeltern, meinen Geschwistern sowie der großen Schar von Onkeln und Tanten. Sie haben mir diese Ausbildung ermöglicht, immer wieder geholfen und vieles beigebracht. Beate, meiner Frau, sowie Julius und Leo, meinen Kindern, danke ich für ihre Liebe und Geduld.

Klaus Wartmann

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	11
2. Geologische Grundlagen	12
2.1. Im Anfang...	12
2.2. Schalenbau der Erde	12
2.3. Plattentektonik	15
2.4. Mineralien	16
2.4.1. Einteilung der Silikate	17
2.5. Gesteinstypen	18
2.5.1. Erstarrungsgesteine	18
2.5.2. Umwandlungsgesteine - Metamorphite	20
2.6. Sedimente	20
2.7. Böden	21
2.8. Vulkanologie	24
2.8.1. Freigesetzte Energien	24
2.8.2. Arten von Vulkanen	24
2.8.3. Ausbruchverhalten	25
2.9. Vulkanische Asche - Tephra	27
2.9.1. Chemisch-mineralogische Klassifikation von Tephra	28
3. Umfeld der Bodenproben - Kreta	29
3.1. Vulkane im Mittelmeerraum - Santorini	29
3.2. Santorini	29
3.3. Zeitliche Datierung von Grabungsschichten	31
3.4. Geologische Situation	31
3.5. Zur Geschichte des antiken Kreta	33
3.6. Palaikastro	34
3.7. Die minoische Eruption als Fixpunkt	35
4. Präparativer Teil	37
4.1. Probenaufschluss	38
4.1.1. Methode	38
4.2. Mikroskopie	41
4.2.1. Zusammensetzung der Proben	42

4.2.2.	Untersuchungsreihenfolge	42
4.3.	Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung	47
4.3.1.	Trennmethodik	47
4.3.2.	Theorie	47
4.3.3.	Sinkgeschwindigkeit und Scherbenform	48
4.3.4.	Einfache Sedimentation	50
4.3.5.	Wiederholte Sedimentation	53
4.3.6.	Abtrennung von Bimssteinstücken	54
4.3.7.	Ergebnis der Sedimentation	56
4.4.	Magnet-Trennung	63
4.4.1.	Grundlagen	63
4.4.2.	Versuche	72
5.	Analytischer Teil	88
5.1.	Untersuchung von Stoffen - Analyse	88
5.2.	Aufbau der Atome	89
5.3.	Radioaktivität	89
5.3.1.	Stabilität und Zerfall	89
5.4.	Zerfallsarten	90
5.4.1.	Halbwertszeit	91
5.5.	Neutronenaktivierungsanalyse - (NAA)	92
5.5.1.	Reaktor	93
5.5.2.	Quantifizierung	96
5.5.3.	Weitere Analysenmethoden	99
5.6.	Praktische Durchführung	101
5.6.1.	Abfüllen	101
5.6.2.	Bestrahlung	102
5.6.3.	Messung	104
5.6.4.	Durchgeführte Korrekturen	109
5.7.	Graphische Darstellung	110
5.8.	Ergebnisse und Diskussion	115
5.8.1.	Vergleiche	115
5.8.2.	Resultat	120
A.	Berechnungen & Abbildungen	123

Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau der Erde	14
2.2. Subduktion am Plattenrand	15
2.3. Aufbau der Silikate	17
2.4. Erstarrungsgesteine	19
2.5. Boden und Sedimente	23
2.6. Explosiver Ausbruch	26
2.7. Einteilung der Vulkanite	28
3.1. Griechischer Inselbogen	30
3.2. Santorini	32
3.3. Kreta - Orte, Kultur und Geschichte	36
4.1. Tonflockung	40
4.2. Mikroskopie	45
4.3. Gemengteile	46
4.4. Absetzdauer	49
4.5. Einfache Sedimentation	51
4.6. Sedimentation	55
4.7. Sedimentation - Tephra	57
4.8. Sedimentation - Auswaage	58
4.9. Sedimentation - Auswaage	59
4.10. Sedimentation - Auswaage	60
4.11. Korngrößenfraktionen	61
4.12. Auszählung	62
4.13. Magnettrennung	68
4.14. Magnetaufbau	73
4.15. Gradientenverstärkung	76
4.16. Leiste - Wiederholter Durchlauf (22-1)	77
4.17. Trennung mit Gradientenleiste	79
4.18. Schichtung	80
4.19. Draht-Provisorium	81
4.20. Feldstärke und Gradient	84
4.21. Leiste - Magnetfeld	85
4.22. Drahtpuppe	87

5.1. Zerfallsgesetz	91
5.2. Neutronenaktivierungsanalyse	95
5.3. Aktivierung	97
5.4. Abfüllen der Proben	103
5.5. Probe 1 und 9 gegen BO	111
5.6. Probe 10/1 und 14 gegen BO	112
5.7. Probe 15 und 17 gegen BO	113
5.8. Probe 21 und 22 gegen BO	114
5.9. Präminoische Eruptiva - Unterscheidung	116
5.10. Elementmuster Tephrafreie Proben	117
5.11. Tephra in Iasos	119
5.12. PKV 14 gegen BU	120
A.1. Partikeleinfang	124
A.2. Zeittafel	126
A.3. Abtrennung der Grobfraktion	127
A.4. Elementmuster v. Nisyros u.a.	128

Tabellenverzeichnis

2.1. Zusammensetzung von Kruste und Mantel	13
2.2. Silikate	18
2.3. Eruptionsenergien im Vergleich	24
4.1. Säureunlöslicher Rückstand: Mikroskopischer Befund	43
4.2. Probandaten	44
4.3. Absetzzeiten der Becherglas-Sedimentation	50
4.4. Abfolge - Wiederholte Sedimentation	54
4.5. Mineralienbestand von BO-Bims	64
4.6. Suszeptibilitäten von Bodenmineralien	64
4.7. Leiste - Einfacher Durchlauf	75
4.8. Magnetische Geschwindigkeit	86
5.1. Bestrahlungszeiten	104
5.2. Nuklide	106
5.3. Ergebnisse Pal1	107
5.4. Ergebnisse Pal2	108
5.5. Tephra - Zuordnungsschema	110
5.6. Resultat	121
5.7. Analysierte Fraktionen	122
A.1. Standard - Zertifizierte Konzentrationen	129

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Nachweis und Identifizierung vulkanischer Aschen (sog. Tephra) in Bodenproben eines archäologischen Grabungsprofils in Palaikastro, Kreta (GR). Die zugrundeliegenden Grabungsarbeiten von C. KNAPPETT (Univ. Exeter, UK) im Rahmen des Projekts von H. SACKETT, S. MACGILLIVRAY und J. DRIESSEN dienten der Erforschung der bronzezeitlichen Kultur auf Kreta während des zweiten vorchristlichen Jahrtausends. Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit war auf ein Vorhandensein von Tephra eines bestimmten, datierten Ausbruchereignisses (minoische Eruption, Santorini, ca. 1610 v.Chr.) gerichtet, wodurch eine entsprechende zeitliche Einordnung der betreffenden Grabungsschichten möglich werden würde.

Zur Feststellung eines möglichen Tephragehalts wurden die Bodenproben nach Entfernung des Carbonat- und Tonanteils einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Aufgrund des hohen Fremdmineralanteils erfolgte eine Anreicherung der Tephra mittels fraktionierter Sedimentation und Magnetscheidung, wobei Erfolg bzw. Misserfolg der Arbeitsschritte ebenfalls durch Lichtmikroskopie verfolgt wurden.

Die aufbereiteten, in Suprasil-Quarzampullen abgefüllten Proben wurden in zwei Chargen am TRIGA-Mark-II Reaktor des Atominstututs der österreichischen Universitäten für 34 bzw. 51 Stunden bei einem Neutronenfluss von 10^{13} Neutr./cm²s bestrahlt. In den solcherart aktivierten Tephraproben wurde mittels Gammaspektroskopie die Konzentration von fünfundzwanzig geochemisch relevanten Elementen bestimmt (Neutronenaktivierungsanalyse, NAA). Als Standards dienten SRM 1633b (NIST), GBW 07113-Rhyolith (MC), SO1 (CANMET) sowie BCR No.142 (BCR) und SRM 2702 (NIST).

Mittels der daraus erhaltenen Konzentrationsprofile wurde ein Vergleich mit gut untersuchten Eruptivmaterialien der südlichen Ägäis ermöglicht. Dabei ergab sich, dass die Tephrafraktionen von sieben Bodenproben mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit Auswurfmaterial der minoischen Eruption darstellen. Bei einer weiteren Probe, die Bimsstückchen enthielt, war eine Entscheidung zwischen der minoischen bzw. einer wesentlich älteren Eruption ("unterer Bimsstein", ebenfalls Santorini) nicht zweifelsfrei möglich.

Die Erde, daraus das Brotkorn kommt,
wird in den Tiefen wie mit Feuer zerstört.
Fundort des Saphirs ist ihr Gestein,
und Goldstaub findet sich darin.
Die Weisheit aber, wo ist sie zu finden,
und wo ist der Ort der Einsicht?
Verhüllt ist sie vor aller Lebenden Auge,
verborgen vor den Vögeln des Himmels.

Buch Hiob, 28, Verse 5, 6, 12 und 21

1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, den Verfasser die im Studium erlernten Grundlagen und Methoden der chemischen Analyse (insbesondere der Neutronenaktivierungsanalyse) zur Bestimmung und Zuordnung vulkanischer Ascheproben anwenden zu lassen. Die auf Asche untersuchten Bodenproben stammen aus Grabungsprofilen aus Palaikastro, Kreta und wurden von T.C. Knappett (Univ. Exeter, UK) zur Verfügung gestellt [1]. Unterstützung und Förderung fand die Arbeit durch ein SFB-SCIEM 2000-Stipendium der österreichischen Akademie der Wissenschaften¹. In der vorliegenden Arbeit wurden die fachspezifischen Grundlagen, Arbeitsmethoden sowie die Ergebnisse der praktischen Arbeit dokumentiert.

¹SCIEM 2000: Internationales Forschungsprogramm zur Synchronisation der bronzezeitlichen Kulturen des Mittelmeerraumes.

2. Geologische Grundlagen

Die Untersuchung von Bodenproben auf Glaspartikel vulkanischen Ursprungs stellt eine anspruchsvolle und interessante analytische Arbeit dar, die ein breites Spektrum naturwissenschaftlicher Grundlagen umfasst. Da im Rahmen dieser Arbeit speziell nach SiO_2 -reichen Glaspartikeln vulkanischen Ursprungs gesucht wurde, soll im folgenden Abschnitt zunächst ein Überblick über die Entstehungsgeschichte der Erde sowie die Bildung der wichtigsten Gesteine und Silikatminerale gegeben werden. Nach einem Abschnitt über Gesteinsmetamorphose, Sedimente und Böden wird der geologische Teil mit einer Einführung über Vulkane beendet.

2.1. Im Anfang...

Die Gliederung des Erdkörpers ist mit seiner Entstehungsgeschichte verknüpft. Vor ca. 4,56 Milliarden Jahren¹ bildete sich aus den Überresten einer Supernova-Explosion der solare Urnebel, der die Grundlage zur Bildung von Sonne und Planeten lieferte [4]. Unterschiede in der Dichteverteilung des Urnebels verstärkten die Anziehung der Teilchen aufgrund ihrer Schwerkraft, sodass relativ rasch kompakte Objekte unterschiedlicher Masse entstanden, welche um den gemeinsamen Schwerpunkt, die Sonne, kreisten. Diese frühen Massenansammlungen wurden *Planetesimale* genannt, aus ihnen gingen die Planeten hervor². Beim Zusammenballen der Planetesimale wurde potentielle Energie in kinetische Energie (Wärme) umgewandelt, welche mit der Wärme aus radioaktivem Zerfall zur teilweisen Aufschmelzung beitrug. In der Folge fand bei den inneren³ Planeten eine Trennung in einen metallischen Kern und einen silikatreichen Mantel statt (siehe Abb.2.1-A).

2.2. Schalenbau der Erde

Aufgrund des Ausbreitungsverhaltens von Erdbebenwellen sowie durch geophysikalische Parameter wie Erdmasse und Schwerebeschleunigung wurde auf das Vorhandensein eines dichten, flüssigen Erdkerns geschlossen (Abb.2.1-C). Um den Kern herum liegen oberer und unterer Mantel. Letzterer bildet die Unterlage der

¹Zur Zeit älteste Datierung: *Allende-Meteorit*, nach HALLIDAY (2001) in [2], p.219; Alter von Erde und Mond: 4,53 Milliarden Jahre. Aus [3], p.1671

²Eine einführende Beschreibung mit Beleuchtung der physikalischen Hintergründe findet sich z.B. in [5], p.400ff.

³*Innere Planeten*: Merkur, Venus, Erde und Mars. Nach [5], p.267

Element [%]	Granit (Kontinentale Kruste)	Basalt (Ozeanische Kruste)	Peridotit (Mantelgestein)
SiO ₂	68	49	44
Al ₂ O ₃	15	16	2
FeO	2,6	8,6	7,5
Fe ₂ O ₃	1,3	1,33	0,75
MgO	1,8	9,8	42
CaO	3,8	11	1,9
Na ₂ O	3,0	2,4	0,3
K ₂ O	3,0	0,08	0,06
TiO ₂	0,45	1,2	0,13
MnO	0,08	0,17	0,13
P ₂ O ₅	0,11	0,09	0,03
ρ [g/cm ³]	2,7	2,8	3,3

Tabelle 2.1.: **Kruste und Mantel:** Zusammensetzung von typischen Gesteinen von Kruste und Mantel. Konzentrationen aus [7], p.118. Dichteangaben nach W.S. BROECKER, *Labor Erde*, Springer, Berlin 1995; Aus [5], p.409

Erdkruste, die wiederum aus einzelnen Platten aufgebaut ist. Die Energiequelle zur Aufrechterhaltung des Wärmeflusses liegt zum einen in Form radioaktiver Nuklide wie ⁴⁰K, ²³²Th und ²³⁸U im Erdmantel vor. Weiters bilden chemische Reaktionen und Phasenübergänge an der Kern-Mantelgrenze eine zusätzliche Wärmequelle [6]. Von dort gelangt Wärmeenergie durch Konvektion und Leitung an die Oberfläche der Erde. Sowohl Mantel als auch Kruste bestehen aus Silikaten von Aluminium, Magnesium und Eisen sowie einigen anderen Elementen (Tab.2.1).

Kruste Die Kontinente bestehen vorwiegend aus aluminiumhaltigen Silikaten⁴, während die Kruste der Ozeanböden durch spezifisch schwerere magnesium- bzw. eisenhaltige Silikate⁵ gebildet werden. Aufgrund der geringeren Dichte vermögen Teile der kontinentalen Kruste über geologisch lange Zeiträume lange an der Oberfläche zu bleiben, was durch Funde von sehr alten Gesteinsformationen⁶ belegt werden konnte.

Mantel Der Erdmantel weist eine Zusammensetzung auf, die etwa der des Gesteins *Peridotit* entspricht (Tab.2.1). Aufgrund des hohen Drucks liegt das Mate-

⁴*felsic rocks*, Gesteine die reich an Feldspat und Quarz sind: z.B. Granit

⁵*mafic rocks* [8], Mafische Gesteine: z.B. Gabbro, Basalt; reich an dunklen, Magnesium und Eisen enthaltenden Mineralien

⁶z.B. *Acasta-Gneise* (Kanada), aus [9] und [10], p.337

2. Geologische Grundlagen

A

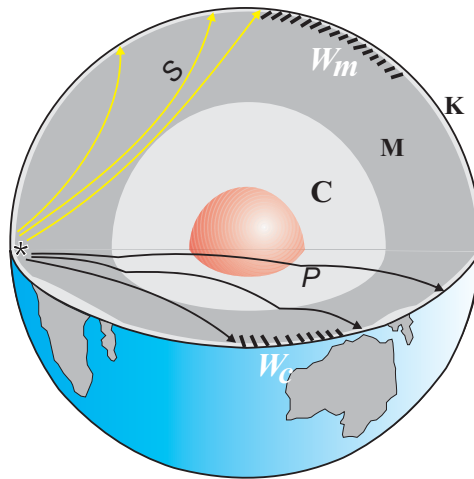


Im Anfang....

Querschnitt durch ein Stück des BREITHORN-Meteoriten (Fundort: Kansas, USA). In die helle Metall-Matrix aus Eisen-Nickel-Legierung sind grüne Olivin-Kristalle eingebettet. Beide Komponenten dürften ursprünglich im flüssigen Zustand vorgelegen sein. Stein-Eisen-Meteorite entstammen wahrscheinlich der Kern-Mantel-Grenze eines Asteroiden-Mutterkörpers, der eine vergleichbare Gliederung wie die heutigen inneren Planeten aufwies.

Foto: Frank Bartschat, Institut für Planetologie, Univ. Münster (D), 2007

B



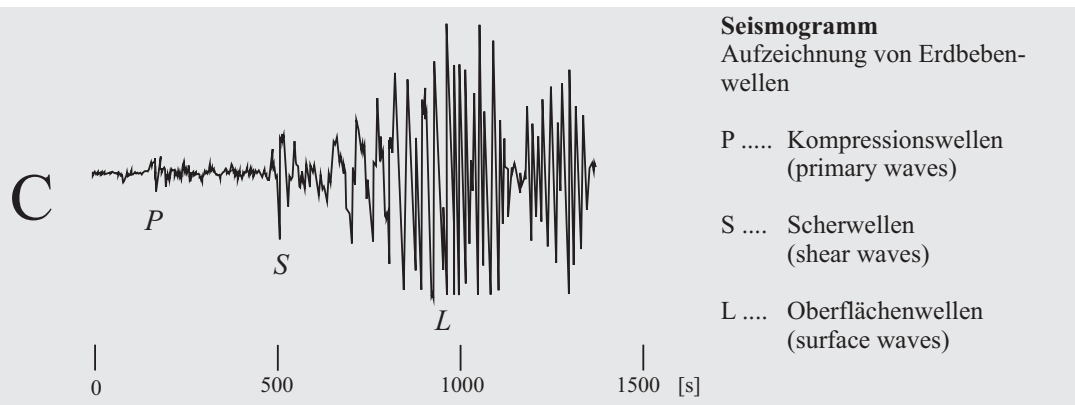
Aufbau der Erde

K Kruste 20 -60 km

M Mantel
oberer M.: 60 - 400 km
Übergangszone: 400 - 680 km
unterer Mantel.: 680 - 2900 km

C Kern (Fe, Ni)
äußerer K.: 2900 - 5080 km
innerer K.: 5080 - 6370 km

W Wellenschatten von Kern (c) bzw. Mantel (m).
In diesem Bereich sind keine seismischen Wellen registrierbar



Seismogramm

Aufzeichnung von Erdbebenwellen

P Kompressionswellen (primary waves)

S Scherwellen (shear waves)

L Oberflächenwellen (surface waves)

Abbildung 2.1.: **Aufbau der Erde:** A - Stein-Eisen Meteorit, Foto: [11], p.65; Text: [12], p.443f; B - Aufbau des Erdkörpers, nach [13], p.116 und [5], p.276; C - Ausbreitung von Erdbebenwellen, nach [14], p.110

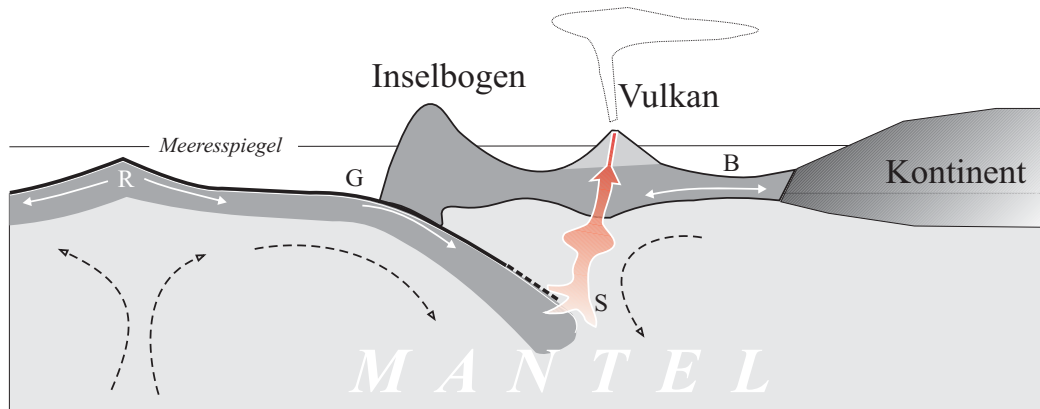


Abbildung 2.2.: **Subduktion** : Am mittelozeanischen Rücken (*R*) neugebildete Ozeankruste wird an der Plattengrenze (*G*) subduziert. Durch Aufwölbung der aufliegenden Platte entsteht ein Inselbogen (*island arc*). Das abtauchende Material schmilzt (*S*) und speist die Vulkane hinter dem Inselbogen (*back arc volcanism*). Ausdehnung im Bereich *B* kann zur Entstehung eines Randmeerbeckens führen (*back arc extension*). Nach M.HIGGINS, [15], p.4

rial im Mantel in fester, aber zähplastischer Form vor. Durch Dichteunterschiede verursachte Konvektionsströme des Mantels stellen den Motor der Plattentektonik dar. Die Schmelzpunkterhöhung durch den Druck der auflastenden Gesteinsschichten verhindert ein Schmelzen des Gesteins trotz der erhöhten Temperatur und garantiert die Stabilität des Mantelmaterials⁷.

Kern Der Erdkern besteht vermutlich aus Eisen, Nickel sowie einigen Prozent Sauerstoff, Schwefel und Silizium⁸. Konvektionsströme im äußeren Kern dürften eine Ursache für das Magnetfeld der Erde sein. Da der äußere Erdkern für seismische Wellen, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung schwingen (S-Wellen), undurchlässig ist, dürfte er im flüssigen Zustand vorliegen (Abb.2.1-B). Der innere Teil des Kerns ist aufgrund des hohen Drucks wieder fest.

2.3. Plattentektonik

Die Erdkruste, die auch Lithosphäre genannt wird, bildet kein einheitliches Ganzes, sondern zerfällt in mehrere Krustenteile, die sogenannten Platten. Die einzelnen Plattenteile liegen aufgrund ihrer geringeren Dichte (Tab.2.1) über dem dichteren Mantelmaterial und bilden die Basis der Kontinente und Ozeanböden. An

⁷[14], p.182

⁸Siehe [14], p.159

2. Geologische Grundlagen

Stellen wo Mantelmaterial emporsteigt wird laufend neues Krustenmaterial gebildet (Spreizungszone). Die Platten werden an diesen Stellen langsam auseinander gezogen, man spricht von divergenten Plattengrenzen. Da die Erdoberfläche begrenzt ist, muss an anderen Stellen Krustenmaterial in den Mantel abtauchen, was an den konvergenten Plattengrenzen geschieht. Dieser Vorgang wird als *Subduktion* bezeichnet (Abb.2.2). Entlang der Subduktionszonen treten oft tiefe Gräben (engl.*trenches*) auf. Das subduzierte Plattenende bewirkt zudem eine Hebung des aufliegenden Plattenrandes, die zur Bildung von Inselbögen parallel zum Graben führen können. Beispiele dafür sind die Inselketten von Japan und der Südägäis. Das abtauchende Plattenstück ist aufgrund von Verformung und Kompression lokal stark gespannt. Bei plötzlicher Entspannung werden oft starke Erdbeben ausgelöst wie sie für Subduktionszonen⁹ typisch sind.

2.4. Mineralien

Bei der Untersuchung der Gesteine erkennt man bald, dass diese aus einem oder mehreren einheitlichen Körpern, den sogenannten Mineralien bestehen. Unter einem *Mineral* versteht man einen homogenen, meist festen, kristallinen und anorganischen Grundbaustein natürlicher Materie.

Kristalline Minerale Minerale kommen zumeist in kristalliner Form vor. Kristalle bilden sich vor allem dann, wenn Schmelzen oder Lösungen langsam abkühlen. Die Teilchen lagern sich je nach Bindungsvermögen und Teilchengröße in regelmäßiger Form zusammen. Die Abfolge von Atomen und Molekülen erfolgt dabei gesetzmäßig und in periodischer Art und Weise. Die kleinste wiederkehrende Einheit wird als Elementarzelle bezeichnet. Ihre Anordnung in den drei Raumrichtungen, das Kristallgitter, bildet den von ebenen Flächen begrenzten makroskopischen Kristallkörper.

Da die Bindungskräfte nach den drei Raumrichtungen meist unterschiedlich groß sind, weisen Kristalle entlang dieser Achsen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. Diese Eigenschaft wird als Anisotropie¹⁰ bezeichnet. Mineralogisch wichtige anisotrope Eigenschaften sind Spaltbarkeit und Lichtbrechung. Am Beispiel des Minerals Pyroxen zeigt sich deutlich, wie die Ausbildung von Rissen den richtungsabhängigen Bindungskräften folgt (Abb.2.3). Die optische Anisotropie zeigt sich in der unterschiedlichen Ausbreitung von polarisiertem Licht (p.41).

Amorphe Minerale Beim raschen Abkühlen der Gesteinsschmelze bleibt den Teilchen keine Zeit zur Ausbildung exakt gerichteter Verbindungen, die Anordnung erfolgt regellos und zufällig. Im Gegensatz zu den regelmäßigen Formen der Kristalle zeigen sie keine Eigengestalt, sie sind amorph und in ihren physikalischen

⁹z.B. Ägäis, Westküste Nord- und Südamerikas, Indonesien, Japan. Nach [2], p.21

¹⁰anisotrop (griech. Herkunft) bedeutet wörtlich *ungleichmäßig*

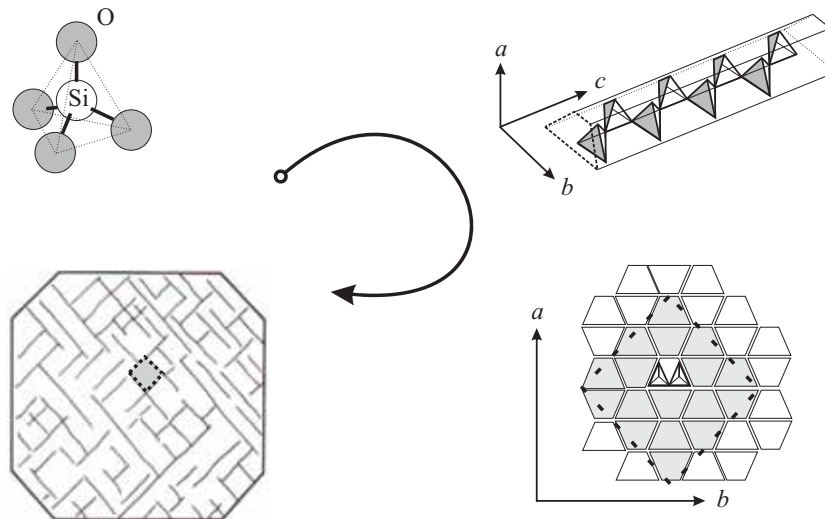


Abbildung 2.3.: **Struktur und Aussehen:** Beziehung zwischen Anordnung der Silikatketten und der Spaltbarkeit des Minerals Pyroxen (Kettensilikat). Die Spalttrisse breiten sich bevorzugt parallel zur c-Achse (Kettenachse) aus. Nach [16], p.118

Eigenschaften nicht richtungsgebunden (isotrop). Zu den amorphen Mineralien zählt die Gruppe der Opale sowie manche Phosphate¹¹. Vulkanische Auswurfprodukte wie Bimsstein und Obsidian stellen Gesteine mit stark amorphem Gefüge dar, welche aus bis zu 100 % Glas bestehen¹².

2.4.1. Einteilung der Silikate

Silizium und Sauerstoff bilden, vor einigen anderen Elementen, den Hauptbestandteil von Erdkruste und Mantel (Tab.2.1). Die daraus gebildeten Minerale werden als Silikate bezeichnet. Die zugrunde liegende Baueinheit ist das Silikat-Ion, SiO_4^{4-} , welches die Struktur eines Tetraeders aufweist (Abb.2.3). Durch unterschiedliche Anordnung und Verknüpfung von SiO_4^{4-} -Tetraedern entstehen unterschiedliche Typen von Silikatmineralien. Sie repräsentieren in zerkleinerter bzw. verwitterter Form die Grundbestandteile von Gesteinen und Sedimenten. Die häufigsten Silikatmineralien sind in Tab.2.2 angeführt.

¹¹Opal stellt eine wasserhaltige Form von Siliziumdioxid dar ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Vorkommen als Auscheidung heißer Quellen (Kieselsinter) und als Skelettbestandteil von Radiolarien [16], p.63 und [17], p.105

¹²[16], p.3

2. Geologische Grundlagen

Gruppe	Vertreter	Merkmale
Inselsilikate	Olivin	gelb, grün, körnig, kurze Säulen
Kettensilikate (Einfachketten)	Pyroxen	kurz, braun Spaltrisse ca. 90°
Kettensilikate (Doppelketten)	Hornblende, Amphibol	länger, z.t. strahlig dunkel, Spaltrisse ca. 120°
Schichtsilikate	Glimmer	dunkel(Biotit), hell (Muskovit) blättrig, leicht spaltbar
Gerüstsilikate	Alkali-Feldspat, Plagioklas	hell, gut spaltbar

Tabelle 2.2.: Überblick über die Silikate [16]

2.5. Gesteinstypen

2.5.1. Erstarrungsgesteine

Die angeführten Silikatarten liegen in vielen Gesteinen oft zugleich vor, wobei jedoch oft eine Type überwiegt. Dieser Sachverhalt kann durch die Entstehung (*Genese*) der Gesteine aus einer silikatreichen Schmelze erklärt werden. Für Gemische von Reinstoffen, wie es Schmelzen von Mineralien darstellen, existiert für jedes Temperaturintervall ein stabiles Mineral, welches im Gleichgewicht mit der Restschmelze steht. Im Laufe der Abkühlung kristallisieren höherschmelzende Minerale zuerst aus, sodass, neben einigen Oxiden¹³ eine Ausscheidungsfolge unterschiedlicher Silikatminerale durchlaufen wird. So bilden sich bei Abkühlung einer Schmelze basaltischer Zusammensetzung zuerst Olivin und Pyroxen gefolgt von Amphibol und Biotit. Die wasser- und gashaltige Restschmelze erstarrt bei niedrigeren Temperaturen, aus ihr scheiden sich Quarz und Glimmer ab¹⁴.

Die erwähnte Reihenfolge spiegelt sich auch in der vertikalen Schichtung des Magmakörpers wieder, da die zuerst ausgeschiedenen an Silizium ärmeren Minerale eine höhere Dichte aufweisen als jene, die am Schluß erstarren (Tab.2.1).

Plutonite Je nachdem ob die Gesteinsschmelze langsam im Erdinneren oder - relativ schnell - an der Oberfläche erstarrt, entstehen unterschiedliche Arten von Gesteinen. Sie unterscheiden sich bei gleicher chemischer Zusammensetzung sowohl im Verhältnis der einzelnen Mineralien zueinander, als auch im Form und äußerer Beschaffenheit. Tiefengesteine (*Plutonite*) liegen in kristallisierter Form vor, wobei die einzelnen Mineralphasen¹⁵ aufgrund der langsamen Abkühlung relativ große Kristalle bilden können [12]. Helle Plutonite wie Granit zeigen oft

¹³z.B. Magnesium-Chromspinell (MgCr_2O_4)

¹⁴Die Ausscheidungsreihenfolge wird auch als BOWEN'sches Reaktionsreihe bezeichnet. Nach [18], p.116

¹⁵Phasen: Durch chemische oder physikalische Unterschiede definierte Bestandteile eines Systems, z.B. Schaum = Luft + Flüssigkeit



Abbildung 2.4.: **Erstarrungsgesteine:** *Links* - Granit (Weinsberg, NÖ): große Feldspatkristalle (F) neben Quarz und Biotit (Handstück Dr. Godfrid Wessely, Wien 2007). *Rechts* - Bimsstein (Lipari, Italien), aus [19], p.120

große Kristalle von Feldspat, Quarz und Glimmer (Abb.2.4). Dunkle, mafische Tiefengesteine weisen dagegen hohe Anteile an Olivin, Pyroxen und Hornblende (Amphibol) auf. Zu ihnen zählen Gabbro sowie Peridotit¹⁶.

Vulkanite Ergußgesteine oder Vulkanite sind an der Erdoberfläche erstarrte Gesteine magmatischen Ursprungs. Aufgrund der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit liegt ein Teil als Glas bzw. feinkristallin vor. In die glasartige Grundmasse sind oft Kristalle von hoch schmelzenden Mineralien wie Feldspat oder Pyroxen eingebettet.

Bimsstein entsteht durch Aufschäumung von stark gashaltigem, siliziumreichem Magma im Zuge von Vulkanausbrüchen (p.29) und besteht neben einem geringen Anteil an Kristallen größtenteils aus Glas. Er stellt ein leichtes Gestein mit ausgeprägter Porosität (Abb.2.4) dar, daß auf Wasser schwimmt und Verwendung als Leichtbaustoff findet¹⁷.

Basalt bedeckt als weitverbreiteter, siliziumarmer Vulkanit große Flächen u.a. in Island¹⁸ und Indien¹⁹, sowie praktisch den gesamten Ozeanboden.

¹⁶Peridotit, ein Hauptbestandteil des oberen Erdmantels, wird aufgrund des hohen Magnesium- und Eisengehalts zu den sog. *ultramafischen* Gesteinen gerechnet. Aus [16], p.171.

¹⁷[12], p.150

¹⁸Siehe [17]

¹⁹sog. *Deccan Trapps*: ca. 1Mio. km² Ausdehnung. Nach [10], p.292

2.5.2. Umwandlungsgesteine - Metamorphite

Die zweite Gruppe von Gesteinen bilden die metamorphen Gesteine, zu denen z.B. Gneis und Marmor zählen. Als *Metamorphose* wird die teilweise oder vollständige Umwandlung des Mineralbestandes bezeichnet²⁰, wobei je nach Druck und Temperaturverlauf verschiedene Metamorphosegrade unterschieden werden. Zudem erscheinen manche Gemengteile wie z.B. Feldspat-Kristalle in eine Vorzugsrichtung gestreckt (*Einregelung*). Die Wärmezufuhr kann durch Abtauchen in tiefere geologische Schichten oder durch Kontakt mit aufsteigendem Magma erfolgen. Im ersten Fall erfolgt die Wärmezufuhr über ein großes Volumen, wodurch große Mengen an Gestein metamorphisiert werden können (*Regionalmetamorphose*). Die Aufheizung durch aufsteigendes Magma (sog. *Intrusiva*) wirkt nur auf die unmittelbare im direktem Kontakt stehende Umgebung verändernd ein (*Kontaktmetamorphose*).

Gneise Als Gneis wird ein feldspathältiges, metamorphes Gestein bezeichnet, dass meist körnig kristallin vorliegt²¹. Je nach Herkunft unterscheidet man zwischen Ortho- und Paragneisen. Letztere sind aus silkatreichen Sedimenten entstanden, wogegen Orthogneise direkt aus Graniten hervorgegangen sind.

Schiefer Geschieftes Gestein entsteht durch anhaltende Scherbeanspruchung von erhitztem Gestein oder kompaktem Sediment, welches vermehrt plattige Minerale wie Glimmer enthält. Durch die Einregelung dieser Gemengteile erhalten Schiefer die plattenartige, leicht spaltbare Struktur. Je nach Ausgangsmaterial unterscheidet man zwischen Glimmerschiefer, Tonschiefer usw²².

metamorpher Kalkstein Kalkstein (Calciumcarbonat) entstand aus den Hartteilen von Meereslebewesen wie Muscheln und Schnecken [17]. Durch Druck- und Temperaturerhöhung wurde dieser zu kristallinem Kalkstein (Marmor) umgewandelt [12].

2.6. Sedimente

Als Sedimente werden alle abgelagerten mineralischen Stoffe bezeichnet. Transport und Ablagerung sedimentärer Partikel werden durch deren Sinkgeschwindigkeit beeinflusst, welche wiederum von der Korngröße abhängt (p.49). Nach der Herkunft unterscheidet man zwischen terrigenen, organogenen und chemischen Sedimenten. Durch Verfestigung bei niedrigen Drucken und Temperaturen entstanden über geologische Zeiträume die sedimentären Gesteine, ein Vorgang, der

²⁰[16], Kap.C - Die Gesteinsmetamorphose, p.316 ff.

²¹Siehe MATTHES, [16], p.330.

²²[17],p.72.

als *Diagenese* bezeichnet wird²³.

Terrigene Sedimente entstanden durch Verwitterung von Gesteinen, wobei die Art der Verwitterung in mechanische und chemische Arten zu unterteilen ist. Terrigene Sedimente enthalten meist große Anteile Quarz, da dieser der Verwitterung am stärksten widersteht. Durch Verfestigung entstanden daraus Sandstein sowie Silt- und Tonsteine. Durch Metamorphose wird Sandstein zu Quarzit, Tonstein zu *Phyllit* umgewandelt²⁴.

Organogene Sedimente entstanden durch Wiederausfällung gelöster Stoffe aus Wasser. Algen lagern in ihren Zellwänden ebenfalls Kalk ab. Nach dem Absterben der Algen wird der zurückbleibende Kalk allmählich verfestigt und bildet Kalkbänke und Riffe im Meer. Durch Diagenese entstanden aus den Sedimenten Kalk- und Kieselgesteine²⁵ bzw. die metamorphen Produkte Marmor und Quarz.

Als *chemische* Sedimente können die Salzlagerstätten bezeichnet werden, die durch Einengung und Verdunstung abgeschnittener Meeresarme entstanden sind. Die Lagerstätten sind dabei nach zunehmender Löslichkeit geschichtet: Zuerst kommen Kalk, Dolomit sowie Gips und Anhydrit. Diesen folgen Steinsalz, Kali- und Magnesiumsalze. Oft ist die Eindunstung nicht vollständig, sodass nur teilweise Abscheidung von Kalk und Gips eintritt.

Der Transport von Lockerprodukten kann durch Wind, Wasser und Eis erfolgen. Nach Ablagerung der Sedimente können sich durch Besiedelung Böden entwickeln, bei weiterer Überdeckung kann Verfestigung zu Sedimentgesteinen eintreten. Die Charakterisierung von Sedimenten erfolgt durch Angabe der vorherrschenden Mineralarten sowie der Korngrößenverteilung. Demnach unterscheidet man zwischen Ton, Schluff, Sand, Kies und Schotter [16], welche meist gemeinsam vorkommen (Abb.2.5-B).

Vulkanische Asche (Tephra), die aus der Luft abgelagert wurde, kann durch Regen und Wind lokal aufgeschwemmt und wieder abgelagert werden. Tephra verhält sich damit wie ein Sediment. Anhäufungen sind beispielsweise in Geländesenken, entlang von Flussläufen sowie in marinen Sedimentschichten anzutreffen (p.27).

2.7. Böden

Für die Untersuchung von Bodenproben und Sedimenten erscheint es sinnvoll, kurz die wichtigsten Begriffe zu erklären, die mit diesen Gebieten verknüpft sind.

Boden Böden bilden die belebte Schicht über einer Gesteinsunterlage, aus welcher sie durch Verwitterung hervorgegangen sind. Ihr mineralogischer Aufbau ist eng mit dem Untergrundgestein sowie dem Pflanzenbewuchs der oberen Boden-

²³[16], p.291

²⁴[12], p.332 u. 336

²⁵Kieselgesteine entstehen aus sedimentierten Skeletteilen von Radiolarien, welche zum Großteil aus SiO₂ bestehen.

2. Geologische Grundlagen

decke verknüpft. Nach der vorherrschenden Korngröße (Abb.2.5-B) der enthaltenen Mineralien werden Ton-, Schluff- und Sandböden unterschieden [13].

Bodentypen Als Resultat der unterschiedlichen Ausgangsgesteine und Klimata können verschiedene Bodentypen unterschieden werden. Die Unterteilung erfolgt anhand der unterschiedlichen Verwitterungsschichten (*Horizonte*) unter Beachtung des Muttergesteins (Abb.2.5-A).

Die trockenen Böden der südlichen Ägäis, die größtenteils aus kalk- und mergelführendem Untergrund hervorgehen, liegen oft in einer rötlichen²⁶, stark eisenreichen Form vor, die nur geringe Fruchtbarkeit aufweist. Sie zeigen meist nur geringen Humusgehalt und geringe Tiefenprofilierung. Auf feuchtem Untergrund entwickelte sich hingegen *Rendzina*, eine humusreichere Bodenart. Letztere ist vor allem auf mergeligen Sedimenten des Neogens anzutreffen [15].

Humus Für die Bodenfruchtbarkeit ist ein gewisser Anteil an hochmolekularen, organischen Verbindungen wichtig. Sie bestehen aus ab- und umgebauten organischen Verbindungen, die hohe Aufnahmefähigkeit für Wasser und Ionen zeigen. In Verbindung mit Ton, der aus silikatreichen Gesteinen durch Verwitterung²⁷ entsteht, ergeben sich sog. Ton-Humus Komplexe. Als organische Verbindungsklasse ist Humus anfällig für mikrobiologischen Abbau, insbesondere im trocknen Mittelmeerklima.

Die zur Bodenuntersuchung notwendige Zerstörung des organischen Anteils durch rasche und vollständige Oxidation der Huminstoffe wird durch ihre komplexe Struktur erschwert, sodass sehr aggressive Oxidationsmittel²⁸ eingesetzt werden müssen, wodurch vulkanische Glaspartikel ausgelaugt bzw. chemisch verändert werden können [21]. Aufgrund des geringen Humusgehalts der vorliegenden Proben, wurde ein Oxidationsschritt mit verdünntem Wasserstoffperoxid als ausreichend erachtet (p.40).

²⁶sog. *Terra rossa* [13]

²⁷So wird häufig vorkommender Kalifeldspat durch Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) in das Tonmineral Kaolinit (Schicht-Silikat) umgewandelt. Nach [10], p.30ff

²⁸z.B. Natriumperoxodisulfat-Lsg ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) bei 90°C oder Natriumhypochlorit (NaClO) bei 25°C und pH10. Siehe [20]

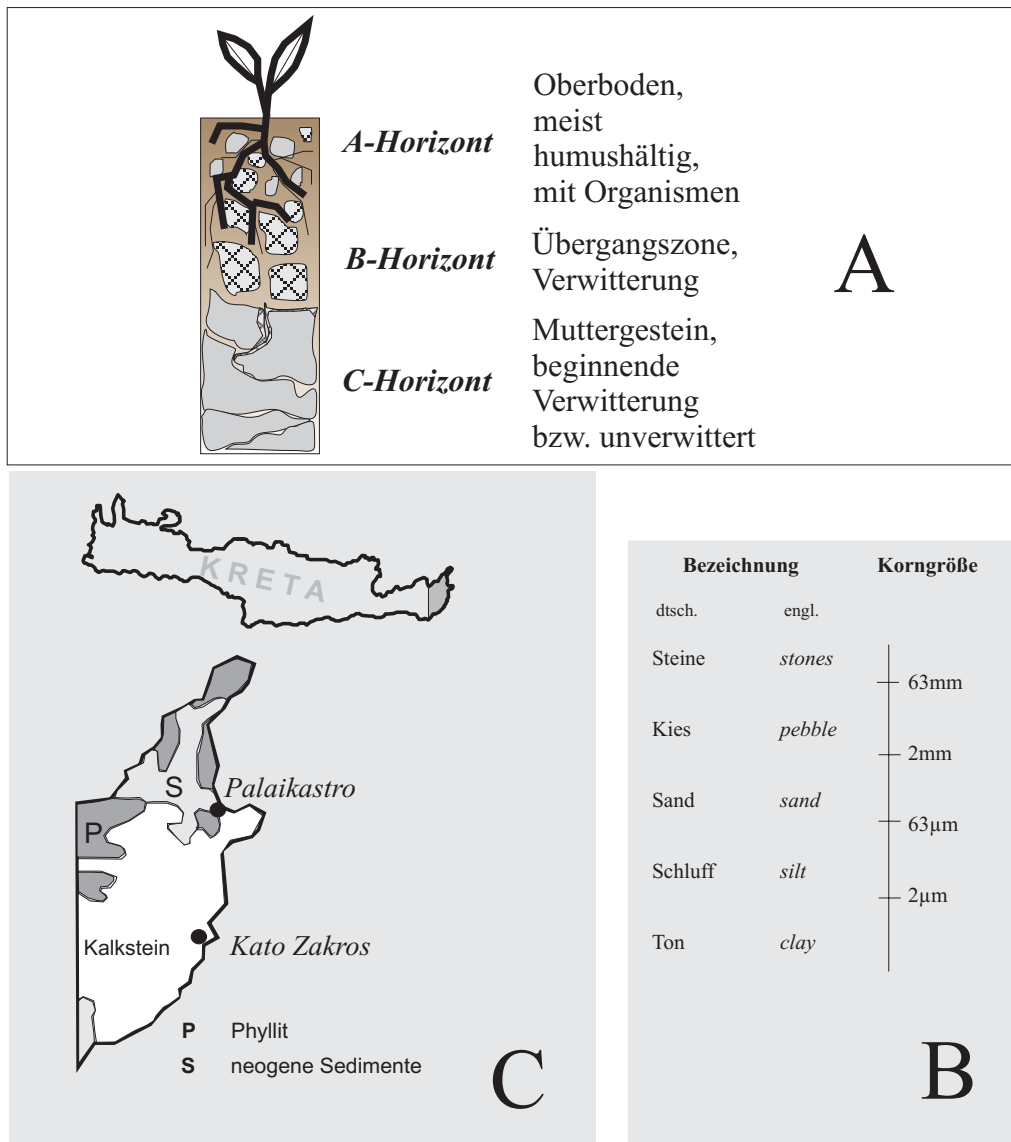


Abbildung 2.5.: **Böden & Sedimente:** *A* - Abfolge der Bodenhorizonte [13]; *B* - Einteilung der Sedimente nach DIN-4022, aus [16], p.287; *C* - Bodenuntergrund in Nordostkreta, nach [15], p.198, [22], p.53

2.8. Vulkanologie

2.8.1. Freigesetzte Energien

Vulkane stellen eines der spektakulärsten Naturschauspiele auf der Erde dar. Die Mächtigkeit der Ausbrüche ist mit dem geologischen Aufbau der Erdkörpers verbunden, in welchem die Ursprünge und Antriebskräfte vulkanischer Aktivitäten verborgen liegen. Die bei vulkanischen Ereignissen freigesetzten Energiemengen liegen weit über den je von Menschenhand freigesetzten (Tab.2.3).

Ereignis	Energie [J]	Ausgeworfenes Material [kg]	Auswurfvolumen ‡ [km ³]
Tambora (1815)	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{14}$	80
Krakatau (1883)	$3 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{13}$	12
Mt.St.Helens (1980)	$1 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	0,5
Atombombe 1Mt TNT	$4,2 \cdot 10^{15}$ †		

Tabelle 2.3.: **Vulkanausbrüche:** Größenordnung von freigesetzter Wärmeenergie und Eruptionsvolumen. ‡: Auswurfvolumen für Gesteinsdichte von 2500 kg/m³ berechnet, Eruptivmassen aus [7], p.265. †: aus [23], p.11

2.8.2. Arten von Vulkanen

Mit Subduktion und Konvektion von Mantelgestein sind zwei wesentliche Ursachen vulkanischer Tätigkeiten gegeben. Das Ausbruchverhalten von Vulkanen wird wesentlich durch das von ihnen geförderte Magma und dessen unmittelbare Umgebung gekennzeichnet [7].

Vulkane an Spreizungszonen Der Ausfluss basaltischen Materials an ozeanischen oder kontinentalen Spreizungszonen²⁹ geht meist relativ ruhig vor sich (p.15). Das aufsteigende, basaltische Magma kann aufgrund höherer Temperatur und geringerer Viskosität besser entgasen, wodurch hohe Gasdrucke selten sind.

Hotspot-Vulkane Der Aufstieg von heißem Mantelmaterial³⁰ kann lokal zum Aufschmelzen von Krustenmaterial führen (p.15). Die darüber gelegenen Vulkane

²⁹Kontinentale Spreizungszonen (engl. *rift zones*) finden sich in Ostafrika (ostafrikanisches Grabensystem). Der Mittelatlantische Rücken bildet eine ozeanische Spreizungszone mit aktivem Vulkanismus (Island).

³⁰Tiefreichende, heiße Mantelbereiche werden oft als *Mantleplumes* bzw. *Manteldiapire* bezeichnet.

werden als Hotspot-Vulkane bezeichnet, da der Ausbruchsort oft weit weg von anderen aktiven Zonen der Erdkruste entfernt liegt. Bewegt sich der zugehörige Plattenteil über die ortsfeste Wärmequelle hinweg, so entsteht eine Folge von Vulkanbergen. Der Ursprung der Inselkette von Hawaii geht auf diesen Mechanismus zurück.

Subduktionsvulkane Durch Subduktion wird Krustenmaterial in die Tiefe befördert (Abb.2.2, p.15). Infolge des Temperaturanstieges erfolgt Abspaltung von eingelagertem Kristallwasser³¹. Dieses kann zu einer Absenkung der Schmelztemperatur von bis zu mehreren hundert Grad³² führen. Erweichtes Gestein tendiert aufgrund der geringeren Dichte aufzusteigen, wobei eine Mischung mit dem Gestein überlagernden Platte möglich ist. Durch Druckentlastung an Spalten und Schwachstellen der Kruste tritt Verflüssigung ein, sodass Magma an die Oberfläche gelangen kann³³. Aufgrund des Gasgehalts und der vergleichsweise hohen Viskosität des silikatreichen Magmas zeigen Subduktionsvulkane ein meist unruhiges und stockendes Ausbruchsverhalten.

2.8.3. Ausbruchsverhalten

Subduktionsvulkane weisen oft lang anhaltende Ruhezeiten auf, in denen keine oder nur geringe vulkanische Aktivität zu verzeichnen ist. Kommt aufsteigendes Magma mit Grundwasser oder Seewasser in Kontakt, so werden schlagartig große Mengen Wasser verdampft, wodurch die Heftigkeit des Ausbruchs um ein mehrfaches gesteigert wird (Abb.2.6). Die durch Wasserdampf und freigesetzte Gase aufgeschäumte Lava wird aus dem Vulkanschlot mit großer Gewalt ausgestoßen, wobei das um den Schlot abgelagerte Auswurfmaterial (Abb.3.2-B) den bekannten Vulkankegel erzeugt.

Die markante Säule des fein zerteilten Auswurfsmaterials kann aufgrund des thermischen Auftriebs Höhen von 10 bis 20 Kilometern erreichen (p.27). Ist die freigesetzte Wärmemenge zur Stabilisierung der Aschensäule zu gering, so sackt diese oft schlagartig zusammen und läuft die Hänge des Vulkans als sog. *pyroklastischer Strom*³⁴ hinab. Die sich schnell ausbreitenden, sehr heißen Gas- und Staubmassen erzeugen weitreichende Ablagerungen vulkanischer Asche. Sie überwinden dabei sowohl kleinere Berge als auch Täler und Wasserflächen.

Im Verlauf der Eruption kann es zum Zusammenbruch des zentralen Vulkangebäudes über der entleerten Magmakammer kommen, die entstehende Senke wird als *Caldera* bezeichnet. Bei Inselvulkanen kann die Caldera-Bildung mit der Auslösung eines Tsunamis³⁵ verbunden sein.

³¹Kristallwasser: Im Kristallgitter eingebaute Wassermoleküle (H₂O)

³²Allgemein bewirkt ein Zusatz an niedrig schmelzender Komponente eine Absenkung des Schmelzpunkts von Stoffgemischen (Gesetz v. Raoult), [24], p.336

³³Schmelz- und Siedepunkt nehmen i.a. mit steigendem Druck zu. ([24], p.333; [7], p.119)

³⁴Gemische aus glühender Asche, Gas und Gestein werden als *Pyroklastika* bezeichnet.

³⁵Tsunami (jap.). Weitreichende Tiefwasserwellen mit sehr großer Ausbreitungsgeschwindigkeit

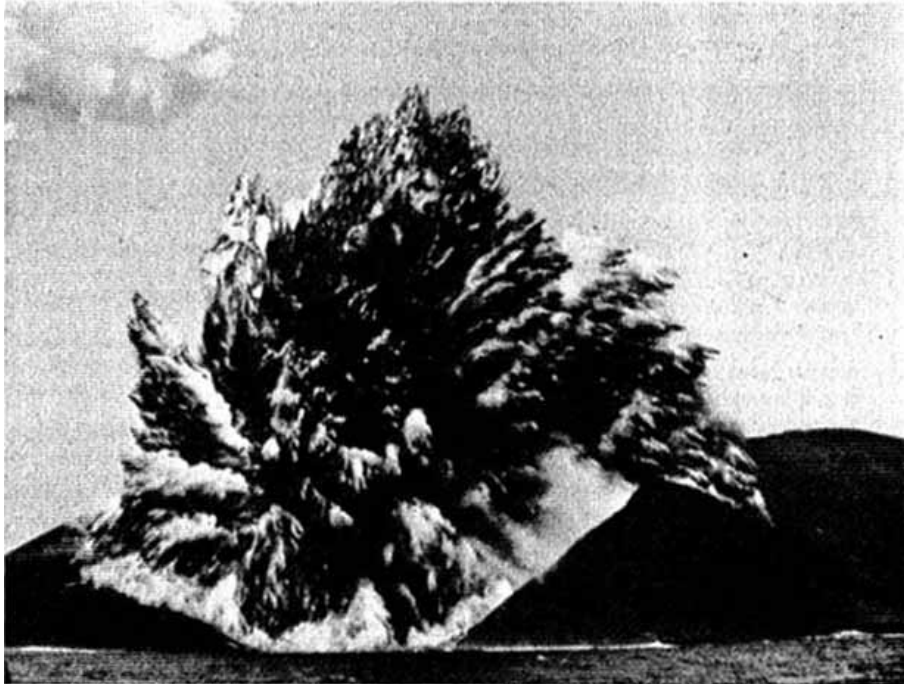


Abbildung 2.6.: **Explosiver Ausbruch:** Kommt aufsteigendes Magma mit Grund- oder Seewasser in Kontakt, so sind heftige, aschereiche Ausbrüche die Folge. Vulkaninsel Surtsey, Island, 1964. Aus [25], p.251. Foto: S.Einarsson

2.9. Vulkanische Asche - Tephra

Eigenschaften Die Größenverteilung vulkanischer Auswurfprodukte (*pyroclastic ejecta*) reicht von metergroßen Blöcken über fußballgroße Lavafetzen bis hinab zu Partikeln im Submillimeterbereich. Die Gesamtheit von lockeren, unverfestigten Auswurfprodukten wird nach THORARINSSON³⁶ im Begriff *Tephra*³⁷ zusammengefaßt [25]. Im engeren Sinn werden lockere, nicht zusammenhängende Tephrapartikel mit Durchmessern kleiner als zwei Millimetern als *Asche* bezeichnet ([25], p.128).

Asche unterscheidet sich in chemischer Zusammensetzung sowohl von Ausbruch zu Ausbruch als auch von Vulkan zu Vulkan [28], [29], [30]. Dadurch ist eine Zuordnung zu einem bestimmten Ausbruchereignis in vielen Fällen möglich.

Verbreitung Partikel im Millimeter-Bereich, die als *Asche* bezeichnet werden, werden durch die heißen Gase bis zu zwanzig Kilometer hoch in die Atmosphäre befördert, wo sie durch Höhenwinde weitertransportiert werden und schließlich absinken. Auf diese Art können vulkanische Aschen über große Flächen verteilt werden. Je nach Stärke des Ausbruchs werden dabei hundert bis hunderttausend Quadratkilometer³⁸, von Asche bedeckt. Aufgrund der höheren Dichte und Korngröße sinken Aschepartikel mit höherem Anteil an kristallinen Mineralien schneller zu Boden als glasreiche Fraktionen ([25], p.142), so dass letztere in größeren Entfernungen vom Ausbruchsort überwiegen. Die Sortierung nach Mineralphasen ist bei der Analyse von Tephra zu berücksichtigen, da Kristall- und Glasfraktion chemisch unterschiedlich sind und sich besonders in ihrem Anteil an Spurenelementen unterscheiden [31], [32].

Die Verbreitung durch Höhenwinde bewirkt eine Klassierung der Aschepartikel nach ihrer Größe. Der Absinkvorgang kann in vereinfachter mathematischer Form als Absinken runder Partikel in einem Medium bestimmter Viskosität dargestellt werden. Sofern man die Reibungskraft als lineare Funktion der Sinkgeschwindigkeit ansetzt, ergeben sich Fallzeiten, die sich nach STOKES indirekt proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers verhalten (p.47). Aufgrund der geringeren Sinkgeschwindigkeit können kleine Partikel durch Luftströmungen wesentlich weiter verfrachtet werden als große [33], [34].

(ca. 720 km/h bei 4 km Wassertiefe). Sie können durch plötzliche Änderungen der Wassertiefe infolge von Seebeben, vulkanischer Eruptionen oder Unterwasser-Hangrutschungen ausgelöst werden ([2], p.158f). Beim Auflaufen an die Küste ergibt sich ein sehr schneller und starker Anstieg des Wasserspiegels. z.B. Papua Neu Guinea (1998): 12 m Anstieg an der Küste. Nach SYNOLAKIS (2002) in [26]

³⁶S. Thorarinsson (Island) datierte 1939 als Erster Grabungsschichten durch Untersuchung von Tephraablagerungen und begründete damit die *Tephrochronologie*. Aus [27], p.10

³⁷altgriechisch: τέφρα: Asche

³⁸Der Aschetepich der *Krakatau*-Eruption (1883) bedeckte etwa 800 000 km² [23]

2. Geologische Grundlagen

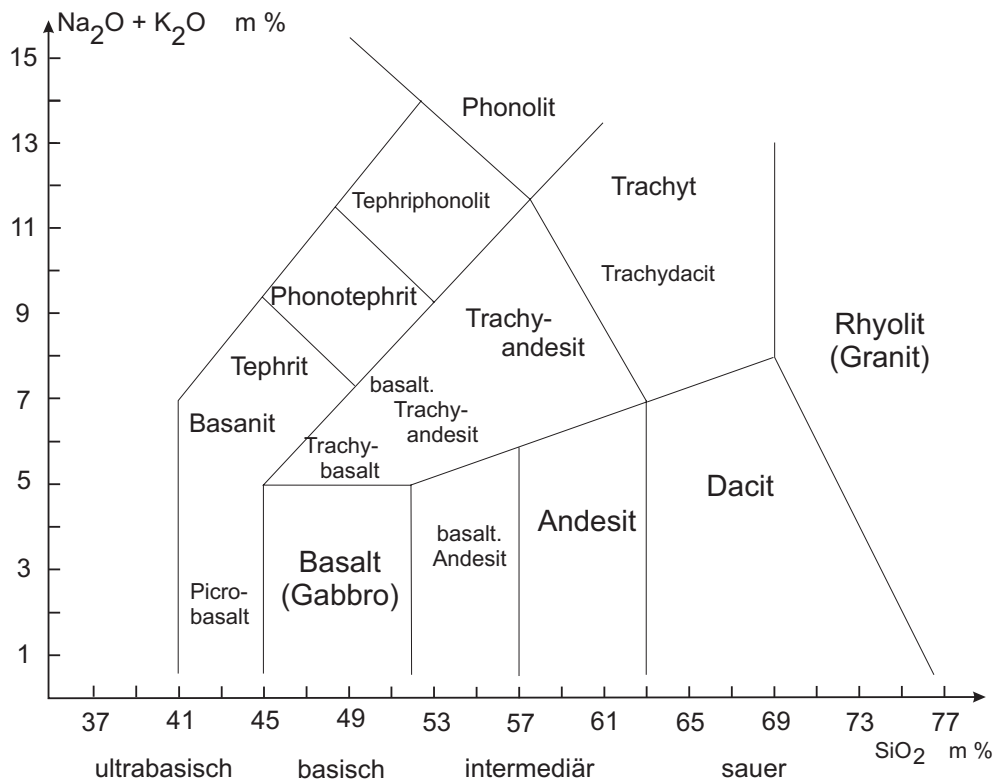


Abbildung 2.7.: **Vulkanite**: Zuordnung von Vulkaniten nach dem Gehalt an Alkalioxyd und SiO_2 . Chemisch äquivalente Plutonite in Klammer. Nach LE BAS, aus [35].

2.9.1. Chemisch-mineralogische Klassifikation von Tephra

Die Zuordnung von Ergußgesteinen und Auswurfprodukten erfolgt heute nach LE MAITRE durch Angabe des Gesamt-Alkalioxyd und Siliziumdioxid Gehalts (Abb.2.7). Die Unterschiede in der Zusammensetzung vulkanischer Eruptivgesteine sind eng mit ihrer Entstehungsgeschichte verbunden. So fördern Hotspot- und Rift-Vulkane meist basaltische Magmen, während sich Vulkanite, die im Kollisionsbereich von Kontinentalplatten (wie im Mittelmeerraum) auftreten, oft durch hohe Quarz und Feldspatgehalte auszeichnen. Letztere ergeben ein helles Gestein, das als *Rhyolith* bezeichnet wird. Als Zwischenstufe in Ausprägung der Ergussgesteine (Vulkanite) seien die Vulkanketten der Anden in Südamerika zu nennen. Wird basaltreiche ozeanische Kruste subduziert, so entstehen nach Durchwandern der kontinentalen Lithosphäre, sog. intermediäre Magmen. Das zugehörige häufigste Ergussgestein wird nach dem Entstehungsort als *Andesit* bezeichnet³⁹.

³⁹[7], p.119 ff.

3. Umfeld der Bodenproben - Kreta

3.1. Vulkane im Mittelmeerraum - Santorini

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bodenproben stammen von der Insel Kreta, die sich im südlichen ägäischen Meer befindet. Sie bildet mit Karpathos und Rhodos den griechischen Inselbogen. Nördlich von Kreta bilden die Inseln Santorini, Milos, Kos, Giali und Nisyros eine Inselkette vulkanischen Ursprungs, den sog. *South Aegean volcanic island arc* (Abb.3.1-A). Eruptionen dieser Vulkane führten immer wieder zu Ablagerungen von vulkanischer Asche im Umfeld der Inseln.

3.2. Santorini

Die Eruption auf Santorini um 1610 stellte einen der größten Vulkanausbrüche der letzten dreitausend Jahre dar, die Stärke des Ausbruchs lag zwischen der von Krakatau (1883) und Tambora (Tab.2.3). Da er zur Blütezeit der minoischen Kultur auf Kreta stattfand, wird dieser Ausbruch auch als die *minoische* Eruption bezeichnet (p.35). Ausgeworfene Asche und Bimsstein waren meist rhyolitischer bis rhyodacitischer Natur, was zu markanten hellen Ablagerungen von Bimsstein führte. Die einzelnen Lagen erreichen auf Thera, der Hauptinsel von Santorini, Mächtigkeiten von bis zu 45 Metern (Abb.3.2). Der heutige, ringförmige Aufbau der Insel entstand in den letzten zweihunderttausend Jahren durch wiederholten Wechsel¹ von Ascheauswurf und Caldera-Bildung (p.25).

Die Menge an ausgeworfenem Material wird auf mindestens 30 km³ geschätzt², wobei neuere Forschungen von etwas größeren Mengen ausgehen³. Die Auffälligkeit der hellen Ablagerungen führte zum Nachweis von Tephraschichten in Sedimentbohrkernen des gesamten östlichen Mittelmeerraums [34], ihre Verbreitung erstreckt sich bis in das Gebiet der heutigen Türkei⁴ (Abb.3.1-B).

¹Siehe [38], p.31f.

²Nach [36], p.53

³ca. 41 km³, Siehe [39]

⁴[29]

3. Umfeld der Bodenproben - Kreta

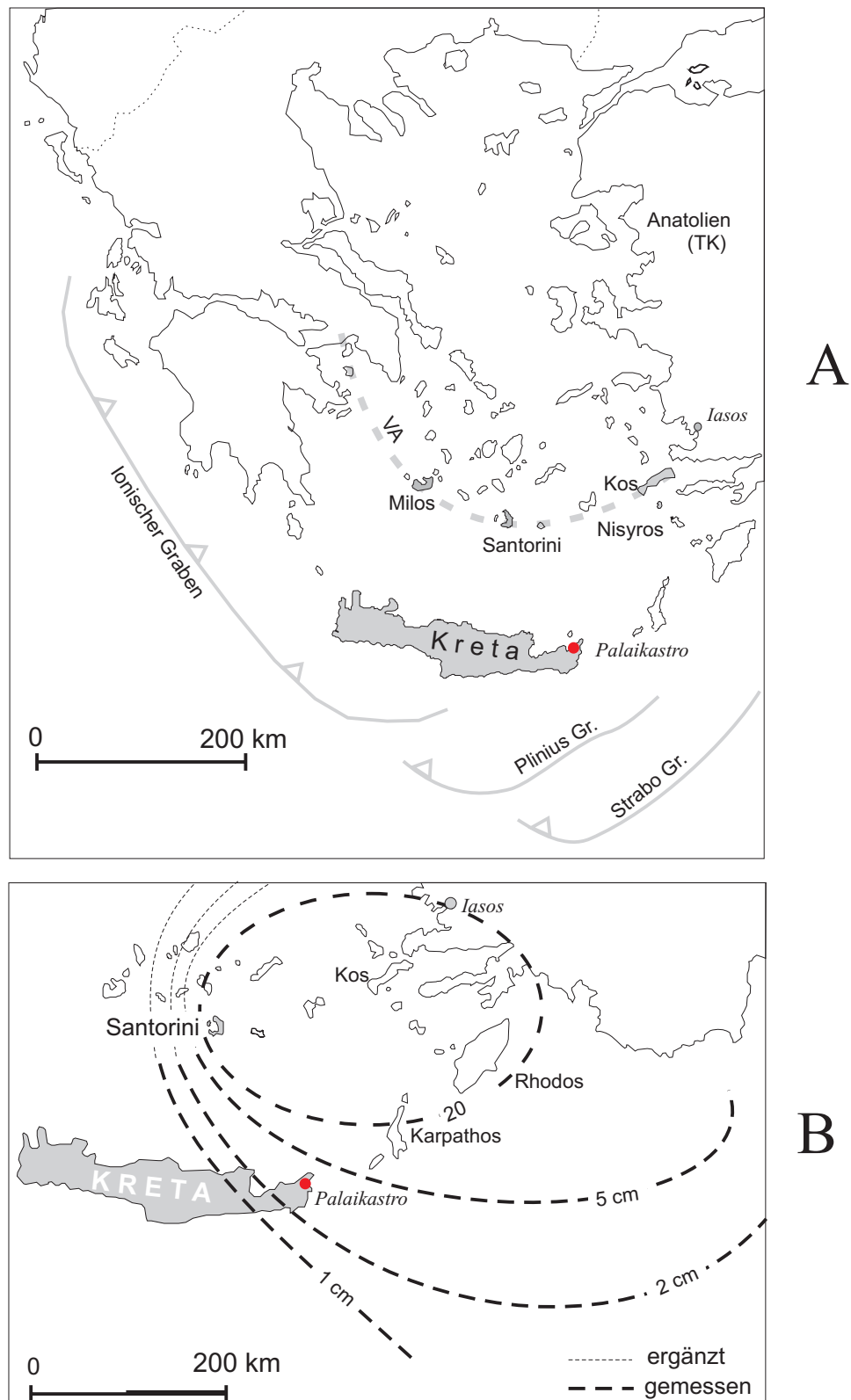


Abbildung 3.1.: **Griechischer Inselbogen:** A - Kreta und die Inseln der Ägäis: VA - South aegean volcanic island arc, aus [36], p.6; B - Ausbreitung der Asche der minoischen Eruption, Bestimmung über Sedimentbohrkerne. Nach WATKINS in [34] sowie nach MCCOY, HEIKEN, EASTWOOD und MOMIGLIANO in [37]

3.3. Zeitliche Datierung von Grabungsschichten

Zur zeitlichen Einordnung (Datierung) von archeologischen Funden kommen methodisch unterschiedliche Verfahren zur Anwendung.

Schichtabfolge Diese Methode nützt die Tatsache aus, dass Überreste älterer Bauten und Siedlungen immer unter Schichten jüngeren Datums anzutreffen sind. Die Unterscheidung erfolgt oft durch Fundstücke wie Gebrauchs- und Kultgegenstände aus Keramik (Abb.3.3). Diese haben im Lauf der Zeit fast immer eine Änderung von Formgebung und Entwicklung durchgemacht, wodurch eine Einordnung und Unterscheidung getroffen werden kann. Weiters dienen auch Brandrückstände (Holzkohle) und Überschwemmungsrückstände zur Unterscheidung einzelner Horizonte.

Zeitliche Fixpunkte Die absolute zeitliche Abfolge wird durch Schichten mit eindeutig bekanntem Alter ermöglicht (sog. stratigraphische Marker⁵). Im Mittelmeerraum stellt die Asche der minoischen Eruption einen solchen Marker dar (p.27). Als problematisch erwies sich dabei die Tatsache, dass zur minoischen Eruption keine eindeutigen Vermerke in historischen Quellen vorhanden sind. Erst vor kurzer Zeit wurden auf Santorini Holzreste (Olivenbaumzweige) gefunden, die von der Asche der minoischen Eruption eingeschlossen wurden (W. FRIEDRICH (2006)). Die C-14 Bestimmung⁶ ergab für die Eruption einen Wert um 1610 [40].

Historische Aufzeichnungen Eine weitere wichtige Methode stellen schriftlich erhaltenene oder überlieferte Aufzeichnungen von Beamten und Priestern einer Herrschaftsdynastie dar. Darin wurden bedeutende Ereignisse wie Thronfolge, Hochfeste, Sterbedatum etc. festgehalten. Gemeinsam mit den archeologischen Fundstücken kann daraus eine zeitliche Abfolge bis in geschichtlich als sicher bekannte Zeitabschnitte (z.B. Neues Reich in Ägypten) erstellt werden (p.126).

3.4. Geologische Situation

Kreta bildet mit Karpathos und Rhodos den griechischen Inselbogen, der die Ägais zum Süden hin abschließt. Die Inseln entstanden im Miozän (vor ca.20 Ma) durch Aufwölbung des Meeresbodens, welcher durch die Subduktion der nordwärts drängenden Afrikanischen Platte angehoben wurde⁷. Das ursprünglich vorhandene flache Meeresbecken war aus der Tethys⁸ hervorgegangen, welche zum Osten hin offen war, sich aber langsam schloss und so das Mittelmeer bildete.

⁵[10], p.297

⁶1627-1600 v.Chr.(2 σ , 95% Konfidenzintervall). Nach [40]

⁷[15], p.22

⁸Ein Meeresarm zur Zeit des Perms (vor ca. 200 Ma), der die Kontinente Eurasia und Gondwana trennte. Nach [42], p.22.

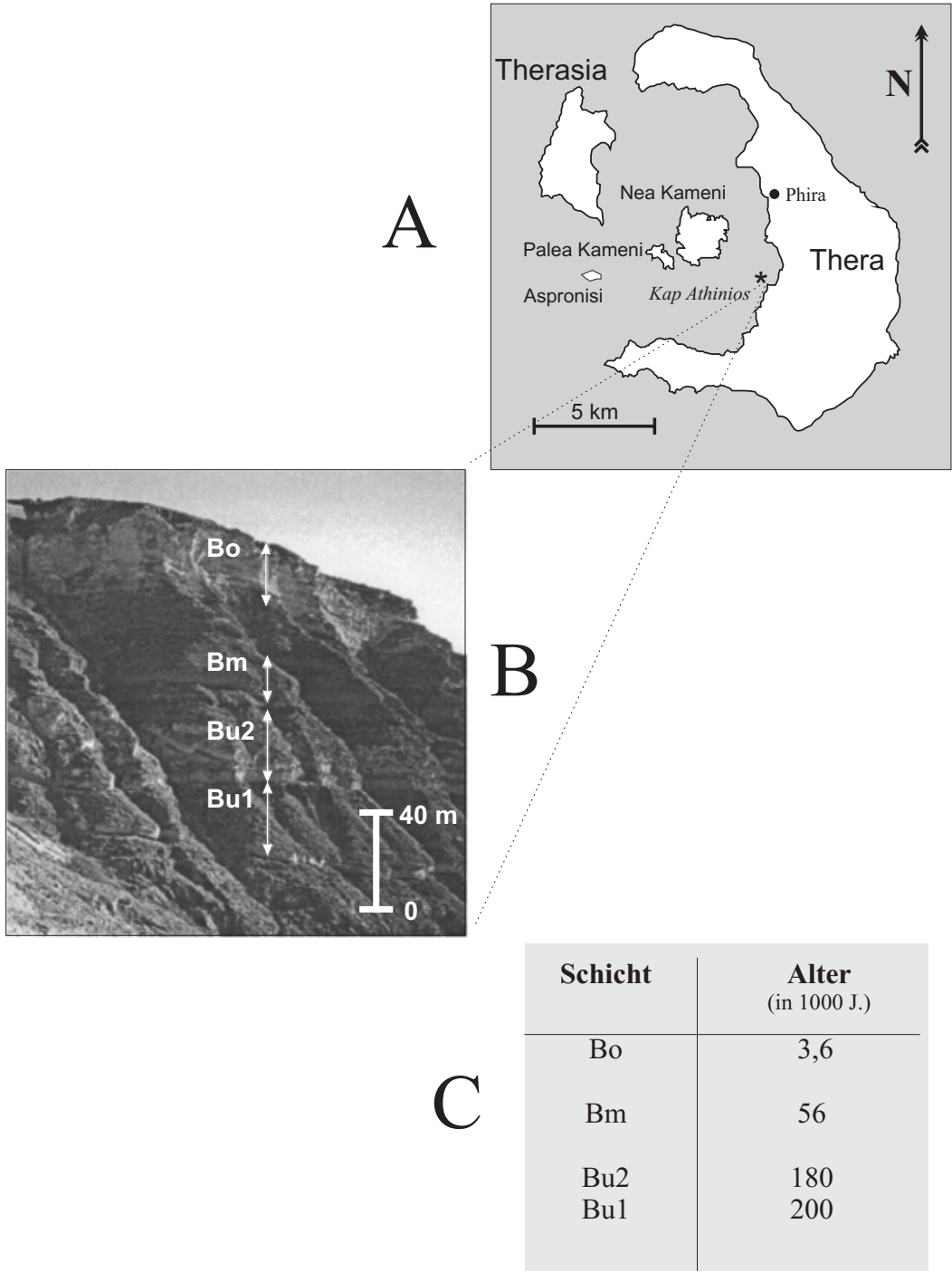


Abbildung 3.2.: **Santorini:** *A* - Umriss von Santorini, nach [38], p.39; *B* - Schichtabfolge der Bimssteinlagen, Kap Athinios. Foto: Aus [41]; *C* - Alter einiger großer Eruptionen, aus [38], p.31

Im flachen Meer entstanden im Lauf der Kreidezeit mächtige Kalkablagerungen, durch Erosion wurden große Mengen an Sedimenten eingetragen. Durch Auffaltung und Stauchung der abgelagerten Schichten im Zuge der alpinen Gebirgsbildungsphase entstanden daraus Schichten von Kalkstein und metamorphen Gesteinen wie Marmor, Gneis sowie Phyllit und Quarzit (p.20). Weiters finden sich vereinzelt Bruchstücke des einstigen Ozeanbodens, die als sog. Ophiolite vorliegen (p.115). Auch einige Gipsvorkommen (p.20) im Westen und Südosten von Kreta sind bekannt⁹.

In der Ägais wurden während der letzten Eiszeit¹⁰ aufgrund des feuchtkühlen Klimas große Mengen an Gestein erodiert und in die tiefergelegenen und küstennahen Lagen transportiert. In darauf folgenden Warmzeit wurden in vielen Tälern und Senken alluviale¹¹ Sedimente abgelagert, die in der Literatur oft als "older-" bzw. "younger fill" bezeichnet werden¹². Neben dem Temperaturanstieg hat wahrscheinlich auch die intensive Abholzung der einst reichen Waldbestände die Erosion verstärkt¹³.

Da die genauen geologischen Gegebenheiten vor Ort nicht bekannt waren, wurde mit dem Vorhandensein aller in Kap. 3.4 angeführten Gesteinstypen sowie ihrer Erosionsprodukte (Calcit, Quarz, Feldspat, Glimmer, Tonminerale) gerechnet.

3.5. Zur Geschichte des antiken Kreta

Als südlichste der griechischen Inseln lag Kreta sehr nahe den Zentren der ersten größeren menschlichen Siedlungsformen des Nahen Ostens und Nordafrikas [15]. Die ersten Siedler um 6000 v.Chr. waren Bauern und Viehzüchter, die vermutlich aus dem Raum der heutigen westlichen Türkei stammten. Sie bauten stabile Häuser und fertigten Werkzeuge sowie Waffen aus Stein.

Seit Beginn der Bronzezeit um 3000 v.Chr. wurde auch Töpferei betrieben - ein Handwerk, das bestimmend für die Wirtschaft des antiken Kretas werden sollte. Töpferware¹⁴ aus Kreta fand sich auf vielen Inseln im ägäischen Raum, wobei Dekoration und Gestaltung oft kopiert wurden¹⁵. Nach A. EVANS wird die wirtschaftlich prosperierende bronzezeitliche Gesellschaft als minoische Zivilisation bezeichnet¹⁶.

Ab ca. 2000 Chr. fanden Herrschaft und Religionsausübung in weitläufigen

⁹Gipsvorkommen im ägäischen Raum dürften auf eine teilweise Austrocknung des Mittelmeeres vor ca. 10 Ma zurückzuführen sein; Nach [38], p.27.

¹⁰vor ca.130000 - 20000a, [10], p.350

¹¹Alluvium (lat.): Durch Flüsse abgelagertes Material

¹²Nach [15], p.24f. und [43], p.726

¹³[15], p.196

¹⁴Als typisch minoisches Exportprodukt fand sich u.a. ein zweiteiliges Kochset, bestehend aus dreibeinigem Topf und konischem Becher in antiken Stätten auf Kythera, Rhodos, Thera, Milos und Kea ([44],p.135)

¹⁵Nach [45], p.130f in [46], p.109f.

¹⁶[15], p.196

3. Umfeld der Bodenproben - Kreta

Palastanlagen statt. Reste dieser Anlagen finden sich in Knossos [15], Phaistos, Mallia und Kato Zakro [47]. Die Palastbezirke umfassten Repräsentationsräume, Kultstätten, Magazine, Werkstätten und Wohnräume [48]. Die ökonomisch wichtigen Palastanlagen wurden zur historischen Einordnung herangezogen (Abb.3.3-C), sodass man heute u.a. von älterer, jüngerer und einer Nach-Palast-Zeit spricht¹⁷. Handelsbeziehungen Kretas mit Ägypten und den südöstlichen Nachbarn konnten durch Funde kretischer Fresken und Schmuckgegenstände in den entsprechenden Ländern belegt werden. Durch diese Funde wurde die Verknüpfung der ägyptischen Chronologie mit der Datierung durch Keramik-Stile möglich.

Viele Gebäude der älteren Palast-Zeit wurden durch ein starkes Erdbeben um 1700 v.Chr. zum Einsturz gebracht, eine weitere Häufung von Zerstörungen durch Feuer markiert das Ende der jüngeren Palastzeit um 1450 v.Chr.. Letztere dürfte auf kriegerische Auseinandersetzungen [1] mit Eindringlingen von Mykene zurückzuführen sein, welche die minoische Herrschaft beendeten und alle Paläste bis auf jenen von Knossos zerstörten [15].

Unter mykenischer Herrschaft existierte die minoische Gesellschaft auf niedrigerem Niveau weiter, gefolgt von einem "dunklen" [15] Zeitalter zur Zeit der Seevölkerwanderung. Ab 500 v.Chr. nahm der römische Einfluss auf Kreta zu, die Insel wurde zu einem wichtigen Getreideanbaugebiet für das sich entwickelnde römische Reich.

3.6. Palaikastro

Eine der größten minoischen Städte der jüngeren Palast-Periode stellt Palaikastro im äußersten Nordosten von Kreta dar (Abb.3.3-A). Die Ausgrabungen wurden 1902 durch die British School at Athens begonnen. Sie werden zur Zeit (2007) unter der Leitung von H. SACKETT, S. MACGILLIVRAY¹⁸ und J. DRIESSEN¹⁹ fortgesetzt. Seither wurde eine über mehrere hundert Jahre reichende Abfolge von Aufbau, Zerstörung und Wiederaufbau freigelegt und dokumentiert. Das von C. Knappett und T. Cunningham in Ref. [1] beschriebene Gebäude Nr.6 bestand hingegen nur eine kurze Zeit zu Beginn der jüngeren Palast-Periode. Zur Zeit der minoischen Eruption war es schon zerstört. Einige der Gebäudeteile sollen laut C. Knappett mit Asche jener Eruption bedeckt sein.

Die Stadt war aufgrund ihrer geographischen Lage höchstwahrscheinlich dem Aschefall der minoischen Eruption ausgesetzt. Ob Stadt und Hafen durch bei der Eruption ausgelösten Tsunamis in Mitleidenschaft gezogen wurden, ließ sich bis vor kurzem nicht eindeutig beweisen²⁰. Die jüngsten archeologischen Untersuchungen von stark durchmischten, unsortierten Bodenschichten des Strandabschnitts

¹⁷Siehe [49], [15] und [47]

¹⁸Beide: British School at Athens, Griechenland

¹⁹Universite Catholique de Louvain, Belgien

²⁰Siehe WILSON (1985) in [47], p.100 sowie [50], p.84

vor Palaikastro deuten auf den Auflauf eines Tsunamis²¹ hin.

3.7. Die minoische Eruption als Fixpunkt

Sowohl Kreta als auch die übrigen griechischen Inseln wurden wiederholt von Erdbeben erschüttert, was auf die hohe tektonische Aktivität entlang der Subduktionszone zurückzuführen ist. Der Vulkanausbruch von Santorini um 1610 v.Chr. äußerte sich an der Nordostküste Kretas durch Aschefall²² und lokale Überflutungen (s.o.). Die Auswirkungen der Eruption führten mit wahrscheinlich nicht zum unmittelbaren Untergang der minoischen Zivilisation, was jedoch eine Beeinträchtigung von Schifffahrt (Häfen) und Landwirtschaft (Aschefall) nicht ausschließt. Die weitreichenden Zerstörungen der Palastanlagen entstanden zu einem eindeutig späteren Zeitpunkt und waren nicht die Folge des Ausbruchs, wie ursprünglich von MARINATOS²³ angenommen.

Der Zeitdifferenz zwischen den Zerstörungen auf Santorini und Kreta ergab sich durch Vergleich der Dekorationsmuster keramischer Fundstücke (p.31). Die kretische Keramik zeigte dabei eine eindeutig spätere (jüngere) Entwicklungsstufe als jene auf Santorini (Abb.3.3-B). So waren fein gezeichnete marine²⁴ Muster und Verzierungen der kretischen Vasen typisch für den jüngeren, spätminoischen Stil LM IB, während die jüngsten auf Santorini gefundenen Stücke nur der Stufe LM IA entsprachen.

Der Vergleich der C-14 Datierung der minoischen Eruption [40] mit den etablierten archäologischen Datierungsmethoden (p.31) sowie der ägyptischen Chronologie ergab eine auffällige Diskrepanz von etwa hundert Jahren zwischen physikalischer und archäologisch-historischer Methode, um deren Klärung seit einigen Jahren gerungen wird²⁵.

²¹Rekonstruierter Anstieg des Wasserspiegels an der Küste: 9m. Überflutungstrecke landeinwärts: mind. 300 m. Aus: [26]

²²[51], [52], [43]

²³S. MARINATOS (1939): The Volcanic Destruction of Minoan Crete, *Antiquity*, 13, 425-439, in: [47], p.96

²⁴Manche Autoren vermuten einen Zusammenhang der marinen Muster mit dem, vom Einsturz der Magmakammer aufgewühlten Meer [47]

²⁵Siehe z.B. [46], [40] und [53]

3. Umfeld der Bodenproben - Kreta

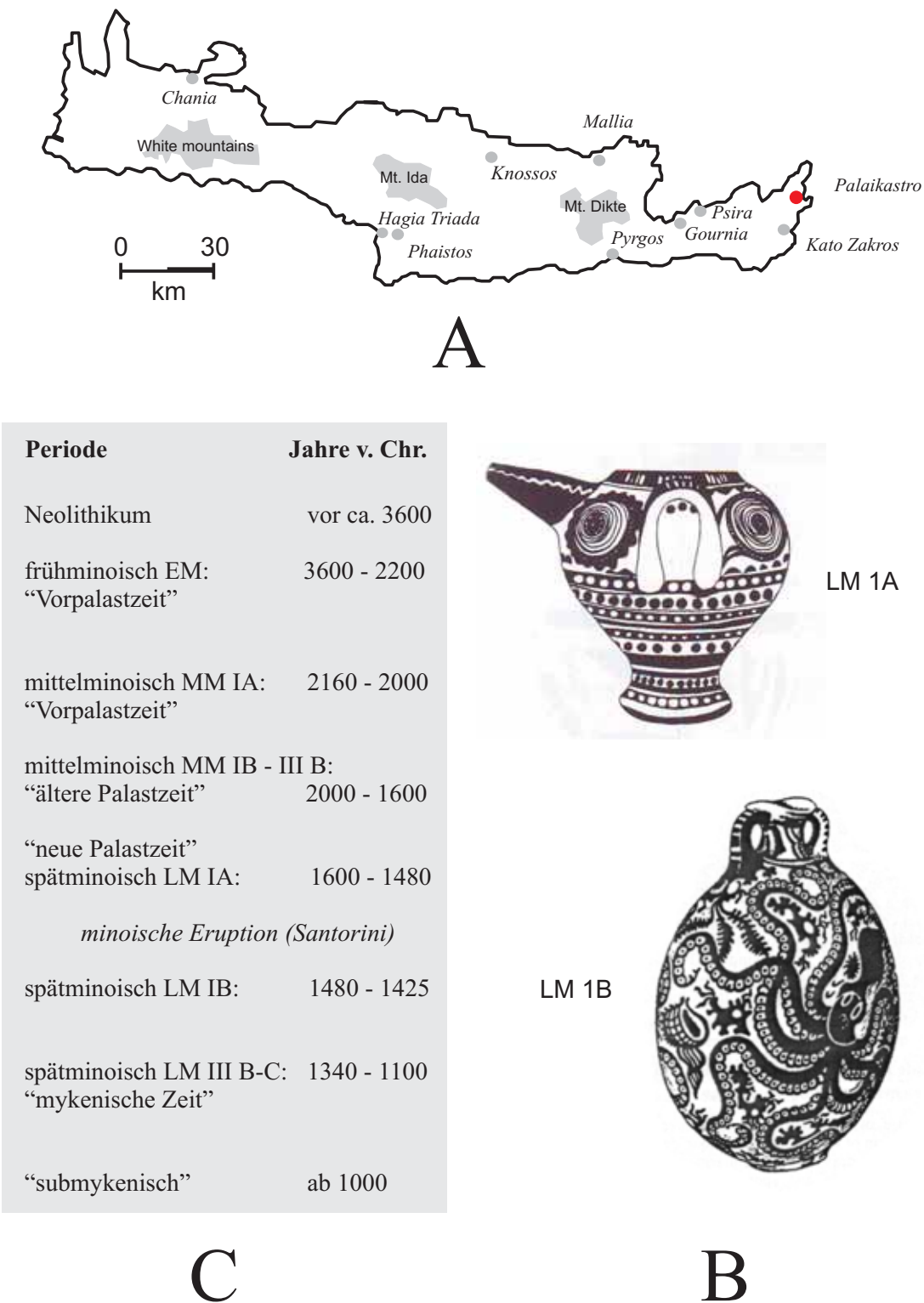


Abbildung 3.3.: **Kreta:** *A* - Lage von bronzzeitlichen Siedlungsorten, aus [15], p.198 sowie [47] und [23], p.77; *B* - spätminoische Vasen: LM-IA mit geometrischen Mustern, LM IB mit marinen Motiven. Nach BETANCOURT (1985) in [46], p.XII bzw [47], p.98; *C* - Gliederung der kretischen Herrschaftsgeschichte. Aus [54], p.475f, aktualisiert nach [45], p.169f.

4. Präparativer Teil

In diesem Teil der Arbeit werden der Aufschluß der Probe, ihre Reinigung und mikroskopische Untersuchung sowie die Zuordnung mittels Neutronenaktivierungsanalyse beschrieben. Dabei werden sowohl theoretische Hintergründe als auch die praktische Durchführung der jeweiligen Arbeitsmethoden erläutert.

Bezeichnung der Proben Die Bezeichnung der Proben erfolgte nach jener Nummerierung, die dem Probenlos (p.121) von C. KNAPPETT beigelegt war, wobei diese Nummer auch allen Teilproben und Fraktionen zugeteilt wurden. Folgende Bezeichnungen wurden verwendet:

PKV-XX Bezeichnung des Einwägebehälters der Originalprobe PKV mit Nummer XX. Enthält nur mehr den carbonat- und tonfreien Anteil (§4.1.1). PKV XX/1 bzw. PKV XX/2: Zwei nicht unterschiedene Proben einer Lokalität vorhanden.

XX-0, A, B, C etc. Angabe des Korngrößenintervalls *0, A, B, C etc.* einer *wiederholt* sedimentierten Probe der Nummer PKV-XX (p.53).

XX-1 Bezeichnung einer *einfach* sedimentierten Probe der Nummer PKV-XX (p.50).

XX-Amag Bezeichnung einer wiederholt sedimentierten Probe die im *Magnetfeld* aufbereitet wurde (p.63).

4.1. Probenaufschluss

4.1.1. Methode

Zur Untersuchung wurden die Bodenbestandteile in folgender Reihenfolge abgetrennt:

1. Carbonat-Anteil
2. Ton-Fraktion
3. Organische Anteile
4. Säureunlöslicher Anteil
 - a) Mineralien des Muttergesteins
 - b) vulkanische Glaspartikel

Die Abfolge richtete sich nach dem in der Literatur üblichen Schema¹

Einwägen der Probe Nach der Entgegennahme wurden die Proben in ca. 50 ml fassende, numerierte und verschraubbare Polyethylenbehälter überführt und gewogen. Die Masse der luftgetrockneten Probe wurde in eine Wägeliste eingetragen (Tab.4.2, p.44). Alle Prozentangaben beziehen sich auf diese Einwaage. Da sich Tonminerale im Laufe eines Trockenvorgangs unter Wasserabspaltung strukturell verändern können und in der Folge schlechter abtrennbar sind, wurde auf die übliche Trocknungsprozedur² verzichtet.

Lösen des Carbonats Zur Entfernung von Carbonat wurden die Proben tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure³ versetzt. Es wurden Portionen von ca. 1ml zugegeben, sodass ein Übersäumen bzw. Verspritzen unterbunden wurde. Die Zugabe erfolgte in der Reihenfolge der Probennummerierung, sodass alle Proben etwa eine halbe Stunde Zeit zur Entgasung hatten. Dadurch wurde die Schaummenge reduziert und es konnte mit neuerlicher Säurezugabe fortgefahren werden. Um eine Verschleppung von Probenmaterial zu verhindern, wurde nach jeder Säurezugabe der Deckel auf alle Behälter lose aufgesetzt.

Carbonat-Gehalt Die Heftigkeit des Aufbrausens bei Säurezugabe (s.o.) wurde als ein grobes Maß für den Gehalt an Carbonat-Ionen angesehen. Die Einteilung erfolgte in vier Stufen von "verschwindend" über "mäßig" und "stark" bis "sehr heftig". Bei Proben der ersten Kategorie zeigte sich keine oder nur äußerst schwache Schaumentwicklung, welche mit zunehmenden Carbonat-Gehalt stärker wurde,

¹Detaillierte Arbeiten über Bodenuntersuchungen stellen z.B. [43], [55], [56], [34] und [57] dar.

²Trocknen bis zur Gewichtskonstanz

³Salpetersäure, Suprapur, 65 %(m), mit tridestilliertem Wasser 1:10 verdünnt

um bei carbonatreichen Proben in ein heftiges Aufbrausen überzugehen (siehe p.44).

Kontrolle auf Carbonat-Entfernung Nach Abklingen der ersten Löse-Reaktion wurde der pH-Wert der Proben mit Hilfe von pH-Papier gemessen. Die Probe wurde dazu mittels eines eingetauchten Glasstabes auf das pH-Papier gebracht, der angezeigte pH-Bereich wurde notiert. Zwischen erster und zweiter Säurezugabe wurden die Aufschlusslösungen über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, um ein Entweichen des freigesetzten Kohlendioxids zu ermöglichen.

Da einige Proben relativ hohe Carbonat-Gehalte aufwiesen, war eine mehrmalige Zugabe von verdünnter Salpetersäure notwendig. Um alle Carbonatreste sicher zu lösen wurde bei allen Proben der pH-Wert auf unter pH1 abgesenkt, bei stark carbonathaltigen Proben war dies aufgrund des geringen Behältervolumens nur durch Zutropfen von konz. Salpetersäure möglich. Die Proben wurden nun erneut über Nacht stehengelassen und am nächsten Arbeitstag säurefrei gewaschen.

Säurefreiwaschen Infolge des Absetzens über Nacht war die überstehende Lösung der meisten Proben völlig klar, lediglich bei einigen wenigen zeigte sich eine geringe Trübung. Die überstehende Lösung wurde vom abgesetzten Material zunächst in Kunststoffbecher (120 ml, PE) dekantiert und mit etwa 50 ml dest. Wasser versetzt, verschlossen und geschüttelt. Danach wurde die Klärung der Suspension abgewartet und der Vorgang wiederholt. Die Kontrolle erfolgte hier durch Eintauchen eines pH-Papierstreifens⁴ in die klare Lösung. Nach fünf Spülungen lag der pH-Wert fast aller Proben über 5, die Proben Nr.2/1 -3/2 bzw. 16 zeigten pH-Werte um 3. Die abgegossenen Säureanteile wurden gesammelt und verworfen.

Ton-Abtrennung Die mikroskopische Untersuchung aller Proben machte die Abtrennung der Tonminerale notwendig, welche in beinahe allen Bodentypen anzutreffen sind. Zur Dispergierung wurde der feste Rückstand der Carbonat-Entfernung mit einem Milliliter 10% Natriumpolyphosphat-Lösung [58] und ca. 45 ml destilliertem Wasser versetzt und stark geschüttelt. Nach drei Stunden Absetzzeit wurde der überstehende Teil der Suspension abgegossen und das Verfahren wiederholt.

Dies wurde mit allen Proben bis zur Klärung des Überstandes durchgeführt, wobei in Abhängigkeit vom Tongehalt bis zu zehn Wiederholungen notwendig waren. Die zur Sedimentation notwendige Zeitspanne t wurde mit Hilfe der Stokes-Formel ermittelt (Gleichg.4.3, p.48). Demnach benötigen Teilchen mit Durchmessern $d \geq 2\mu m$ für fünf Zentimeter Wassersäule eine Absetzdauer von höchstens drei Stunden und zwanzig Minuten.

Die abgegossenen Tonsuspensionen wurden zunächst in 400 ml Bechergläsern, danach in verschraubbaren 1000 ml PE-Behältern gesammelt. Um Rückstände

⁴pH fix 0,0-6,0, MACHERY & NAGEL, 2006

4. Präparativer Teil

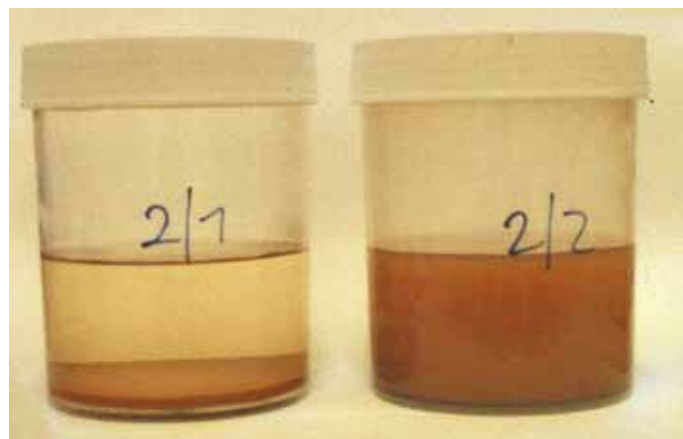


Abbildung 4.1.: **Flockung v. Ton-Partikeln:** Zusatz von gesättigter Magnesiumchlorid-Lösung (*links*) bewirkt Aggregation der Tonpartikel und rasche Sedimentation

von Natrium- und Polyphosphat-Ionen zu beseitigen, wurden alle Proben viermal mit destilliertem Wasser gespült, das Spülwasser wurde mit der jeweiligen Tonfraktion vereinigt. Die Zugabe gesättigter Magnesiumchlorid-Lösung⁵ führte zur Flockung der dispergierten Tonminerale. Es wurden 5 ml gesättigte MgCl_2 -Lsg. pro halben Liter Tonsuspension zugesetzt⁶. Nach der Sedimentation wurde der klare Überstand verworfen und der Tonanteil einmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte in tarierten, gegen Luftzug geschützten Gebinden bei Raumtemperatur. Nach ca. vier Wochen wurden die trockenen Tonanteile gewogen (p.44).

Säureunlöslicher Rückstand Die tonfreie Fraktion enthielt nun im wesentlichen Partikel der Sand- und Schluff-Fraktion (Abb.2.5-B). Nach Trocknung für $\geq 24\text{h}$ bei 110°C wurden der säureunlösliche Rückstand gewogen (Tab.4.2).

Oxidation mit Wasserstoffperoxid Um Spuren von organischer Substanzen (p.22) zu zerstören, wurde der säureunlösliche Rückstand mit Wasserstoffperoxid behandelt⁷. Dazu wurden 5 ml 30 % Wasserstoffperoxid zugefügt und mit dest. Wasser auf ca. 30 ml aufgefüllt, wodurch sich eine Peroxid-Konzentration von etwa 5 % einstellte. Die Proben wurden über Nacht stengelassen und am folgenden Arbeitstag im Trockenschrank für 24 Stunden auf 90°C gehalten, um alles überschüssige Wasserstoffperoxid zu zerstören.

⁵Magnesiumchlorid, *pro Analyti*, Merck, Darmstadt(D)

⁶Aus [59] nach [60]

⁷Die Oxidation von organischen Bestandteilen wird bei Bodenuntersuchungen routinemäßig durchgeführt, wobei zumeist Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verwendet wird. [20], [59]

4.2. Mikroskopie

Präparation Zur Mikroskopie⁸ wurde die Probe im Probenbehälter aufgewirbelt und ein bis drei Tropfen der Suspension auf ein Objektträgerglas mittig platziert (Abb.4.2-B). Auftropfen von Aceton bzw. Ethanol und Verdunstenlassen des entstehenden Wasser-Lösungsmittelgemisches sollte den Trocknungsvorgang beschleunigen, was jedoch nicht den gewünschten Erfolg brachte, da das Probenmaterial zu starker Verteilung und Aggregation neigte. Die Trocknung wurde daher durch Erwärmen mittels Infrarotlicht durchgeführt. Die Infrarotlampe war an einem Stativ befestigt und strahlte die Objektträger aus etwa 20 cm Distanz an. Die elektrische Leistungsaufnahme der Infrarot-Lampe betrug 150 Watt. Die Objektträger lagerten während der Trocknung auf einer mit Aluminiumfolie verkleideten Platte, danach wurden sie unter einem Glassturz vor Staub geschützt aufbewahrt. Die beschriebene Methode ist einfach durchführbar und ermöglicht es die untersuchte Probe wieder zu verwenden.

Mikroskopische Untersuchung Die mikroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Durchlicht-Polarisationsmikroskops⁹ angestellt (Abb.4.2-A). Der Rückstand am Objektträger wurde dazu mit Hilfe einer Spatel fein verteilt. Übermäßige Anhäufungen wurden durch leichtes Beklopfen des Trägersglases mit dem Zeigefinger ausgeglichen. Die Untersuchung wurde zunächst summarisch mit der Vergrößerung (100×) durchgeführt. Nach einer gewissen Zeit der Einübung konnten typische Gesteinsbildner wie Quarz, Feldspat, Amphibol (Hornblende) und Glimmer von den gesuchten vulkanischen Glasscherben unterschieden werden. Die Erkennung von Tephra-Partikeln wurde durch die deutliche Scherben-Form sehr erleichtert. Weiters sind Gläser als amorphe Mineralien¹⁰ meist optisch isotrop, wenn von einer gewissen Spannungsdoppelbrechung abgesehen wird. Mithilfe des Polarisationsfilters war eine deutliche Unterscheidung von kristallinen und glasartigen Anteilen möglich. Die Unterscheidung zwischen Quarz und Feldspat erfolgte durch die unterschiedlichen Kornformen.

Quarz bildet meist scharfkantige Bruchstücke, die Bruchflächen zeigen im frischen Zustand eine muschelige Oberfläche. Durch Transport und Erosion weisen ältere Körner gerundete Kanten auf.

Pyroxen und *Hornblende* bilden oft dunkelgrüne bis bräunlichschwarze Körner. Die Drehung von polarisiertem Licht ist v.a. bei kleinen Kristallen aufgrund der geringeren Absorption besser zu beobachten.

Feldspäte brechen meist in regelmäßiger Form, wodurch quaderförmige Bruchstücke entstehen. Diese zeigen oft ein charakteristisches Muster an Spaltrissen, welche der Bruchform ähnlich sind.

Kristalle von *Glimmer* wurden durch ihre plattenartige Struktur erkannt. Der

⁸Siehe [61], [62]

⁹ZEISS Axiolab-Pol

¹⁰Kap.2.4, p.16

4. Präparativer Teil

geschichtete Aufbau von Glimmermineralien erzeugt beim Durchtritt von Licht ein schwaches Interferenzmuster aus bunten Ringen, die in der Plattenebene zu liegen scheinen. Dieses Muster geht auf teilweise Reflexion des Lichts und Überlagerung der Wellenzüge an den einzelnen Schichten zurück.

4.2.1. Zusammensetzung der Proben

Mikroskopie Die Ergebnisse der überblicksartigen Untersuchung der carbonatfreien Proben sind in Tab.4.1 angeführt. Sie stellen das Ergebnis mehrerer mikroskopischer Untersuchungen dar, wobei zwei der untersuchten Proben (PKV 17 und 21) erst bei einer späteren Untersuchung als stark tephrahältig erkannt wurden.

Tephra Der Gehalt vulkanischer Partikel (“Glasscherben”) variierte von Probe zu Probe (Tab.4.2). In fast allen Fällen waren entweder deutliche Vorkommen von Glasscherben zu erkennen (+++), oder überhaupt keine Scherben. In einigen Fällen waren nur einige wenige Scherben in den mikroskopischen Präparaten auffindbar (*traces*):

Positive Proben PKV 1, 9, 10, 14, 15, 17, 21 und 22.

Negative Proben PKV 2, 3, 4, 13, 18, 19, 20.

Spurenhältige Proben PKV 6, 7, 8 sowie 11 und 12.

4.2.2. Untersuchungsreihenfolge

Probenaufarbeitung und Bestrahlung erfolgten in zwei Teilen. Im ersten Teil (Pal1) wurden Proben mit leicht erkennbarer Tephra sowie tephrafreies Material untersucht. Der zweite Teil (Pal2) betraf feinkörnige Tephrafraktionen und separierte Bimse:

Pal1 PKV 1, 10, 14, 15, 22 sowie 4 und 18 (beide Tephrafrei)

Pal2 PKV 9, 10, 14, 17, 21

Die Anteile an Tephra pro Korngrößenfraktion finden sich auf p.57f., die Analysenergebnisse einiger ausgewählter Fraktionen sind auf p.107f. angeführt.

PKV-Nr. Befund

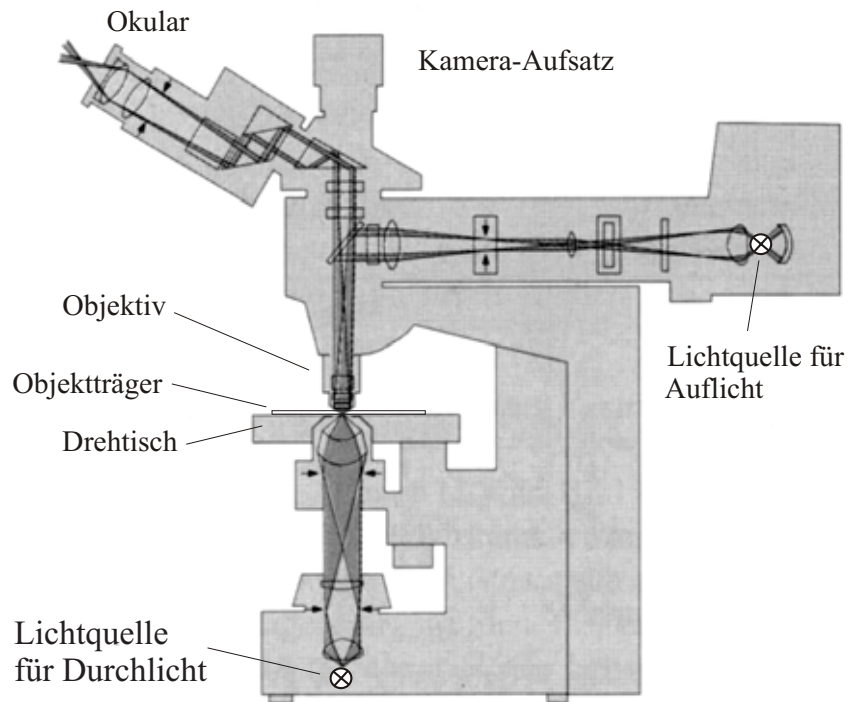
1	Vereinzelt Glimmerplättchen, viel Glasscherben 30 -100 μm .
2/1	Quarzkörner, gerundet und narbig, grüne und grüngelbe Körner, 100 - 300 μm
2/2	wie 2/1
3/1	Quarz und Feldspat: 50 -100 μm , wenig mit 300 μm , viel Feinanteil 10 - 20 μm
3/2	wie 3/1
4	Quarz und Feldspat 20 -100 μm , wenig Feines
4V	wie Probe 4
5	Quarz, gelbe Körner: 100 - 200 μm , viel Feines (10 μm)
6	grob: Aggregate mit braunen kleinen Körnern, fein: 10-50 μm
7	helle Körner, 50 μm , narbig, optisch inaktiv
8	sehr fein, kleine narbige Körner, viel Feines, 10 - 20 μm
9	große (100 -500 μm) und kleine (10 -20 μm) Glasscherben, mit dunklen Einschlüssen
10/1	große Scherben, eindeutig Tephra
10/2	wie 10/1
11	Aggregate (ca. 200 μm) mit dunklen Einschlüssen, fein: Quarz und Feldspat (20 μm)
12	viele Quarz und Feldspatkörner, einige Körner gealtertes Glas (?)
13	blassgelbe Körner, nichtdrehend -300 μm , feinkörnige Aggregate (ca. 30 μm)
14	Bimssteinstücke und viele Glasscherben, sehr sauber
15	Ebenfalls Tephra vorhanden, wenig große Scherben, viele kleine
16	keine Scherben, viele Quarzkörner, Feldspäte
17	große Aggregate, viel feine Glassplitter
18/1	keine Glasscherben, viel Quarz
18/2	wie 18/1
19	grobe Aggregate mit dunklen Einschlüssen, feines Material, nichtdrehend
20	vereinzelt große Quarze und Feldspäte (300 μm), viel Feines 2- 10 μm , wenig Aggregate
21/1	feine Tephra-scherben, 20 μm , vereinzelt Aggregate
21/2	feine Tephra wie 21/1, mehr große Aggregate (-500 μm)
22	viele, große Scherben (100 μm)

Tabelle 4.1.: **Säureunlöslicher Rückstand:** Mikroskopischer Befund

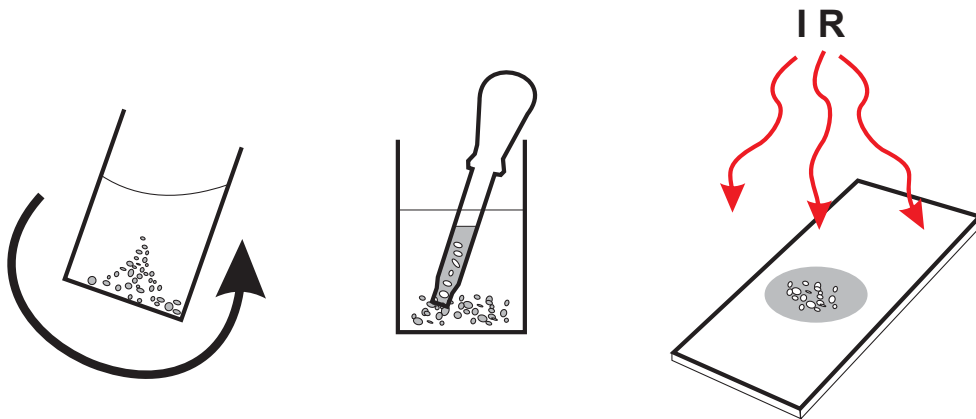
4. Präparativer Teil

Probe	Einwaage	“Silikat”	Kalk	Ton	Tephra
PKV-Nr.	[g]	[g]	[0,~, +, ++]	[g]	[tr.,+,++,++++]
1	3,1	2,7	~	0,2	+++
2/1	6,1	2,6	+	2	-
2/2	5,6	2,5	+	2	-
3/1	7,0	3,3	++	2	-
3/2	6,3	2,7	++	2	-
4	3,6	1,1	++	0,6	-
4V	2,6	0,8	++	0,5	-
5	4,1	1,0	++	0,9	-
6	5,0	2,1	++	1	tr.
7	7,0	2,1	++	1	tr.
8	13,2	0,31	++	0,5	tr.
9	0,6	0,46	~	0,1	+++
10/1	4,6	4,2	0	<0,1	++++, B
10/2	3,9	3,6	0	<0,1	++++, B
11	2,0	0,83	++	0,5	tr.
12	2,5	0,24	+	0,5	tr.
13	2,5	1,3	+++	0,3	-
14	1,4	0,94	~	<0,1	++++, B
15	3,4	2,9	+	0,1	+++
16	4,3	0,74	++++	1,3	-
17	4,5	3,5	++	0,3	+, B
18/1	4,9	2,8	++	1,2	-
18/2	4,9	3,0	++	1,2	-
19	2,0	0,97	++	0,6	-
20	6,1	0,96	+++	0,8	-
21/1	3,7	2,9	+	0,2	+, B
21/2	4,7	3,4	+	0,3	+
22	6,0	3,4	++	0,6	+++

Tabelle 4.2.: **Probendaten:** Masseangaben gerundet, Einwaage und Tonanteil lufttrocken, “Silikat” = Säureunlöslicher Rückstand, “B” = Bims, “tr” = möglicherweise stark verwittertes Glas, keine Scherben



A



B

Abbildung 4.2.: **Mikroskop:** A - Skizze eines modernen Mikroskops (Fa. ZEISS, aus [63], p.339) , B - Herstellung der Präparate (von links): Aufwirbeln, Ansaugen, Auftropfen und Trocknen mit Infrarot (IR), modifiziert nach [61] und [62]

4. Präparativer Teil

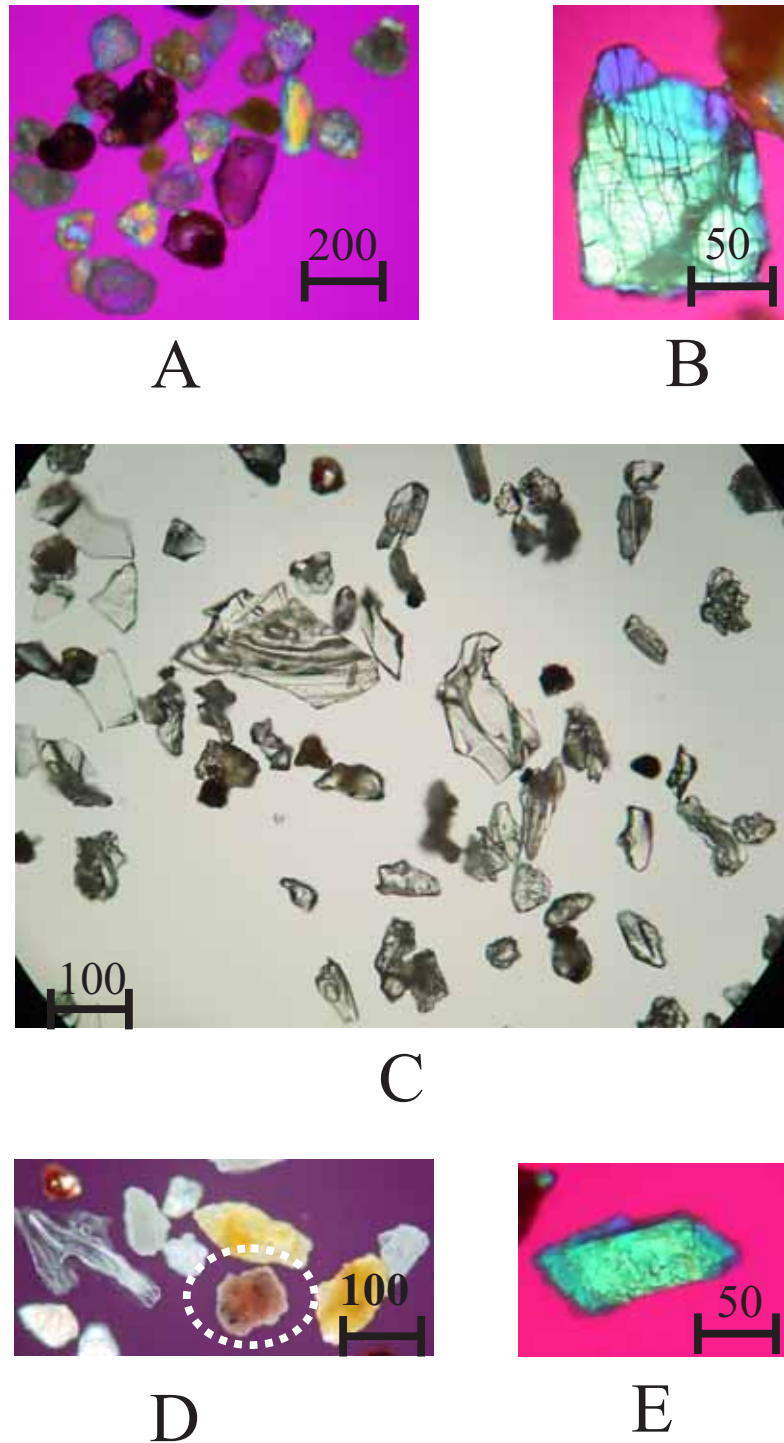


Abbildung 4.3.: **Gemengteile:** *A* - Quarzkörner im polarisiertem Durchlicht (4VA), *B* - Feldspat(22-1), *C* - Tephraascherben (22A), *D* - tephraartige Aggregate mit kleinen, dunklen Einschlüssen (22-1), *E* - Feldspat, mit Glas unhüllt (22-1) ; Maßstabsangaben in μm , Probennummern in Klammer

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

4.3.1. Trennmethodik¹¹

Aus der überblicksartigen Untersuchung der Mineralfraktion ergab sich nur ob und wie viel Tephra in der Mineral-Fraktion der betreffenden Bodenprobe vorhanden war. Die spurenanalytische Untersuchung und Zuordnung vulkanischer Asche macht eine möglichst hohe Reinheit der zu untersuchenden Probe notwendig. Pulverförmige Proben, wie z.B. Bodenproben, werden häufig vor Beginn der chemischen Analyse nach Korngrösse getrennt (*klassiert*). Meist erfolgt dies durch Siebung durch einen Satz genormter Siebe¹². Da der Siebsatz nach jedem Durchlauf von allen Rückständen gereinigt werden muss und die vorhandenen Siebe für die vorliegenden Probenmengen zu groß waren, wurde eine Anreicherung des Tephra-Anteils durch fraktionierte Sedimentation versucht (p.50f. und p.53).

Erfolg bzw. Misserfolg eines Trennschrittes wurde durch mikroskopische Beurteilung einer Subprobe der entsprechenden Fraktion gewonnen. Dabei wurden durch mehrmaliges Auszählen die Kornanteile an Tephra und Nicht-Tephra Mineralien (Quarz, Feldspat, dunkle Mineralien wie Hornblende und Pyroxen) ermittelt (Abb.4.7, p.57). Nach Trocknung und Wägung wurden die Massenanteile der Fraktionen O - E durch Wägung bestimmt. (Abb.4.8, p.58 ff.).

4.3.2. Theorie

Das Absinken von in Flüssigkeiten suspendierten Partikeln wurde oft untersucht und beschrieben. Eine alle Parameter umfassende exakte Theorie kann aufgrund der Mannigfaltigkeit der vorkommenden Partikelformen nicht gegeben werden. Unter zu Hilfenahme vereinfachter Bedingungen wie laminaren Strömungsverlauf und kugelförmigen Partikelformen können geschlossene mathematische Beschreibungen des Absinkvorganges aufgestellt werden [24].

Gleichmäßiges, unbeschleunigtes Absinken ergibt für kugelförmige Partikel mit Durchmesser D und Dichte ρ folgender Ausdruck für die Sinkgeschwindigkeit:

$$v = \frac{1}{18} g \frac{D^2}{\eta} (\rho - \rho_{Fl}) \quad (4.1)$$

Einsetzen der Dichten von Wasser ρ_{Fl} und Quarz sowie der Viskosität η_{H_2O} ergibt folgende vereinfachte Formel zur Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit, wobei v in [cm/s] und d in [μm] ausgedrückt werden:

$$v \cong 8,99 \cdot 10^{-5} D^2 \quad (4.2)$$

¹¹Siehe dazu die Lehrbücher von H.HEINRICHS [64] und H.J.RÖSLER [65].

¹²[64],p.85

4. Präparativer Teil

Dabei wurden folgende Werte eingesetzt:

ρ_{Quarz}	2,65 g/cm ³ , Dichte von Quarz.
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1,0 g/cm ³ , Dichte von Wasser bei zwanzig Grad Raumtemperatur.
η^{20°	0,001 Pa·s
g	9,81 m/s ²

Bei gegebener Wegstrecke s kann durch Messen der Absinkzeit der Durchmesser d eines kugelförmigen Partikels abgeschätzt werden:

$$t = \frac{s}{8,99 \cdot 10^{-5} D^2} \quad (4.3)$$

4.3.3. Sinkgeschwindigkeit und Scherbenform

Aufgrund der stark gezackten und abgeflachten Scherbenform stellen kugelförmige Partikel eine sehr grobe Form der Näherung dar, die sich aber infolge mathematischer Einfachheit anbietet. Die Sinkgeschwindigkeit v ist zum Quadrat des Durchmesser D eines perfekt runden Partikels proportional (Gleichg.4.1). Gleiches gilt für die Absinkzeit t . Die doppelt logarithmische Auftragung von $t(D)$ ergibt daher eine Gerade¹³.

In Abb.4.4 sind Absetzzeiten t von perfekt runden Quarz-Kugeln in Wasser mit den gemessenen Absetzintervallen der Fraktionen A, B, C, D und E gegenübergestellt. Das Zeitintervall einer Fraktion wurde dabei durch die Absinkzeit der nächstgrößeren Fraktion nach unten begrenzt. Für die Fraktion C ergibt sich so eine Absinkspanne von $360 \leq t_C \leq 60$ Sekunden. Dabei wurde angenommen, dass die größten bzw. kleinsten Scherben die kürzeste bzw. längste Zeitspanne einnehmen (Abb.4.4).

Scherbenform Um das Absinkverhalten natürlicher Partikel besser beschreiben zu können, bevorzugen manche Autoren¹⁴ die Verwendung von Korrekturfaktoren wie dem Widerstandsbeiwert c_w [24] oder dem Corey-Formfaktor¹⁵ und damit verwandten Größen.

Vergleiche zur Sinkgeschwindigkeit von Tephra¹⁶ liefern experimentell ermittelte Daten, wie sie z.B. in der Arbeit von FISHER dargelegt sind [33]. Aus den daraus erhaltenen Sinkgeschwindigkeiten wird den Partikeln im nachhinein ein sog. hydraulischer Äquivalentradius D_{aq} zugewiesen. Dieser ist für abgeplattete, blasenhältige Partikel merklich kleiner als der mikroskopisch bestimmte Maximaldurchmesser D_{max} , woraus erhöhte Absetzzeiten resultieren.

¹³Aufgrund von Turbulenzbildung gilt die Stokes-Gleichung nur für Partikel-Durchmesser $D \leq 100\mu\text{m}$.

¹⁴[66], [67], [68], [69], [70]

¹⁵Der COREY-Formfaktor beschreibt die Abweichung von der Kugelgestalt durch Angabe des Verhältnisses $k_{corey} = \frac{c}{ab}$, wobei a, b und c die Halbachsen eines, dem Partikel angepaßten Ellipsoids darstellen [71].

¹⁶In Wasser: z.B. [72], [73], [74], in Luft: z.B. [75], [76]

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

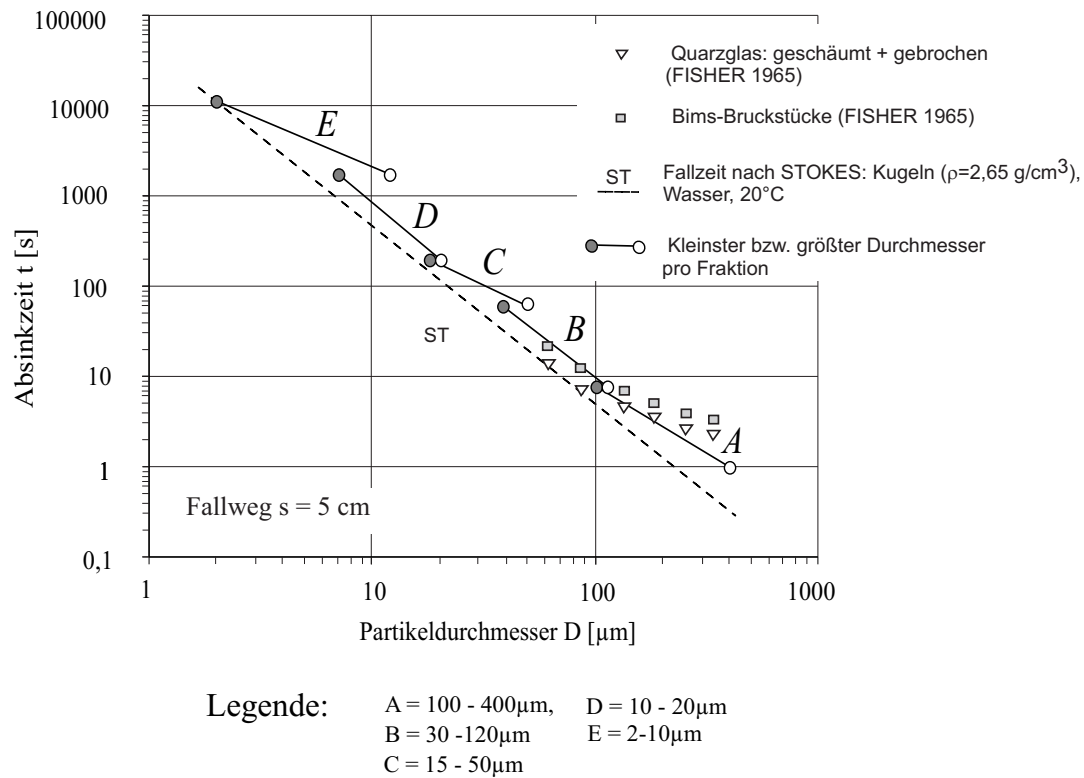


Abbildung 4.4.: **Absetzdauer:** Empirisch ermittelte Sedimentationseigenschaften der gewonnenen Tephra-Fractionen im Vergleich mit idealem Sinkverhalten (STOKES) und Daten von FISHER [33]

Partikel-Dichte Ein gewisser Beitrag zur Vergrößerung der Absetzzzeit geht auf die im Vergleich zu Quarz etwas geringere Dichte von Rhyolitglas ($\rho = 2,52 \text{ g/cm}^3$) zurück¹⁷. Da er aber nicht mehr als fünf Prozent ausmacht, wurde er vernachlässigt.

Reale Sinkbedingungen Weiters gilt die Stokes-Gleichung streng nur für isoliert absinkende Partikel, d.h. für verdünnte Suspensionen mit Konzentrationen kleiner als 10 g/L [67], [66]. Die hier vorgenommene Sedimentation wurde mit Feststoffkonzentrationen von ca. 60 g/L durchgeführt. Einzelne Partikel sinken dann nicht mehr isoliert zu Boden, sondern in einer Suspension¹⁸ von anderen Partikeln. Diese besitzt eine, vom Feststoff-Anteil q abhängige, erhöhte Dichte und führt zur Verringerung der Sinkgeschwindigkeit v_0 (Abb.4.6-C, p.55). Bei den durchgeführten Sedimentationsversuchen betrug der volumenbezogene Feststoff-Anteil¹⁹ ca. $q \simeq 0,05 - 0,1$, sodass die Verlangsamung im Bereich von 10 - 20 % liegen sollte.

¹⁷[31], p.29

¹⁸Das Absetzen einer Suspension wird oft als *hindered settling* bezeichnet [72], [66].

¹⁹Der volumenbezogene Feststoffanteil q wurde durch Vergleich von Sedimentdicke d und Füllhöhe h der Kunststoffbecher abgeschätzt: $q = \frac{d}{h}$

Gemeinsam mit der ausgeprägten Scherbenform dürfte dieser Effekt zur verringerten Absetzgeschwindigkeit beigetragen haben.

4.3.4. Einfache Sedimentation

Um eine mögliche Anreicherung aufgrund unterschiedlichen Absinkverhaltens zu ergründen, wurden Absetzversuche mit einer Probe (PKV 22) durchgeführt. Die Probe wurde dazu in einem Becherglas (400 ml) mit etwa 200ml dest. Wasser suspendiert, durch Schwenken aufgewirbelt und dem Absetzen überlassen. Nach einer gewissen Zeitspanne Δt_1 wurde der Überstand in das nächste Becherglas abgegossen. In diesem wurde der Zyklus von Aufwirbeln und Abgießen mit etwas verlängerter Absetzzeit Δt_2 wiederholt (Tab.4.3). Solcherart wurden 12 Fraktionen erhalten, wovon die Fraktionen PKV 22-1 bis PKV 22-9 mikroskopisch auf den Gehalt an Fremdmineralien untersucht wurden (Abb.4.5). Als "Fremdmineralien" wurden dabei alle Mineralkörner gezählt, die nicht die typische Tephra-Scherbenform aufwiesen.

Aus der erhaltenen Fraktionsreihe wurde die erste Fraktion (22-1) für eine weitergehende magnetisch unterstützte Auftrennungsversuche ausgewählt (p.63ff). Diese Fraktion wies den höchsten Fremdmineralgehalt auf, so dass eine Anreicherung am ehesten noch beobachtbar erschien. Von Fraktion 22-7, die relativ sauber erschien, war zu wenig Substanz zur Untersuchung mittels NAA vorhanden.

Vorteile Von Vorteil war die gute Handhabbarkeit der Bechergläser, die ein rasches Aufwirbeln der Probe zuließ. Das suspendierte Material ist in der Regel kleiner als $500 \mu m$ im Durchmesser. Gröberes Material sinkt innerhalb der zum Abgießen notwendigen Zeit ab und verbleibt im Rückstand. Die Methode eignet sich gut zum Abtrennen von Feinanteilen²⁰ mit $D \simeq 100 \mu m$.

²⁰Siehe z.B. [55], [32], p.86

Fraktion	Zeitintervall Δt
1	1
2	5
3	10
4	30
5	35
6	40
7	540
8	900
9	>900

Tabelle 4.3.: Absetzzeiten der Becherglas-Sedimentation

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

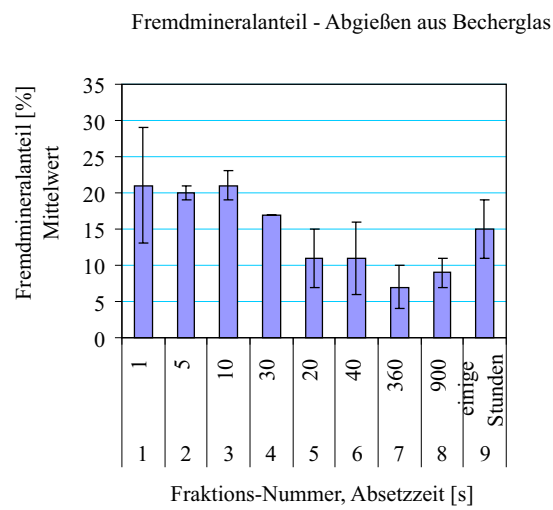
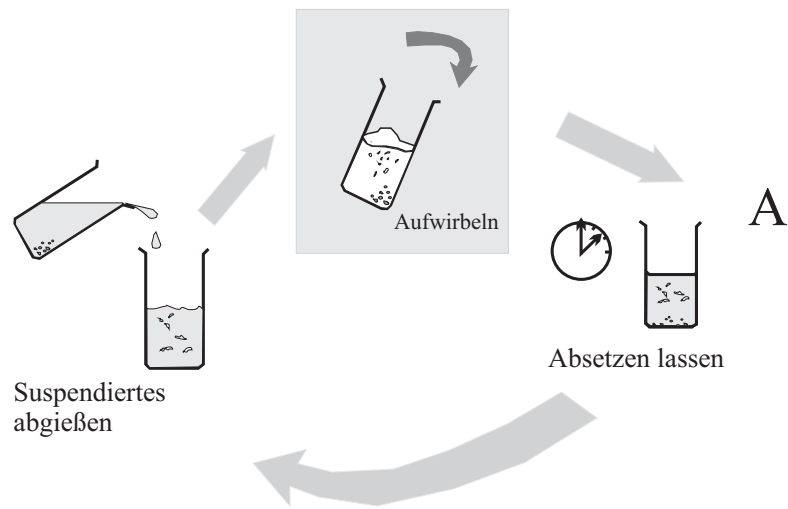


Abbildung 4.5.: **Einfache Sedimentation:** A - Wiederholtes Abgießen von aufgewirbelter Probe, B - Fremdmineralanteil in den Abgußfraktionen 1 - 9 von Probe PKV22

4. Präparativer Teil

Nachteile Die zur Fraktionierung notwendige Suspension erforderte in den gewählten Bechergläsern etwa 100 ml dest. Wasser pro Fraktion. Um eine annähernd saubere Trennung zu erreichen, wären mindestens fünf Fraktionierungszyklen pro Zeitintervall Δt_i notwendig gewesen. Dies hätte ein relativ hohes Wasservolumen in der letzten Fraktion mit sich gebracht. Weiters erwies sich die Notwendigkeit, alle Bechergläser mit Uhrgläsern bzw. Filterpapier abzudecken, anfällig gegenüber Probenverlust und Kontamination von außen.

Die einfache Sedimentation wurde daher nicht zur Aufbereitung der übrigen Proben angewandt.

4.3.5. Wiederholte Sedimentation

Motivation Die einfache Trennung im Becherglas durch Aufwirbeln und Abgießen gefolgt von Sedimentation im Magnetfeld brachte zunächst nicht den gewünschten Trennungserfolg. Aus den zuvor angeführten Gründen wurde daher nach einer anderen Methode gesucht, um rasch und reproduzierbar eine Klassierung der Mineralfraktion vorzunehmen.

- Aufgrund der geringen Probenmenge sollten die verwendeten Flüssigkeitsvolumina nicht zu groß ausfallen.
- Lange Fallwege sind zur Trennung nach Partikelgröße von Vorteil. Sie erhöhen jedoch das Wasservolumen beträchtlich. Schmale, enge Glasrohre erschweren durch Wirbelbildung und Randschichteffekte den laminaren Sinkvorgang.

Vorversuch Probe Nr.14 lag größtenteils in Form körniger, runder Bimspartikel von 1 - 10 mm Durchmesser vor. Ein Partikel mit ca. 0,5 cm Durchmesser wurde im Achatmörser unter Zusatz einiger Tropfen dest. Wassers zerdrückt. Die Zerkleinerung erfolgte dabei durch Drücken, nicht durch Schlag. Die zerkleinerte Probe wurde anschließend mit destilliertem Wasser in einen PE-Behälter gespült. Die Wassermenge wurde auf ca. 50 ml ergänzt, der Becher verschlossen und der Inhalt für etwa 3 Sekunden stark geschüttelt. Nach Abstellen des Bechers sedimentierten die Partikel in der Reihenfolge ihrer Größe, wobei folgende Feststellungen gemacht wurden:

- Innerhalb einer Sekunde erreichten dunkle Partikel (mit ca. 0,5 mm) und große Tephrapartikel den Boden (Fraktion 0).
- Diesen folgten innerhalb von 10 Sekunden helle Partikel, welche sich schneeartig absetzen (Fraktionen A und B).
- Der abgegossene Überstand benötigte unter gleichen Vorraussetzungen (5cm Fallweg, Wasser ca. 20°C) drei Minuten zur Bildung eines erkennbaren Bodensatzes (Fraktion C, siehe Abb.4.6-B)).
- Nach dreizehn Minuten war noch immer eine Trübung zu erkennen (Fraktionen D und E).

Durch Wiederholung der Schritte Aufschütteln, Absetzen und Abgießen des Überstands konnte eine befriedigende Auftrennung in unterschiedliche Korngrößenklassen erzielt werden. Die dabei eingehaltenen Absetzzeiten finden sich in Tab.4.4.

4. Präparativer Teil

Stufe	Durchmesser	Bedingungen	Durchläufe
Sehr Grob	5-2mm	Glasschale + Pinzette	1
Grob (O)	2-0,5mm	Abgießen aus Glasschale	2-4
Fein (A)	100-400 μm	5s/5cm	10
B	70-150 μm	60s/5cm	10
C	15-75 μm	360s/8cm	2
D	20-40 μm	30min/5 cm	3
E	2-15 μm	3Std/5cm	2
Ton	<2 μm	>3Std	1

Tabelle 4.4.: **Wiederholte Sedimentation:** Fraktionen nach Trennung in Probenbehälter und Glasschale

Grobtrennung mittels Glasschale Die Grobfraction konnte durch Schwenken in einer Abdampfschale aus Glas in eine tephrareiche Fraction sowie eine Restfraction aufgeteilt werden. Dazu wurde die Probe mit einigen Millilitern destilliertem Wasser leicht im Kreis geschwenkt (Abb.A.3, p.127). Abruptes Unterbrechen dieser Bewegung führte zur Verteilung der Körner entlang des Randes der Schüssel. Dabei sanken dichte Körner (Quarz, Feldspat) wesentlich schneller zu Boden als scherbenförmige Tephra. Diese wurde mittels Pasteurpipette abgesaugt und mit der übrigen Tephra im Probenbehälter vereint und dort erneut fraktioniert.

Die Trennung durch Schwenken und Absetzenlassen einer Suspension stellt ein altes Verfahren zur Abtrennung von spezifisch schweren Mineralien und Edelmetallen dar. Anstatt der hier verwendeten Glasschale werden dabei sog. Sichertröge und Waschteller eingesetzt [65].

Trennschärfe Das Auftreten einer relativ scharfen Grenzschicht (Abb.4.6-B) zwischen trüber Suspension und klarem Überstand zeigte die Wirksamkeit der Abgießmethode an und ist ein Anzeichen für das Vorherrschen einer engen Korngrößenverteilung [67]. Durch die wiederholte Spülung einer Fraction mit destilliertem Wasser wurden - unter Berücksichtigung der Absetzzeit - jene Partikel entfernt, die zum Zeitpunkt des Abgießens noch in Schwebel waren. Der im Rückstand verbleibende Restanteil an kleineren Partikeln wurde bei der nächsten Spülung erneut auf das gesamte Suspensionsvolumen verteilt.

4.3.6. Abtrennung von Bimssteinstücken

Kleine Bimse ($D \leq 3mm$) Die Abtrennung von Bimssteinstücken erfolgte nach der Karbonat- und Tonabtrennung. Dabei wurden die Proben entweder im trockenen Zustand geschüttelt (PKV 10/1) oder erneut in Wasser aufgeschlemmt, wobei Bimsstücke aufschwammen (PKV 10/2 und 21/1) bzw. langsam

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

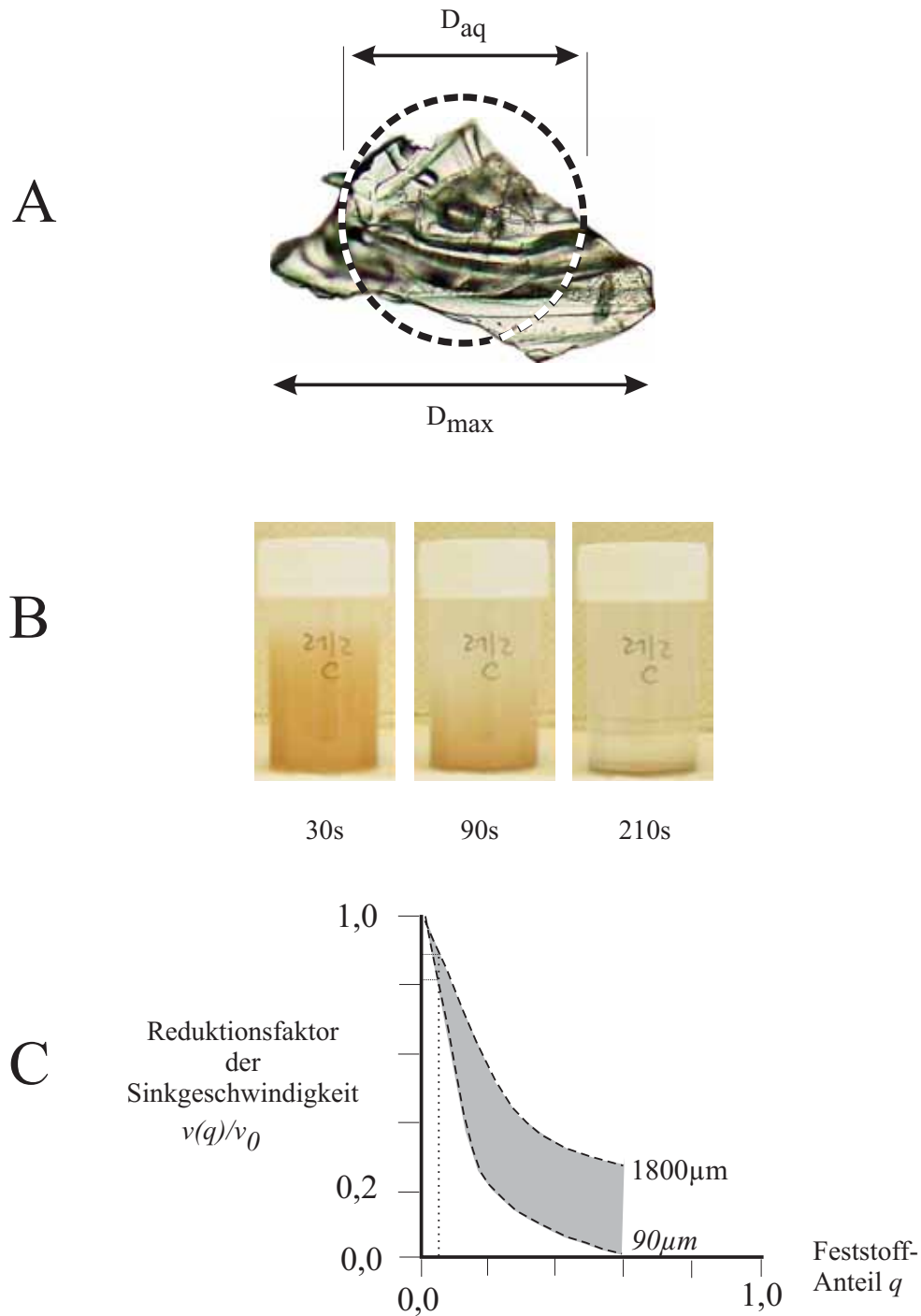


Abbildung 4.6.: **Sedimentation:** *A* - Scherbengestalt: Maximaler Durchmesser D_{max} (Messgröße) und hydraulischer Äquivalentdurchmesser D_{aq} , *B* - Absetzvorgang von Fraktion 21/2-C, Wassersäule: 5 cm; *C* - Abnahme der relativen Sedimentationsgeschwindigkeit $\frac{v(c)}{v_0}$ mit zunehmender Feststoffkonzentration c_0 (Angabe als relativer Volumenanteil) nach [66]

4. Präparativer Teil

sanken (PKV 17). Aufschwimmende Bimsstücke ("Schwimmer") wurden mittels Kunststoff-Pinzette der Aufschlämmung entnommen, während die Bimsstücke von PKV 17 aufgrund ihres langsamen Absinkens ("Nichtschwimmer") in der Glassäule abgetrennt werden konnten (Abb.A.3-A). Die Isolation der sehr kleinen Stücke ($D \leq 1 \text{ mm}$) von Probe PKV 17 erfolgte durch Aussortieren mittels Spatel. Dabei wurden die noch feuchten Stücke auf ein Blatt Filterpapier geschoben. Die Trocknung erfolgte mittels Infrarot-Lampe.

Die isolierten Stücke waren alle sehr zerbrechlich²¹, sodass auf eine Reinigung mittels Ultraschall verzichtet wurde. Stattdessen wurden die Bimskörner $1 \times$ mit destilliertem Wasser vorsichtig geschüttelt und das trübe Waschwasser abgegossen.

Große Bimse ($D \geq 7 \text{ mm}$) Von der beinahe reinen Bimsprobe PKV 14 wurde ein Stück pulverisiert und in Korngrößen getrennt (14A und 14B), während ein zweites Stück gepulvert aber ohne Sedimentation analysiert wurde (14). Zur Reinigung wurde das Stück für 3×10 Minuten in destilliertem Wasser mit Ultraschall bestrahlt. Nach der dritten Wiederholung war keine Trübung des Waschwassers mehr erkennbar.

Das Zerkleinern der Bimssteinstücke von PKV 14 erfolgte im Achatmörser. Nach Gebrauch wurde er mit Quarzsand²² ausgerieben. Die gepulverte Probe wurde in einen neuen Kunststoffbehälter eingewogen und getrocknet.

4.3.7. Ergebnis der Sedimentation

Die in Korngrößen fraktionierten Proben wurden mikroskopisch auf ihren Gehalt an Tephra untersucht. Dieser wurde durch wiederholte Auszählung (Abb.4.12-B) unterschiedlicher Bezirke eines Tropfpräparates (Abb.4.2-B) der betreffenden Fraktion ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb.4.7 dargestellt. Abb.4.8 gibt die Massenanteile der Fraktionen für die sedimentierten Proben wieder. Mithilfe der Sedimentation konnten einige Fraktionen erhalten werden, die relativ reich an Tephra waren und eine einheitliche Korngrößenverteilung aufwiesen. Die mittlere Korngröße aller Proben lag nach Abb.4.8 im Bereich von $100 \mu\text{m}$ (Fraktion B) und entspricht daher feinem Sand²³.

²¹Probe PKV 10/2 (Bims, 3Stück) zerfiel im Ultraschallbad.

²²Quarzsand, p.A., Merck(D)

²³siehe Abb.2.5

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

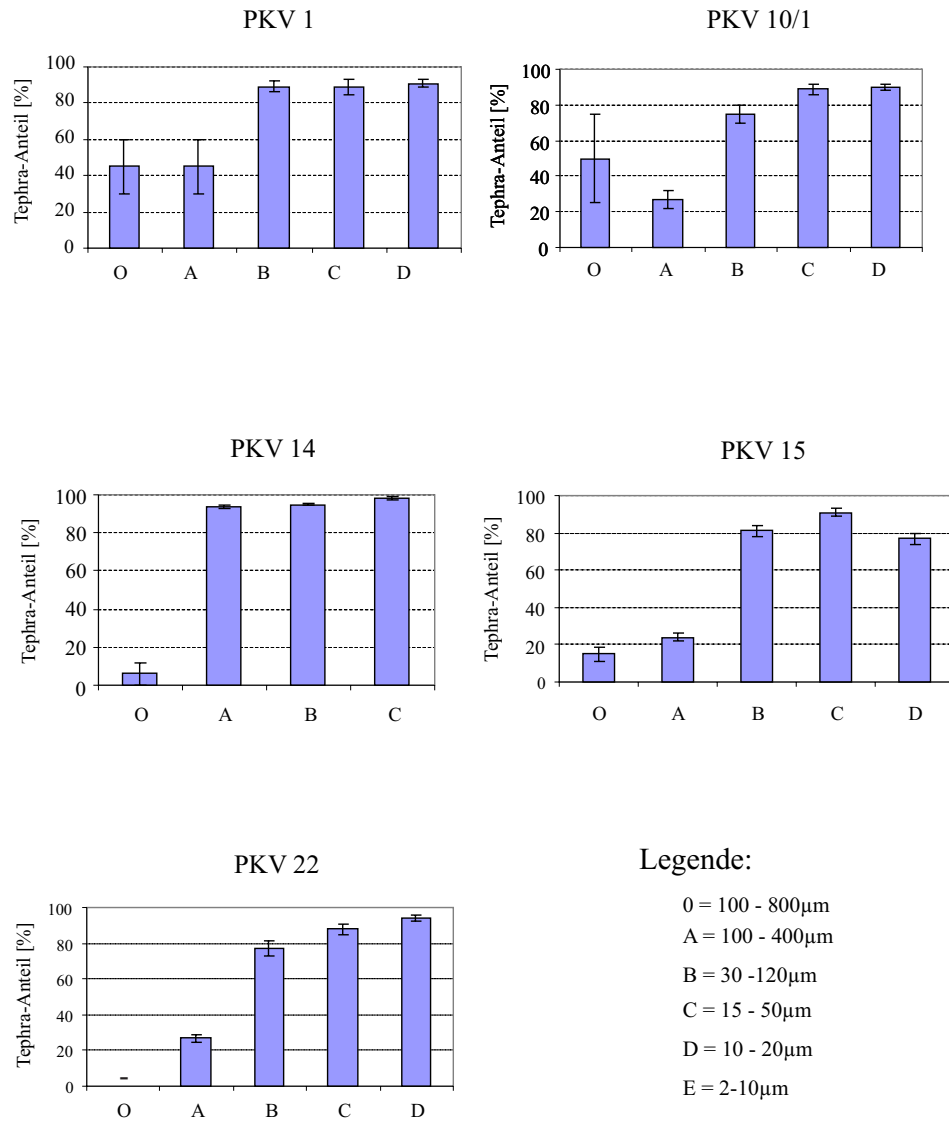


Abbildung 4.7.: **Wiederholte Sedimentation Pal1** - Tephra-Anteil der Fraktionen 0 - D, Angabe in Kornprozent

4. Präparativer Teil

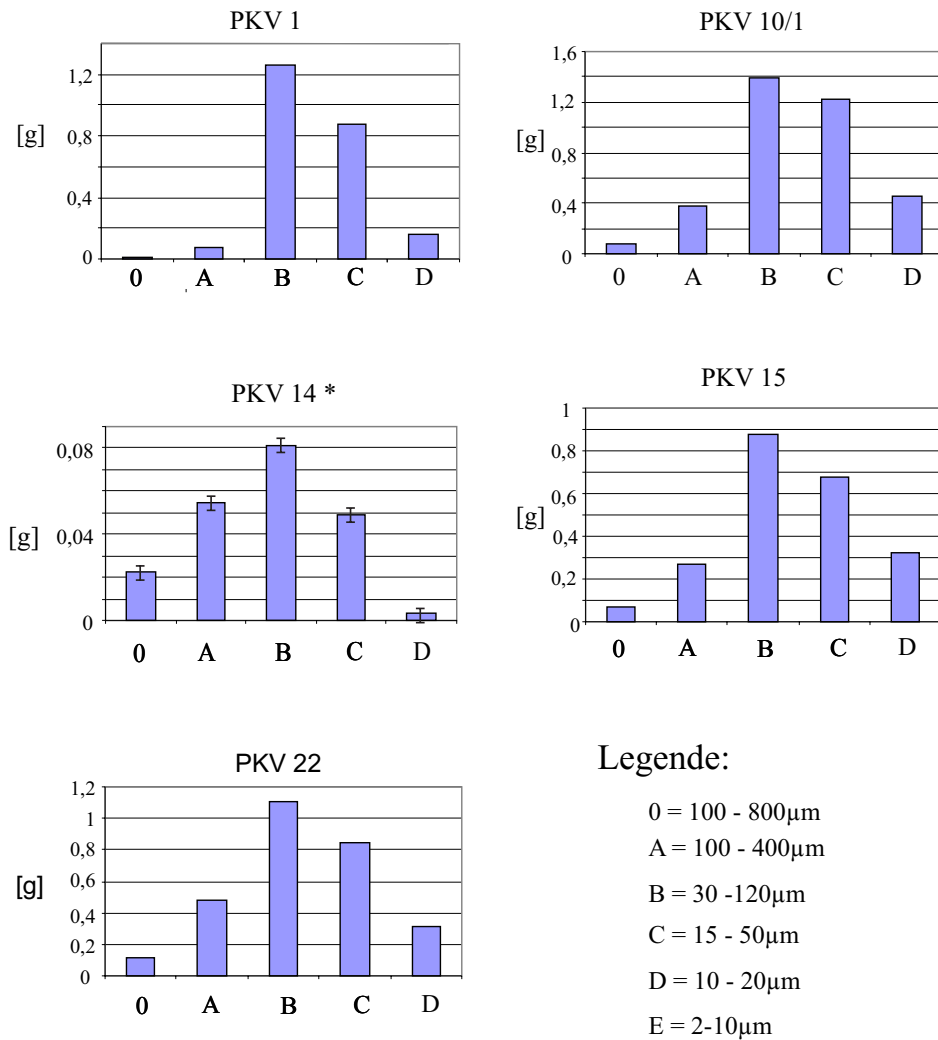


Abbildung 4.8.: **Wiederholte Sedimentation Pal1** - Massenverteilung der Fraktionen 0 - D, ^(*): Probe PKV 14, zerkleinerter, sedimentierter Bims (1 Stück, 7 mm)

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung

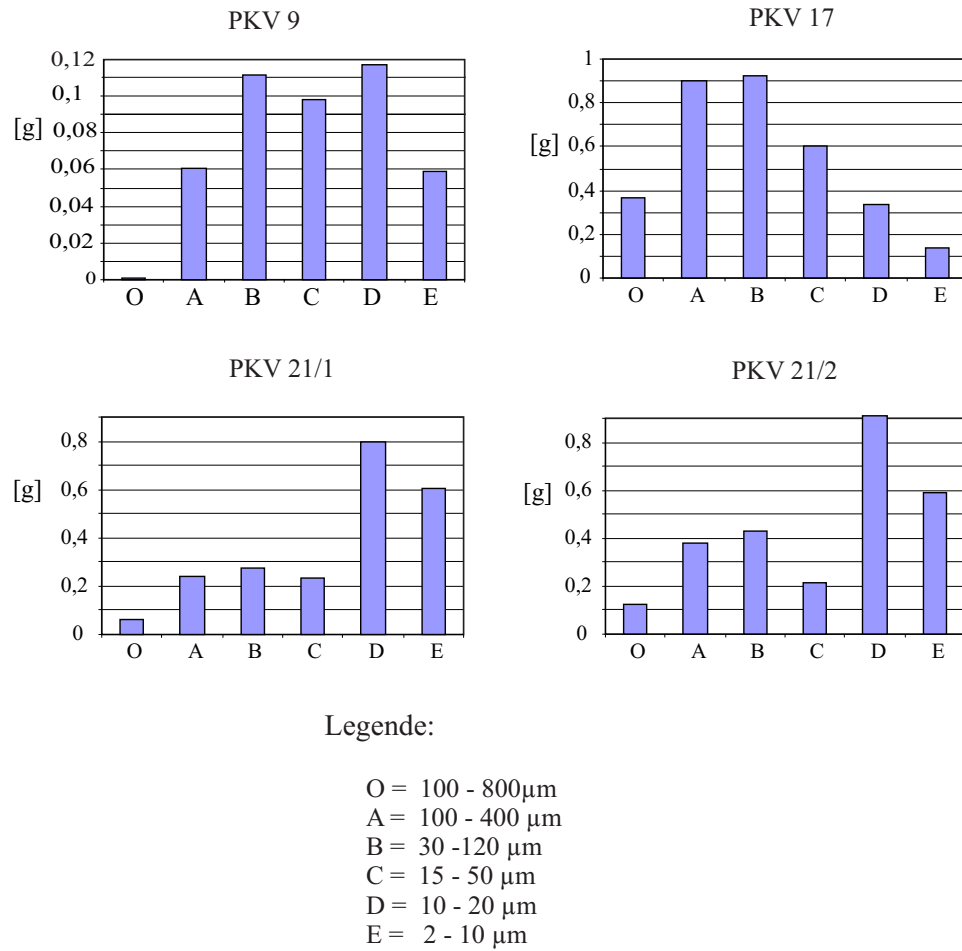


Abbildung 4.9.: **Wiederholte Sedimentation Pal2** - Massenverteilung der Fraktionen 0 - E

4. Präparativer Teil

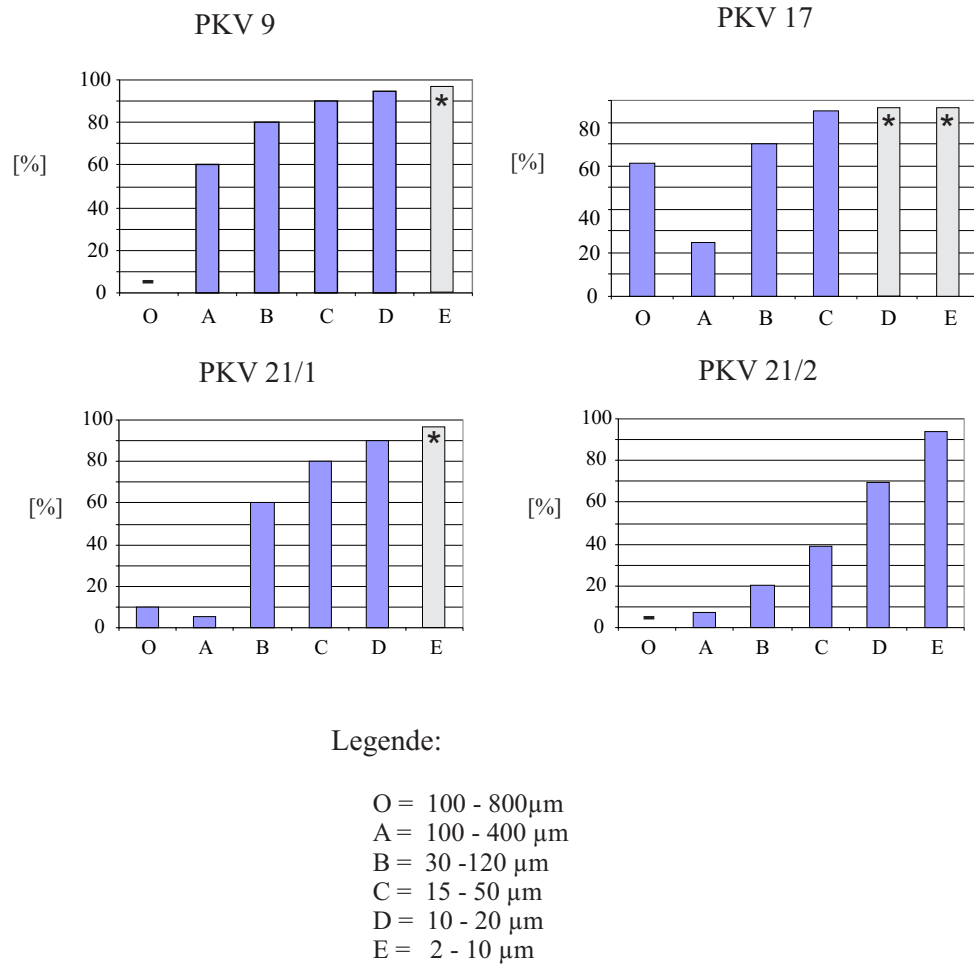
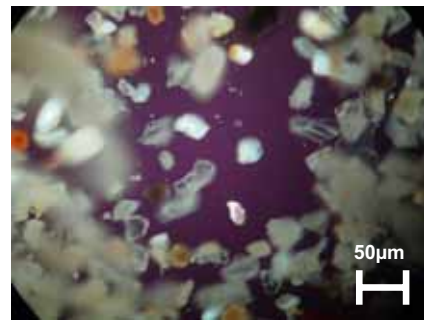


Abbildung 4.10.: **Wiederholte Sedimentation Pal2** - Tephra-Anteil, Angabe in Kornprozent, “-”: nicht bestimmt, “*”: geschätzt

4.3. Säureunlöslicher Rückstand - Sedimentationstrennung



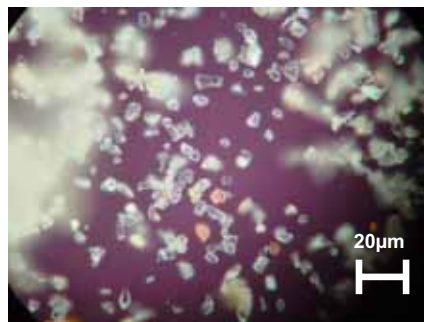
9A



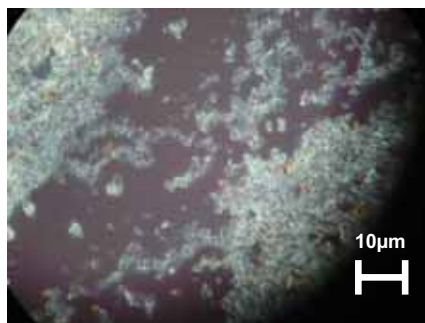
9B



9C



21/1D



21/1E

Legende:

A = 100 - 400µm

B = 30 - 120µm

C = 15 - 50µm

D = 10 - 20µm

E = 2 - 10µm

Abbildung 4.11.: **Wiederholte Sedimentation** - Tephrareiche Fraktionen

4. Präparativer Teil

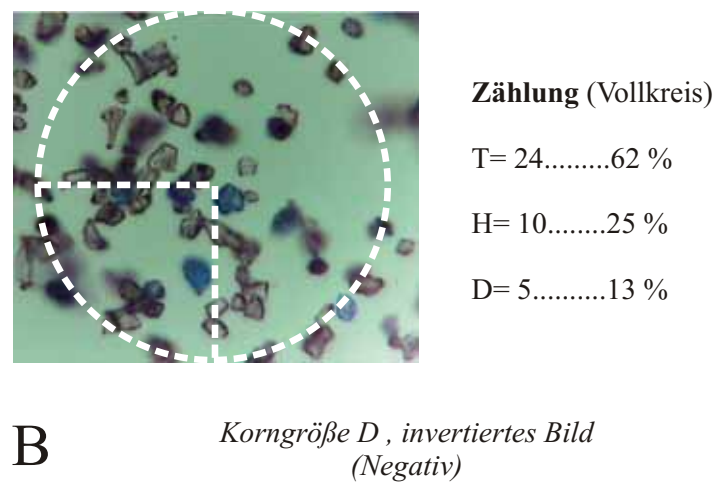
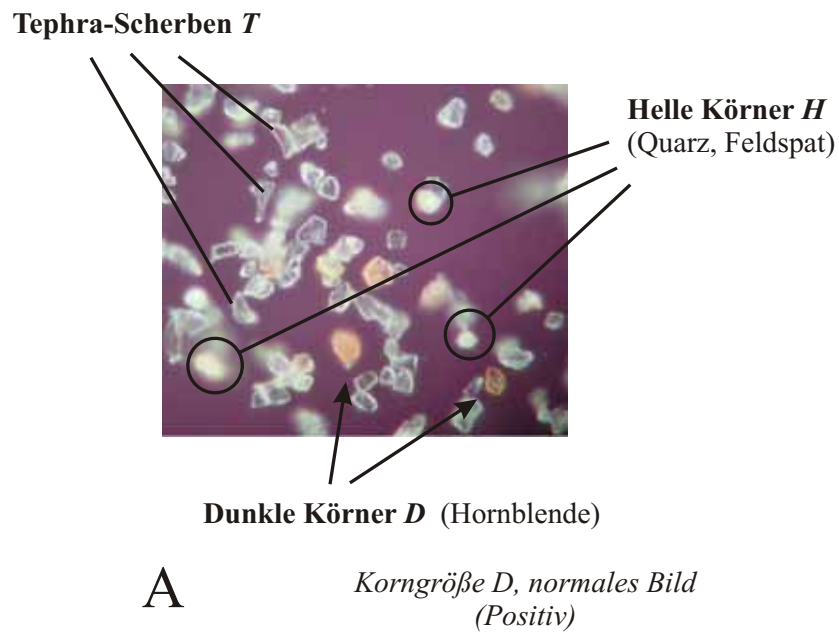


Abbildung 4.12.: **Zuordnung & Zählung:** *A* - Zuordnung von Körnern, *B* - Auswertung durch Zählung

4.4. Magnet-Trennung

Da für die durchgeführten Versuche Vorkenntnisse über magnetische Eigenschaften von Materie notwendig waren, werden zuerst die wichtigsten Begriffe und Phänomene erläutert. Danach folgt die Beschreibung der Versuche (p.72) und eine kurze Deutung der Ergebnisse (p.83).

4.4.1. Grundlagen

Magnetische Trennmethoden

Die Trennung von Mineralien im Magnetfeld wird im Labormaßstab oft mit Hilfe von Magnetscheidegeräten²⁴ durchgeführt. Eine Trennung von basaltischer Tephra wurde in [77] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen rhyolitische Tephra aus der Feinsandfraktion²⁵ einer aufgeschlossenen Bodenprobe anzureichern und ihr Verhalten im Magnetfeld zu beobachten. Die untersuchte Tephra weist Eisengehalte²⁶ von 1,5 - 2,5% Fe auf, während für isolierte Quarz- und Feldspatkörner nur geringe Eisengehalte vermutet wurden (Tab.4.5).

Bezeichnungen Allgemein wird die Abtrennung von magnetischen Stoffen in Feldern mit hohem Gradienten als *High Gradient Magnetic Separation* (HMGS) bezeichnet, wobei in der Regel normal- bzw. supraleitende²⁷ Elektromagnete Verwendung finden [79], [80]. Der Einsatz von weitauslaufenden, "offenen" Magnetfeldern wird hingegen als *Open Gradient Magnetic Separation* (OMGS) bezeichnet [81], [82].

Materie im Magnetfeld

Begründet kann die Wechselwirkung von Materie mit Magnetfeldern auf molekularer Ebene. Zunächst soll aber ein Überblick über die Phänomene Dia-, Para- und Ferromagnetismus gegeben werden²⁸.

Diamagnetismus Diamagnetische Stoffe erzeugen bei Anlegen eines Magnetfeldes ein Magnetisierungsmuster, das dem äußeren Feld entgegengesetzt proportional ist. Das negative Vorzeichen der Magnetisierung geht auf die in der Elektronenhülle induzierten Ströme zurück, deren Magnetfeld immer dem äußeren Feld entgegengesetzt ist²⁹. Diamagnete versuchen demnach aus dem Magnetfeld zu entweichen, ihre Suszeptibilität (p.66) ist negativ.

²⁴z.B. Frantz-Isodynamic Magnetscheider, aus [64], p.91 und [65], p.142

²⁵Siehe p.61

²⁶Siehe [28],[41] und [37]

²⁷[78]

²⁸Zur genaueren Darstellung siehe [63], p.104 ff., [14], p.229 und [83], p.427 ff.

²⁹Diese Gesetzmäßigkeit ist als Lenz'sche Regel bekannt[63],p.120

4. Präparativer Teil

Mineral	Anteil (%)	Suszeptibilität χ ($\cdot 10^{-6}$)
rhyolith. Tephra	80-95	+250-+38000
Plagioklas	4-7	-13 - -17
Orthopyroxen (Hypersthen)	4	+1500 - +1800
Klinopyroxen (Augit)	3	n.d.
Biotit	< 1	+1500-+2900
Amphibol	< 1	n.d.
Magnetit	2-3	+1000000-+5700000
Titanomagnetit	< 1	+130000-+620000
Ilmenit	< 1	+2200-+3800000

Tabelle 4.5.: **BO-Bims**: Suszeptibilitäten von Mineralien aus BO-Bims, Anteile nach [84], p.206 f. und [85], p.57 f., Suszeptibilitäten aus [86], p.190f., *n.d.*= nicht verfügbar

Mineral	Suszeptibilität χ ($\cdot 10^{-6}$)
Ton	+170-+250
Illit(1,4%FeO u. 4,7%Fe ₂ O ₃)	+410
Quarz	-1,3--1,7
Kalzit	-7--39
Gips	-13--29
Phyllit	+1600
Quarzit	+1400

Tabelle 4.6.: Suszeptibilitäten von Bodenmineralien, aus [86], p.190f. sowie [87], Tab.3, Fig.3A,3C

Paramagnetismus Paramagnetika besitzen permanente magnetische Dipole, die aufgrund der thermischen Bewegung völlig ungeordnet vorliegen und somit kein messbares Magnetfeld erzeugen. Erst bei Anlegen eines externen Magnetfeldes wird ein Teil der Dipole ausgerichtet und erzeugt eine Magnetisierung der Substanz, die in Richtung des angelegten Feldes zeigt und diesem proportional ist (Abb.4.13-A). Paramagnetische Stoffe werden in das erregende Magnetfeld hineingezogen, ihre Suszeptibilität ist positiv.

Ferromagnetismus Im Gegensatz zu den ersten beiden Gruppen wechselwirken die Dipole nun untereinander³⁰, wodurch magnetisch orientierte Bezirke entstehen³¹. Ferromagnetismus stellt ein kollektives Phänomen dar und tritt nicht bei

³⁰Ein vereinfachte quantenmechanische Behandlung des Ferromagnetismus findet sich in [83], p.455 ff.

³¹sog. *Weiss* 'sche Bezirke, nach Pierre WEISS, 1865 - 1940

einzelnen Atomen oder Molekülen auf. Mit zunehmender magnetischer Erregung $\mathbf{H}$ richten sich die Bezirke nach dem äußeren Feld aus. Im Vergleich zu paramagnetischen Stoffen erreicht die Magnetisierung $\mathbf{M}$ schon bei sehr geringer Erregung $\mathbf{H}$ sehr große Werte, wodurch die Suszeptibilität sehr große positive Werte annehmen kann.

Dieser Umstand wird zur Verstärkung von Magnetfeldern durch Verwendung von ferromagnetischen Stoffen wie z.B. Eisen ausgenützt. Sind alle magnetischen Domänen ausgerichtet, so ist der Sättigungswert $\mathbf{M}_s$ der Magnetisierung erreicht (Abb.4.13-A). Beim Verringern der magnetischen Erregung bleibt der Stoff auch bei $\mathbf{H} = 0$ magnetisiert, man spricht von remanentem Magnetismus. Dieser ist bei Mineralien wie Magnetit bzw. Titanomagnetit zu beobachten [14], [86].

Oberhalb einer bestimmten Temperatur (*Curie*-Temperatur) ist die Kopplung der Dipole nicht mehr möglich. Das Material zeigt nur noch paramagnetisches Verhalten.

Wichtige Größen

Dipolmoment und Magnetisierung Magnetische Felder sind immer auf bewegte elektrische Ladungen (Ströme) zurückzuführen³². Das Dipolmoment eines Kreisstroms wird als Produkt aus Stromstärke I und umschlossener Kreisfläche A definiert:

$$\mathbf{p}_m = I A \quad (4.4)$$

Es besitzt die Einheit

$$[\mathbf{p}_m] = 1 A \cdot m^2 \quad (4.5)$$

Atomare magnetische Dipole werden durch Bahn- und Eigendrehimpulse der Elektronen verursacht, wenn diese sich aufgrund ungerader Anzahl oder aus geometrischen Gründen nicht gegenseitig aufheben. So nimmt das Dipolmoment vieler Übergangsmetallionen mit der Anzahl an ungepaarten Elektronen der d- und f-Orbitale zu, da diese mit wachsender Besetzung zunächst nur einfach besetzt werden (HUND'sche Regel). Die Angabe erfolgt in Vielfachen von μ_B (*Bohr'sches Magneton*), der Einheit des Dipolmoments des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms:

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} A/m^2 \quad (4.6)$$

$\mathbf{M}$ gibt die Vektorsumme der atomaren Dipolmomente $\mathbf{p}_m$ pro Volumeneinheit der Probe an:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{p}_m \quad (4.7)$$

Die Einheiten von Magnetisierung und magnetischer Erregung sind :

$$[\mathbf{M}] = 1 \frac{A \cdot m^2}{m^3} = 1 \frac{A}{m} = [\mathbf{H}] \quad (4.8)$$

³²[88], p.250

4. Präparativer Teil

In Anlehnung an [63], p.79 werden $\mathbf{H}$ als magnetische Erregung und $\mathbf{B}$ als magnetische Feldstärke bzw. magnetische Flussdichte bezeichnet. $\mathbf{B}$ wird in Tesla (T) gemessen

$$[\mathbf{B}] = 1 \frac{Vs}{m^2} = 1T \quad (4.9)$$

und ist mit $\mathbf{H}$ über Glchg.4.11 verknüpft. In Vakuum und angenähert in Luft gilt

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (4.10)$$

während in einem Stoff mit Magnetisierung $\mathbf{M}$ folgende Abhängigkeit gilt

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (4.11)$$

$$= \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \chi \mathbf{H} \quad (4.12)$$

$$= \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \quad (4.13)$$

$$= \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (4.14)$$

Hierbei stellt $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$ die Permeabilitätskonstante des Vakuums dar, während μ die stoffspezifische, relative Permeabilitätskonstante darstellt. Für Dia- und Paramagnete ist μ dem Betrag nach etwas größer als Eins, während es für Ferromagnetika Werte von einigen Tausend erreichen kann.

Suszeptibilität Der Proportionalitätsfaktor zwischen Magnetisierung $\mathbf{M}$ einer Substanz und der magnetischen Erregung $\mathbf{H}$ wird als Suszeptibilität χ bezeichnet:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (4.15)$$

Die Kenntnis der Suszeptibilität χ ermöglicht es nach Glchg.4.25 die magnetische Kraft auf ein Partikel im Feld $\mathbf{B}$ abzuschätzen. Die zuvor erläuterte Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bewirkt eine entsprechende Abhängigkeit für χ :

$$\chi = \frac{\mu_0 n p_m^2}{3kT} \quad (4.16)$$

Der Zähler steht dabei für die potentielle Energie der Dipole im Magnetfeld, während der Nenner die thermische Energie darstellt. Die Anzahl n an Dipolen pro Volumseinheit kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$n = \frac{f \rho N_A}{100 \cdot M_X} \quad (4.17)$$

Dabei bezeichnet f den Prozentsatz an paramagnetischer Substanz X, M_X das Molgewicht von X und ρ die Dichte der Probe. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ steht für die Loschmidt'sche Zahl.

Eisen in Glaspartikeln Unter der Annahme, dass in Silikatmatrix isolierte Eisen-Ionen vorliegen, ergibt sich für Glas der Dichte $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$ und einem mittleren Eisengehalt von 2% Fe^{2+} eine Anzahldichte von

$$n = 5,6 \cdot 10^{26} \text{ Fe}^{2+} / \text{m}^3 \quad (4.18)$$

Letzere besitzen ein Dipolmoment von etwa fünf Bohrschen Magnetonen μ_B ³³, sodass sich ein magnetisches Moment vom Betrag

$$p_m = 5\mu_B = 46,4 \cdot 10^{-24} \text{ A/m}^2 \quad (4.19)$$

pro Ion ergibt. Setzt man diese Werte in Glchg.4.16 ein, so ergibt sich die Suszeptibilität der Glaspartikel zu

$$\chi_{Tephra} = 1,2 \cdot 10^{-4} \quad (4.20)$$

Partikel im Magnetfeld [89, 78, 90]

Gemäß der Beziehung

$$\mathbf{F} = \mathbf{P}_m \text{grad } \mathbf{B} \quad (4.21)$$

erfährt ein Dipol mit Moment $\mathbf{P}_m$ nur in inhomogenen Feldbereichen eine Kraft. Dabei stellt $\text{grad } \mathbf{B}$ die Ableitung der drei Komponenten B_x , B_y und B_z nach den drei Raumrichtungen x , y und z dar. Im vereinfachten Fall kann auch die Abnahme entlang einer ausgezeichneten Achse x wie der Magnetisierungsachse mit

$$\text{grad } \mathbf{B} \approx \frac{dB_x}{dx} \quad (4.22)$$

berechnet oder über

$$\text{grad } \mathbf{B} \approx \frac{\Delta \mathbf{B}}{\Delta x} \quad (4.23)$$

gemessen werden (Abb.4.13-C). Bei bekanntem Gradienten erfährt ein paramagnetisches Partikel bestehend aus n Dipolen mit Gesamtmoment P_m

$$\mathbf{P}_m = \sum_{i=1}^{i=n} \mathbf{p}_i = \chi \frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0} V \quad (4.24)$$

die Kraft

$$\mathbf{F} = \chi \cdot \frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0} V \text{grad } \mathbf{B} \quad (4.25)$$

welche das Teilchen an den Ort zunehmender Feldstärke zieht.

Zur Bildung starker lokaler Gradienten dienen spitz zulaufende Polschuhe sowie durch ein Hintergrundfeld magnetisierte Einbauten wie Drähte und Leisten aus Stahl [79]. Die hohe Feldstärke $\mathbf{B}_{max}$ an der Oberfläche des Materials geht über eine kurze Distanz Δx auf die Umgebungsfeldstärke $\mathbf{B}_0$ des Hintergrundfeldes zurück. Δx liegt dabei meist in der Größenordnung der Dicke $2a$ des eingebauten Objekts (siehe Abb.4.13-C).

³³nach [83], p.438

4. Präparativer Teil

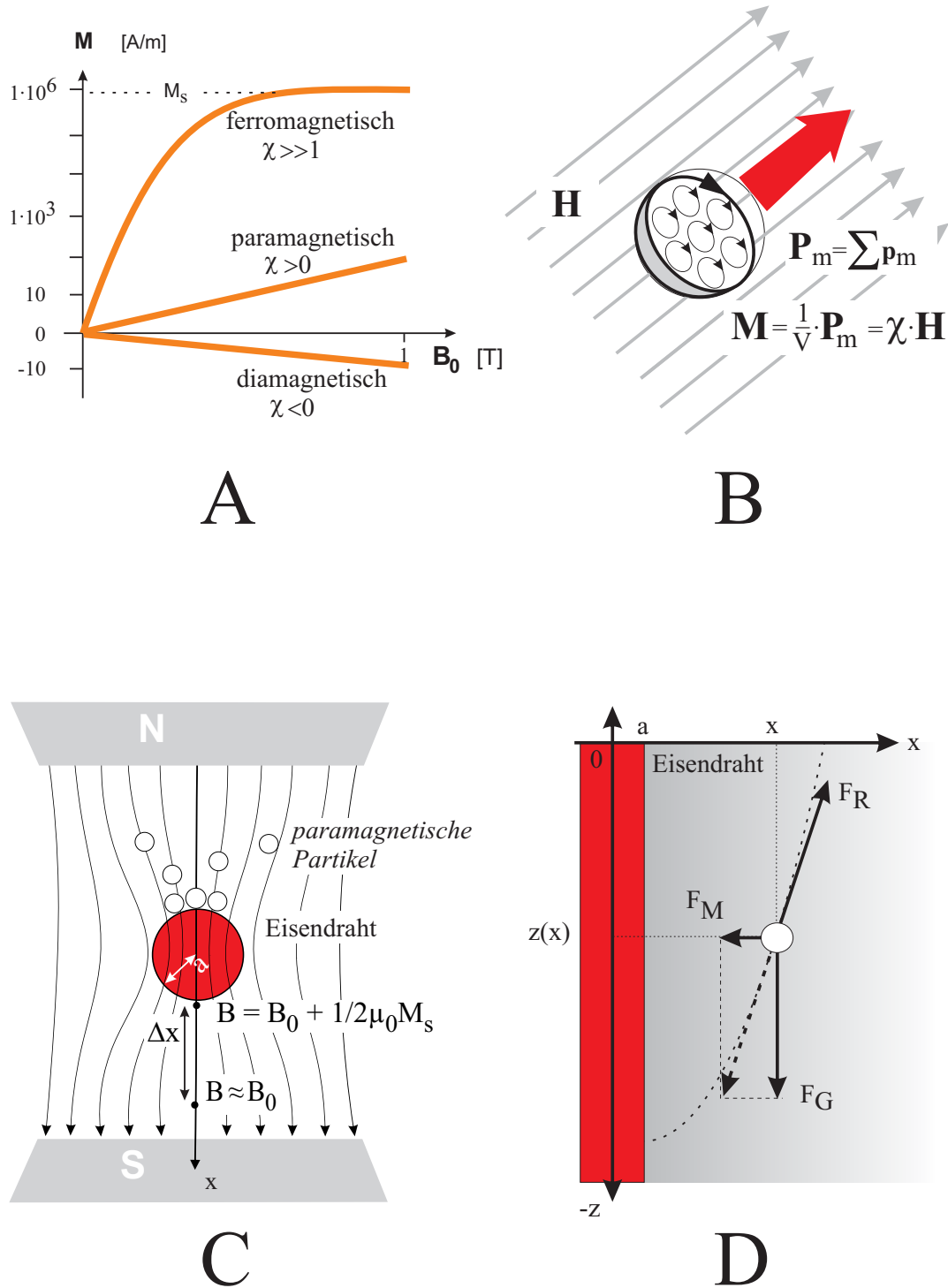


Abbildung 4.13.: **Magnettrennung:** *A* - Magnetisierungsverhalten von Stoffen [63], *B* - Gesamtdipolmoment P_m eines Partikels als Summe der atomaren Einzelmomente p_m [63], *C* - Feldverstärkung durch ferromagnetisches Objekt [79], *D* - Kräfte auf suspendiertes magnetisiertes Partikel : Schwerkraft F_G , Reibungskraft F_R , magnetische Kraft F_M [91]

Abschätzung von grad $\mathbf{B}$ Der Gradient lässt sich im Fall eines quer zur Achse magnetisierten Drahtes folgendermaßen abschätzen: Direkt an der Oberfläche des Drahtes kann $\mathbf{B}$ entlang der Symmetrieachse³⁴ als Summe aus angelegter Feldstärke $\mathbf{B}_0$ und Sättigungsmagnetisierung $\mu_0 \mathbf{M}_S$ dargestellt werden. Der Faktor $\frac{1}{2}$ gilt für lange zylindrische Körper, die senkrecht zur Zylinderachse magnetisiert sind³⁵

$$\mathbf{B}_{ges} = \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M}_S + \mathbf{B}_0 \quad (4.26)$$

Die Sättigungsmagnetisierung M_s des Eisendrahtes wird bereits bei relativ kleinen Feldstärken $\mathbf{B}_0 \geq 0,5T$ erreicht und kann daher über den Regelbereich des Hintergrundfeldes (0,6 -1,8 T) als konstant angesehen werden (Abb.4.13-A). In der Entfernung $\Delta x \simeq a$ beträgt die magnetische Feldstärke nur mehr $\mathbf{B}_0$, sich folgender Gradient ergibt:

$$\text{grad} \mathbf{B} = \frac{\mu_0 \mathbf{M}_S}{a}. \quad (4.27)$$

Der Zusammenhang zwischen $\mathbf{M}$ und $\mathbf{B}_0$ kann aus der Magnetisierungskurve der verwendeten Eisenlegierung abgelesen werden (Abb.4.13-A). Da diese für den verwendeten Stahlsorte nicht vorhanden war, wurde für die Sättigungsfeldstärke $\mu_0 M_s$ ein Literatur-Wert von 2,1 Tesla angenommen³⁶. Durch Einsetzen in Glchg. 4.27 erhält man folgenden Ausdruck für die magnetische Kraft $\mathbf{F}_m$ auf ein Partikel der Suszeptibilität χ :

$$\mathbf{F} = \frac{\chi \mathbf{B}_0 V \mathbf{M}_S}{a} \quad (4.28)$$

Kenngrößen

Magnetische Geschwindigkeit Partikel, die mit konstanter Geschwindigkeit v_0 gemäß Glchg.4.1 absinken, erfahren nur die ihrer Gewichtskraft entgegenwirkende Reibungskraft F_R . Beim Eintritt in das inhomogene Magnetfeld in Nähe der magnetisierten Kanten bzw. Drähte beginnt bei der hier vorliegenden Geometrie die magnetische Kraft F_M senkrecht zur ursprünglichen Bewegungsrichtung zu wirken (Abb.4.13-D). Sie bewirkt eine horizontale Geschwindigkeitskomponente³⁷, deren Größe aus dem Gleichgewicht zwischen magnetischer Kraft und Reibungskraft ergibt und daher oft als *magnetische* Geschwindigkeit v_m bezeichnet wird³⁸.

$$F_M = F_R \quad (4.29)$$

Einsetzen ergibt folgenden Ausdruck:

³⁴Die Symmetrieachse (x) liegt parallel zum erregenden Magnetfeld B_0

³⁵[83], p.378.

³⁶Mittelwerte für M_S bei magnetischer Erregung $H_0 \geq 5,8 \cdot 10^5 A/m$: 2,17 Tesla bzw. 2,14 Tesla für Reineisen ($\alpha - Fe$) nach [83] bzw. [92], p.255 und 2,07 Tesla für Stahlguß nach [93], p.159

³⁷Da die vektoriellen Eigenschaften in den folgenden Kapiteln nicht explizit vorkommen, wird auf Fettdruck verzichtet

³⁸[78], [90]

4. Präparativer Teil

$$\chi \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{H_0 \mu_0 M_S}{a} = 6 \pi \eta R v_M \quad (4.30)$$

Löst man nach v_M auf, so erhält man die magnetische Geschwindigkeit v_M als Funktion der Versuchsparemeter Partikelradius R , Fluidviskosität η und Dicke des eingebauten Objekts³⁹ a :

$$v_M = \frac{2 \chi H_0 \mu_0 M_S R^2}{9 \eta a} \quad (4.31)$$

Das Verhältnis $\frac{v_m}{v_0}$ ermöglicht eine Abschätzung, ob eine Abtrennung möglich ist oder nicht, wobei folgendes Kriterium verwendet werden kann:

$$\frac{v_m}{v_0} \gg 1 \quad (4.32)$$

Einfangreichweite Die Reichweite der magnetischen Kraft wird durch die Abstandsabhängigkeit des Feldgradienten $\text{grad } B(r)$ begrenzt. Der Wirkungsbereich Δx wird bisweilen mit dem halben Durchmesser a des ferromagnetischen Objekts gleichgesetzt [79]. Eine genauere theoretische Behandlung ergibt eine Abhängigkeit des Gradienten zur dritten Potenz des Abstands r (p.123). Dünne magnetisierte Objekte wirken zwar stärker, aber auch weniger weit (p.83). Um dieselbe Menge an Material abscheiden zu können, muss die Anzahl der Einbauten vergrößert werden.

Fixierung von Partikeln

Haftreibungskraft Berechnet man die magnetische Kraft auf Tephrapartikel analog zu Glchg.4.25, so erhält man Werte, die in der Größenordnung der Gewichtskraft F_G der Partikel liegen. Zur Fixierung der Partikel an der Glaswand muss die Haftreibungskraft F_{HR} größer als die Schwerkraft F_G des Partikels sein:

$$F_M \cdot \mu_{HR} = F_{HR} \geq F_G \quad (4.33)$$

Haftreibungskraft F_{HR} und magnetisch verursachte Anpresskraft F_M sind in erster Näherung (Reibungsgesetze) zueinander proportional:

$$F_M \cdot \mu_{HR} = F_{HR} \quad (4.34)$$

Die in der Literatur⁴⁰ angeführten Reibungskoeffizienten gelten streng nur für die dort bezeichneten Messbedingungen, wie z.B. der Haftreibungskraft zweier aneinandergedrückter, geschmierter Glasplatten. Dennoch wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe der angeführten Reibungskoeffizienten zumindest die Größenordnung der Reibungskräfte von Glaspartikeln an einer nassen Glaswand abzuschätzen. Dabei wurde nach [95] als Haftreibungskoeffizient $\mu_{HR} \geq 0,2$ gewählt.

³⁹Draht, Stahlleiste

⁴⁰[94], p.32; [24], p.183; [95]

Aus Glchg.4.25 erhält man durch Einsetzen

$$F_M \cdot \mu_{HR} \geq F_G \quad (4.35)$$

$$\chi \cdot \frac{B_0}{\mu_0} V \text{grad } B \geq \rho V g \quad (4.36)$$

Durch Umformen ergibt sich eine untere Schranke für das Produkt aus Magnetfeldstärke und Gradient, den sog. *Kraftterm* $B_0 \cdot \text{grad } B$:

$$B_0 \cdot \text{grad } B \geq \frac{\rho g \mu_0}{\chi \mu_{HR}} \quad (4.37)$$

mit

B_0	Magnetfeldstärke (Drahtoberfläche, Glaswand), in [T].
$\text{grad } B$	Magnetfeld-Gradient (Drahtoberfläche, Glaswand), in [T/m].
ρ	Dichte von rhyolithischem Glas: $\rho = 2500 \text{ kg/m}^3$.
g	Schwerebeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.
μ_0	Permeabilitätskonstante, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$.
χ	magnetische Suszeptibilität, $\chi_{Tephra} \simeq 1,2 \cdot 10^{-4}$.
μ_{HR}	Haftreibungskoeffizient Glas auf Glas (geschmiert) $0,2 < \mu_{HR} < 0,5$.

Durch Einsetzen ergeben sich für den Kraftterm Werte im Bereich von

$$500T^2/m < B_0 \cdot \text{grad } B < 1300T^2/m \quad (4.38)$$

Dabei gilt der größere Wert für die untere Grenze des Haftreibungskoeffizienten ($\mu_{HR} = 0,2$).

4.4.2. Versuche

Fragestellungen

Alle im folgenden beschriebenen Versuche hatten eine Anreicherung von Tephra im Probenmaterial zum Ziel. Die ersten Versuche dienten zur Orientierung, wobei sich folgende Fragestellungen ergaben:

1. Was passiert beim Eintritt in der felderfüllten Bereich ?
2. Bleibt Material an den Polen haften und wenn das der Fall sein sollte, Welches? (p.74)
3. Wie kann die Feldverteilung verbessert werden ? (p.75 und p.78)
4. Wie groß sind Feldstärke und Feldgradient ? (p.82)
5. Wie unterscheiden sich verwendeten Abscheidemethoden ? (p.83)
6. Unterscheiden sich durch Magnettrennung aufbereitete Proben von unaufbereiteten Proben ? (p.86)

Auf die genannten Fragen konnten erst im Lauf der Versuche und in der Rückschau befriedigende Antworten gegeben werden. Auf den folgenden Seiten findet sich eine der Beschreibung der durchgeführten Versuche (p.72 - p.83). Die Antworten auf die oben angeführten Fragen werden im Anschluß daran gebracht.

Versuchsaufbau

Magnet Die Versuche wurden an einem Elektromagneten⁴¹ in der Reaktorhalle des Atominstututs durchgeführt (Abb.4.14). Der Magnet war drehbar gelagert, wodurch die Zugänglichkeit des Feldbereiches wesentlich erleichtert wurde. Die Stromversorgung erfolgte mittels Netzgerät, welches zugleich die Kühlwasserversorgung überwachte. Magnet und Netzgerät waren für Ströme bis 60 Amp. ausgelegt. Im Lauf der Versuche wurde der gesamte Arbeitsbereich von 0,1 - 60 Amp. durchfahren.

Die sedimentierte Mineral-Fraktion aus Kap.4.3.4 bzw. 4.3.5 durchquerte in einer wassergefüllten Glassäule, das senkrecht zur Fallbewegung wirkende Magnetfeld, wobei sich der Gradientenbereich unter Verwendung zusätzlicher Einbauten parallel⁴² zur Fallrichtung erstreckte (Abb.4.13-D). Zur Fixierung der Säule wurden Stativ und Klammern aus rostfreiem, unmagnetischem Stahl verwendet. Zur Minimierung der Bruchgefahr waren die tragenden Teile mit Gummischlauchstücken ummantelt. Stativ und Arbeitsplatte waren mittels Schraubzwingen am Gestell des Magneten befestigt. Zur Vermeidung von Kontamination war der unmittelbare Arbeitsbereich mit Papier abgedeckt. Weiters wurden Polschuhe und

⁴¹Fa.BRUKER-Physik AG, Karlsruhe (D)

⁴²In der Literatur als axiale Anordnung angeführt [91]

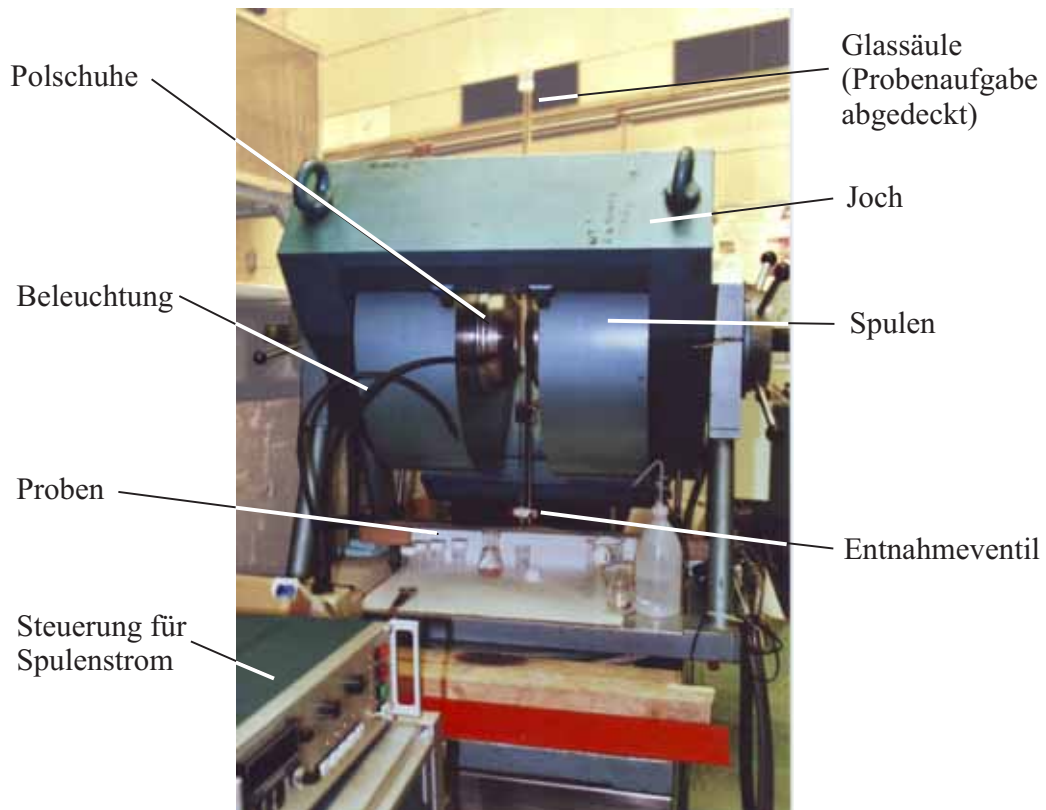


Abbildung 4.14.: **Elektromagnet:** Gesamtansicht des Versuchsaufbaus

Spulenkörper wiederholt mit feuchten Tüchern von anhaftendem Staub befreit. Die Glassäule wurde zwischen den Versuchen durch Aufsetzen einer Kunststoffkapsel gegen Eindringen von Staub geschützt.

Durchlaufbedingungen Die Aufgabe der Probenmenge von ca. 0,3 Gramm erfolgte durch Aufschlännen mit ca. 10 ml dest. Wasser, gefolgt von schnellem Eingießen in die mit Wasser gefüllte Glassäule. Am Trichter haftende Probenreste wurden mittels destilliertem Wasser nachgespült. Zur besseren Beleuchtung des Trennvolumens wurde eine Glasfaser-Halogenlampe eingesetzt. Zusätzlich wurden am Glasrohr sowie am Distanzhalter⁴³ Zentimeter-Marken zur Geschwindigkeitsmessung angebracht (Abb.4.17-B). Die Zeitnahme erfolgte im einfachsten Fall durch Abzählen von Sekunden⁴⁴, sonst mittels Digitalstoppuhr. Nach Durchqueren des Magnetfeldes wurden die entsprechenden Fraktionen aus der Säule in ca. 50 ml fassende, verschraubbare Kunststoffbehälter abgelassen.

⁴³aus Hartisolierschaumstoff zugeschnitten

⁴⁴Eine Sekunde entspricht etwa dem langsam gesprochenem Wort *Einundzwanzig*

4. Präparativer Teil

Untersuchte Proben Zur Trennung wurde Probe PKV-22 ausgewählt, da sie relativ reich an Glasscherben war, zugleich jedoch hohe Anteile an Begleitmineralien aufwies, sodass ein Erfolg oder Misserfolg der Trennversuche am ehesten erkennbar sein würde. Um nicht die gesamte Probenmenge zu verwenden, wurden nur Teilfraktionen davon eingesetzt:

Probe 22-1 Die durch einfache Sedimentation im Becherglas (p.50) von sehr feinen Anteilen befreite Probe stellte die feinkörnigere der beiden Proben dar. Der Korngrößenbereich betrug 40 - 150 μm .

Probe 22-A Diese Probe wurde wiederholt sedimentiert (p.53) und wies wesentlich weniger Feinkornanteil ($D \leq 50\mu\text{m}$) als Probe 22-1 auf. Der mittlere Teilchendurchmesser lag bei 150 μm (Fraktion A).

Auswertung Um über Erfolg beziehungsweise Misserfolg eines Versuchs zu entscheiden, wurde in allen Fällen ein Bruchteil der Probe mikroskopisch auf den Anteil an Tephra (T), hellen (H) und dunklen Gemengteilen (D)⁴⁵ untersucht (p.62). Als Fremdanteil F wurde die Summe H + D bezeichnet.

Wechselwirkung mit dem Magnetfeld - Fragen 1 und 2

Im den ersten Versuchen konnte suspendierte Rohtephra zwischen den glatten Polschuhen absinken, wobei die Polschuhdistanz $d = 29\text{ mm}$ betrug. Der Spulenstrom wurde auf den Maximalwert von ca. 60 Amp. eingestellt, wodurch sich eine Feldstärke B von ca. 2T im Zentrum der Polschuhfläche ergab.

Beobachtungen Die absinkenden Partikel wurden beim Eintritt in das Feld zu jenem Teil der Glaswand gezogen, der sich unmittelbar in der Nähe der Polschuhkanten (K) befand und hafteten dort lose. Bei höheren Stromstärken blieb eine sichtbar größere Materialmenge haften. Durch Klopfen an der Glassäule konnten einige helle Körner abgelöst werden. Einige wenige Körner bewegten sich unbeeinflusst weiter. Nach Abschalten des Stromes fielen alle angehäuften Körner wieder ab. Im Eintrittsbereich erfuhren die Partikel eine starke Verwirbelung, die um die Anhäufungspunkte besonders stark war. Ab einer bestimmten angehäuften Menge wurde kein Material mehr fixiert, vielmehr schlugen neu auftreffende Körner bereits abgelagertes Material aus dem Verband heraus.

Schlussfolgerungen Die Beobachtungen bestätigten den paramagnetischen Charakter eines großen Anteils des säur unlöslichen Rückstands. Da jedoch die gesamte Substanz auf einem relativ kleinen Ort als kompakte Anhäufung angesammelt wurde, konnte keine Auftrennung in Tephra und Fremdbestandteile erzielt werden.

⁴⁵Zu den *hellen* Gemengteilen wurden Quarz und Feldspat gezählt, zu den *dunklen* mafische Minerale wie Amphibol und Pyroxen

Fraktion	Zeit t [min]	Fremdanteil (H+D) (Kornprozent)
22-1x	1	45%
22-1x2	3	22%
22-1x3	6	20%
22-1x4	8	26%
22-1x5	ohne Strom	32%

Tabelle 4.7.: **Leiste - Einfacher Durchlauf:** Fremdanteil im Durchlauf als Funktion der Absinkzeit t (Probe 22-1)

Verstärkung des Gradienten mit Leiste - Frage 3

Leiste Zur lokalen Gradientenverstärkung entlang des Absinkpfades wurden ferromagnetische Aufsätze aus gewöhnlichem Baustahl (5×20 mm) angefertigt (Abb.4.15-A). An den abgelängten Stücken wurde die, dem Glasrohr zugewandte Kante durch Feilen zugeschärft. Die Kanten an Kopf und Fuß der Leisten wurden durch Abfeilen gerundet, wodurch ein allmählicher Anstieg des Gradienten resp. der Kraftwirkung erzielt wurde.

Einfacher Durchlauf mit Leiste Probe 22-1 Der Versuch wurde mit 30 A Spulenstrom durchgeführt, der Gradientenverlauf entlang der x-Achse ist Abb.4.20 zu entnehmen. wurde nach festgelegten Zeiten Proben des durchgelaufenen Materials entnommen und unter dem Mikroskop ausgezählt. Dabei zeigte sich, dass der Fremdanteil **F** zu Beginn und am Ende relativ hoch war (Tab.4.7).

Wiederholter Durchlauf mit Leiste Probe 22-1 Zur möglichst vollständigen Abtrennung des dunklen Kornanteils wurde die Tephraprobe nun mehrmals durch die Säule geschickt, wobei der Durchlauf immer wieder erneut aufgegeben wurde, während magnetisches Material extra als magnetische Fraktion (*22-1 mag*) gesammelt wurde. Der Durchlauf erfolgte zuerst $10 \times$ mit 6 Amp. Spulenstrom, danach $5 \times$ mit 12 Amp..

Die Auszählung der dunklen Kornanteile ergab eine langsame, aber deutliche Abnahme des dunklen Kornanteils (**D**) im Durchlauf *22-1 U_{mag}*. Hingegen nahm der helle Fremdanteil (**H**) zu (Abb.4.16).

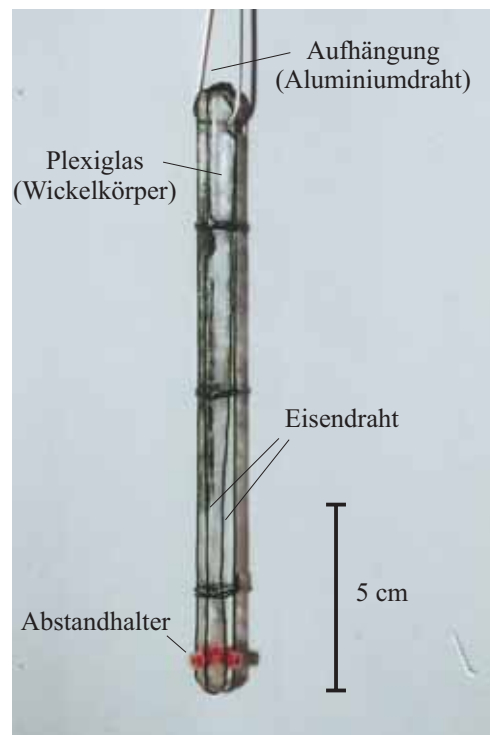
Das Endvolumen der Probe betrug etwa 10 Volumsprozents der Anfangsmenge, der Anteil an dunklem Korn ca. 1-3 Korn%. Auf Grund der geringen Menge von ca. 10 mg und des hohen Anteils an hellen Gemengteilen wie Quarz und Feldspat wurde entschieden, das durchgelaufene Gut (*22-1 U_{mag}*) nicht zu analysieren. Natrium-Calcium-Feldspat (Plagioklas) reichert bei Kristallisation des Magmas unter reduzierenden Bedingungen selektiv Europium als Eu^{2+} an⁴⁶. Hohe Feldspatgehalte in Tephra können zu abweichenden Europium-Werten führen, sodass

⁴⁶ Eu^{2+} hat einen ähnlich großen Ionenradius wie Na^{2+} bzw. Ca^{2+} , [18], p.73f. und 128f.

4. Präparativer Teil



A



B

Abbildung 4.15.: **Gradientenverstärkung:** A - Leisten a, b, c (alle außen am Rohr) , B - Eisendraht auf Plexiglaszylinder ("Drahtpuppe" im Glasrohr)

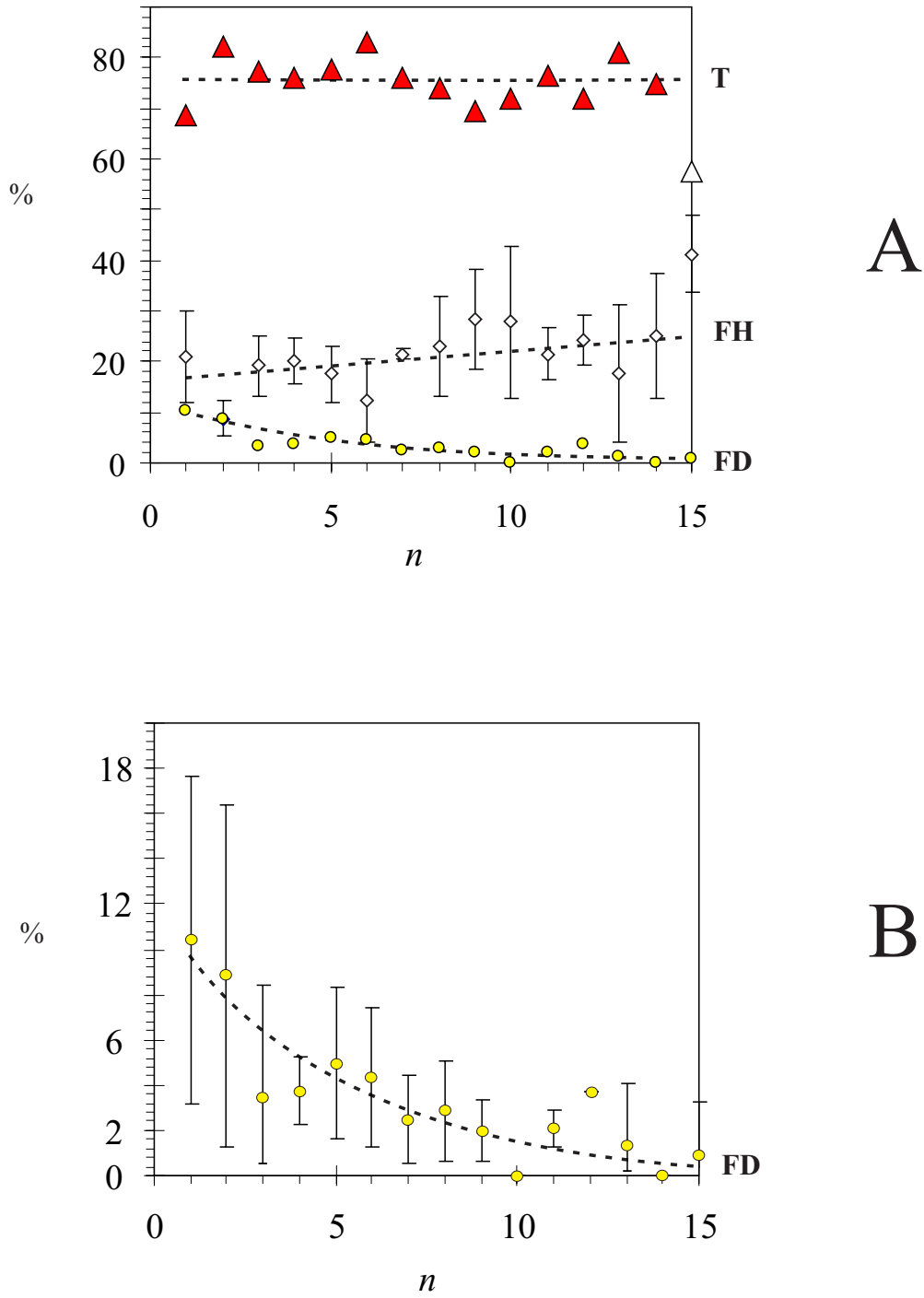


Abbildung 4.16.: **Leiste - Wiederholter Durchlauf:** Anteile von Tephra (T), hellen (FH) und dunklen Fremdbestandteilen (FD) im durchgelaufenen Gut, n : Anzahl der Durchläufe, (Probe 22-1)

4. Präparativer Teil

eine Zuordnung über dieses Element nicht verlässlich möglich ist (p.115).

Die mikroskopische Untersuchung des magnetischen Rückstands (*22-1 mag*) ergab einen überraschend hohen Gehalt an Tephra-Scherben von ca. 80%. Eine erneute Trennung durch Abscheiden am magnetisierten Eisendraht (§ 4.4.2) ergab eine Anreicherung auf ca. 90 %, sodass eine Analyse der Probe *22-1 mag* sinnvoll erschien.

Zeitlich gestuftes Magnetfeld Probe 22-A Die verwendete Probe (100-400 μm) zeigte einen hohen Fremdkornanteil von ca. 75 %, sodass ein Anreicherungs-erfolg leicht beobachtbar erschien. Bei diesem Versuch wurde zur Entfernung von dunklem Korn bewusst mit geringen Magnetfeldstärken gearbeitet. Die Spulenstromstärke wurde nach Abscheidung des dunklen Anteils schrittweise von 6 Amp. über 3 Amp. auf Null reduziert, wobei sich das abgeschiedene Material allmählich von der Glaswand löste und zu Boden sank. Die unterste, braungrüne Lage wurde überschichtet von schwarzgrauen, stark magnetischen Körnern, die erst bei Abschalten des Stromes zu Boden sanken (Abb.4.18). Der dunkle Anteil (*22-AM*) wurde nach erneuter Abtrennung mit 1 Amp. Stromstärke mikroskopisch untersucht. Er enthielt ca. 54 % dunkle Gemengteile und ca. 46 % Tephra. Viele Tephra-Scherben der dunklen Fraktion enthielten kleine, schwarze, z.t. oktaedrische Kristalleinschlüsse. Aufgrund des hohen Anteils an dunklem Korn wurde die Probe 22-AM nicht aktivierungsanalytisch untersucht.

Mit dem magnetisch schwächer wechselwirkenden Anteil von Probe 22-Amag wurden erneut Durchläufe bei schwachen bis mittleren Feldstärken gemacht, wobei jedoch keine nennenswerte Anreicherung von Tephra-Partiklen im magnetischen Rückstand gemacht werden konnte. Dieser eher helle Anteil wurde in weiterer Folge durch Abscheidung von Tephra am magnetisierten Eisendraht (siehe p.82) aufbereitet.

Bei den verwendeten Stromstärken zeigte sich eine deutliche Anziehung des absinkenden Tephramaterials. Insbesondere kleine Partikel ($D < 70\mu\text{m}$) wurden an der Glaswand nahe der Leiste festgehalten, während große, einschlussfreie Tephra-Scherben (*22-1 UM*) auch bei maximalem Magnetfeld nicht fixiert werden konnten und langsam an der Glaswand nach unten sanken.

Abtrennung über Drahtgeflecht - Frage 3

In dieser Versuchsreihe wurde der schwach magnetische, tephrahältige Anteil von Probe 22-A mehrmals in mehreren Durchläufen am magnetisierten Eisendraht abgeschieden. Die eingesetzte Probe *22-A mag* wies ca. 50 % Tephra neben 40 % hellem und 10 % dunklem Korn auf.

Material Der verwendete Eisendraht wurde in grünlackierter Form als Blumenbindendraht⁴⁷ bezogen. Er wies einen Durchmesser von 0,5 mm auf. Blumenbin-

⁴⁷Quelle: Fa.Zgonc, Modecenterstraße, 1110 Wien (2007)

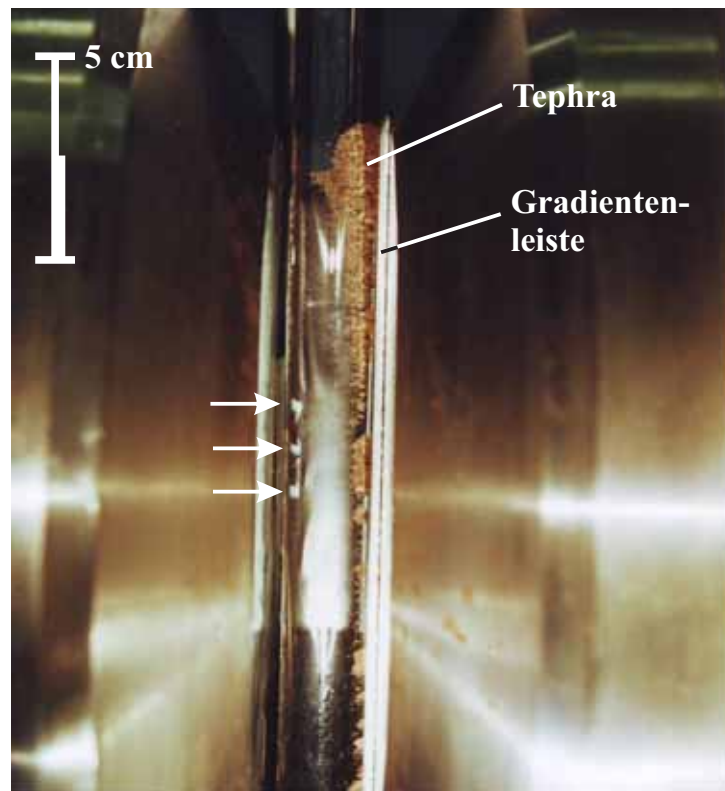
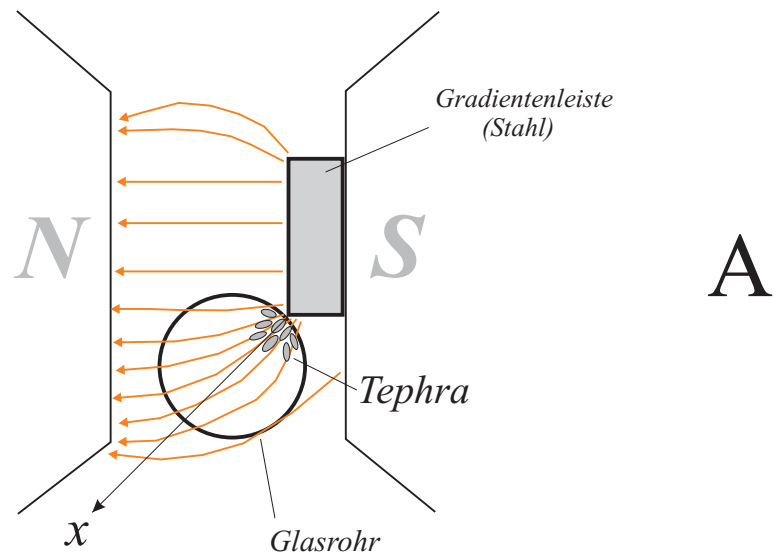
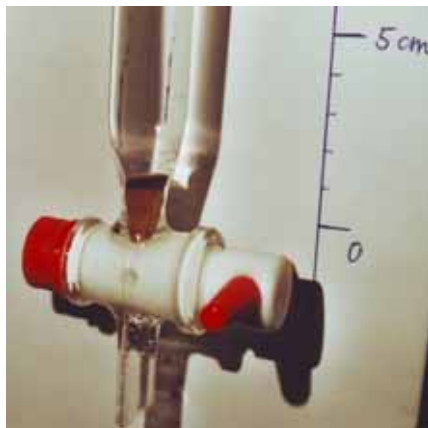


Abbildung 4.17.: **Leiste:** A - Einbau der Leiste P (Querschnitt) , B - Abscheidung von starkmagnetischer Tephra an der Glaswand nahe der Gradientenleiste (Probe 22-AM). Seitenansicht, Pfeile: Zentimetermarken, Leiste hinter Glasrohr

4. Präparativer Teil



A



B

Abbildung 4.18.: **Leiste - Trennung:** Schichtung beim Absinken im zeitlich gestuften Magnetfeld mit verstärktem Gradienten. Oben: Starkmagnetische Tephra, Darunter: Schwachmagnetische Tephra mit Quarz und Feldspäten (Leiste)

dedraht wird aus Eisendraht durch Ziehen hergestellt. Eisendraht stellt nach [96] einen unlegierten Kohlenstoffstahl mit weniger als 0,25 % Kohlenstoff dar, dessen Eigenschaften durch die ÖNORM EN 10016 festgelegt sind [97].

Provisorium In den ersten Versuchen wurden mehrere Windungen des Eisendrahtes lose um einen dünnen Kunststoffstab⁴⁸ gewickelt und in der Säule zwischen den Polschuhen platziert. Nach Einschalten des Stromes (30 A) wurde ein geringer Teil von Probe 22-Amag aufgegeben (ca. 50 % Glasscherben). Es konnte die Abscheidung von absinkenden Tephrapartikeln an jenen Stellen des Drahtes festgestellt werden, wo der magnetische Fluß gebündelt ein- und austrat. Die mengenmäßig stärkste Ansammlung war an senkrecht orientierten Drahtteilen zu beobachten. Nach zwei weiteren Durchläufen (54 A) ergab die mikroskopische Zählung eine Anreicherung des magnetischen Anteils auf ca. 70 % Glasscherben.

Bei gleichzeitiger Verwendung der Stahlleiste wurde der Drahtkörper in Richtung Leistenkante gezogen. Der an die Glaswand gepresste Teil des Drahtkörpers fing danach wesentlich weniger Partikel ein als zuvor. Daher wurde auf die gleichzeitige Verwendung von Leiste und Drahtkörpern verzichtet.

Bau der Drahtpuppe Da die Abscheidung von Tephra-Glasscherben an magnetisiertem Eisendraht erfolgreich war, wurde nach einer Vorrichtung gesucht, mit

⁴⁸Material: 3mm stark, PVC-Zusatzwerkstoff für Kunststoffschweißung

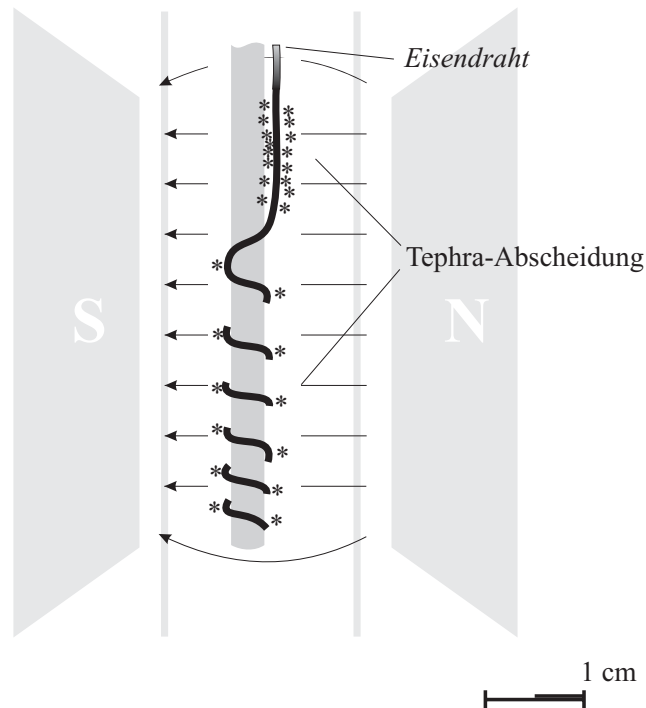


Abbildung 4.19.: **Draht-Provisorium:** Tephra Einfang (*) entlang der magnetisierten Drahtwindungen, äußeres Feld B_0 : 1-2 T

der größere Mengen abgetrennt werden konnten. Folgende Gesichtspunkte waren zu beachten:

Oberfläche An den Versuchen am Draht-Provisorium wurde erkannt, dass senkrecht orientierter Draht das größte Verhältnis von magnetisch aktiver⁴⁹ zu gesamter Oberfläche aufwies.

Orientierung Waagrechte Drahtwicklungen neigen an der Oberseite zur Ansammlung von absinkenden, nichtmagnetischen Partikeln wie Quarz und Feldspat.

Stabilität Aufgrund von Inhomogenitäten des Magnetfeldes werden ferromagnetische Objekte immer zu einem der beiden Pole hingezogen. Senkrecht eingespannter Draht muss daher entsprechend fixiert werden ohne die Zugänglichkeit von Bereichen hoher Feldstärke zu verringern.

Korrosion Da eine zusätzliche Verunreinigung der Probe vermieden werden sollte, sollte die Draht-Konstruktion leicht zu reinigen sein.

Unter Berücksichtigung dieser Gründe wurde eine vergleichsweise einfache Vorrichtung in der Werkstatt des AI angefertigt:

Auf einen Plexiglas-Stab von 15 cm Länge und 1 cm Durchmesser wurde lackierter Blumendraht in einem Stück in Längsrichtung aufgespannt. Als Wickelhilfe

⁴⁹Mit *aktiver Oberfläche* sind Bereiche mit hohem Magnetfeldgradienten gemeint.

4. Präparativer Teil

wurden am Kopf und Fuß des Stabes kleine Einschnitte angebracht. Nach Verdrillen der Drahtenden wurden diese mit Cyanacrylat-Kleber fixiert, wodurch auch ein gewisser Korrosionsschutz gegeben war. Die als "Drahtpuppe" bezeichnete Konstruktion wurde durch einen Aluminiumdraht in Position gehalten und konnte so im wassergefüllten Glasrohr bis in das Magnetfeld abgesenkt werden. Zur seitlichen Stabilisierung wurden drei Ansätze aus PVC-Rundmaterial aufgeklebt (Abb.4.15). Dadurch wurde sichergestellt, dass immer genügend Freiraum (ca. 2 mm) zwischen Drahtpuppe und Glasrohr-Innenwand vorhanden war.

Zur Vorspannung der Eisendrahtpartien wurden drei Stücke Silikonschlauch zwischen Draht und Plexiglasstab aufgezogen, wodurch der magnetisierte Draht auf der gesamten Länge für absinkende Tephra-Partikel zugänglich war. Es zeigte sich aber, dass magnetische Kräfte die aufgespannte Drahtstruktur verformten, wodurch magnetisch aktive Oberfläche verloren ging. Weiters wurde durch das ruckartige Verrutschen des Drahtes abgeschiedenes Material abgeschleudert. Zur Fixierung wurden daher Draht und Wickelkörper auf der ganzen Länge mit Cyanacrylat-Kleber getränkt. Obwohl dadurch Drahtteile mit hoher Feldstärke teilweise abgedeckt wurden, konnte mit dieser Konstruktion eine vergleichbare Menge Tephra abgeschieden werden (Abb.4.22).

Vor dem Einsetzen in die Glassäule wurde die Drahtpuppe und Aluminiumdraht mehrmals mit detergenshaltigem, warmem Wasser sowie destilliertem Wasser abgespült.

Drahtpuppe - Ergebnisse Während der zuvor beschriebenen Versuche wurde die Funktion der Drahtpuppe durch Aufgabe von Tephra-Suspension (*22-Amag*) überprüft, wobei die stark magnetischen Anteile (22 AM) mit Hilfe der Leiste abgetrennt worden waren. Insgesamt wurden mit dieser Probe zwei Durchlaufserien zu je zehn Einzeldurchläufen durchgeführt. Die Feldstärken B_0 zwischen den Polschuhen betrugen 0,7 bzw. 1,85 Tesla. Damit konnte der Scherbenanteil von 50% auf 77% angehoben werden, wobei zugleich der Anteil an hellem Fremdmineralien von 30% auf 7% zurückging. Die Werte für den Anteil an dunklen Fremdmineralien (6%) sowie an grünen Glas-Aggregaten (10%) blieben während der Trennung konstant. Die Probe wurde als Probe PKV *22-Amag* bestrahlt und zugeordnet.

Wie groß sind Feldstärke und Feldgradient - Frage 4

Leiste Durch Messen der Feldstärke mittels Hallsonde in unterschiedlicher Entfernung von der Kante der Leiste konnten sowohl $\mathbf{B}$ als auch der Gradient von $\mathbf{B}$ bestimmt werden. Die magnetische Feldstärke wurde dabei entlang einer 45°-Gerade mit Ursprung an der Polkante gemessen (Abb.4.21-A). Aus den Differenzen $\Delta B(x)$ der Einzelmesswerte $B(x_i)$ wurde der Verlauf des Gradienten entlang der 45°-Geraden ermittelt für vier Stromstärken ermittelt (Abb.4.21-B). Daraus ist ersichtlich, dass der Gradient mit zunehmender Stromstärke nur gering ansteigt, was auf die magnetische Sättigung des Eisens im Kantenbereich der Leiste

zurückzuführen sein dürfte. Der angeführte Verlauf gilt für eine Kantenentfernung $x=2\text{mm}$. Kleinere Abstände x sind aufgrund der Glaswandstärke nicht möglich.

Draht Die Messung von $B(r)$ und $\text{grad } B(r)$ war aufgrund der geringen Abmessungen der verwendeten Drähte nicht möglich. Jedoch konnten der Feldverlauf in der (x,z) -Ebene eines einzelnen Eisendrahtes (Abb.84-B) mit Hilfe des Rechenansatzes von WATSON [80] errechnet werden (p.123).

Vergleich der Abscheidemethoden - Frage 5

Sowohl am magnetisierten Eisendraht als auch mit Hilfe der Stahlleiste konnte Tephra abgeschieden werden, jedoch in unterschiedlicher Art und Weise.

Unterschiede im Festhaltevermögen Das Festhaltevermögen (Gleichg.4.33) der magnetisierten Objekte für paramagnetische Partikel ergibt sich wesentlich aus der Stärke der Feldgradienten, die an der Oberfläche bzw. in der Nähe herrschen.

Zieht man den höheren Wert des Kraft-Terms $B \cdot \text{grad } B$ von $1300 \text{ T}^2/\text{m}$ als Richtwert heran, so erscheint eine Abtrennung nur mit magnetisiertem Eisendraht möglich. Nahe an der Drahtoberfläche führt eine Feldstärke⁵⁰ von $B_{\text{ober}}=1,8 \text{ T}$ aufgrund des großen Gradienten (Abb.4.20-B) von ca. $2400 \text{ T}/\text{m}$ zu einem Kraftterm $B \cdot \text{grad } B$ von $4300 \text{ T}^2/\text{m}$.

Die außen angebrachte Gradientenleiste (Abb.4.21-B) erreicht dagegen bei maximaler Feldstärke ($B_0=2,3 \text{ T}$) nur Werte von maximal $250 \text{ T}^2/\text{m}$. Dieser Wert liegt, obwohl erkennbar kleiner, zumindest in der Größenordnung der unteren Grenze der Festhaltebedingung ($500 \text{ T}^2/\text{m}$).

Obwohl das Volumen V und damit der Partikeldurchmesser $d = 2R$ nicht explizit im einfachen Modell nach Gleichg.4.37 vorkommen, war die Abscheidung des feinen Tephra-Anteils ($d \simeq 70\mu\text{m}$) aus Probe 22-1 an der vergleichsweise schwächeren Gradientenleiste möglich, während dies bei der grobkörnigen Probe 22-A ($d \simeq 140\mu\text{m}$) nicht glückte. Dies deutet auf einen Einfluss von Partikelgröße auf den Abscheideprozess im Magnetfeld hin⁵¹. Möglicherweise besitzen kleinere Partikel aufgrund der höheren Oberfläche bessere Hafteigenschaften bzw. Haftreibungskoeffizienten [91].

Magnetischer Einfangquerschnitt Ein wesentlicher Unterschied in der Auslegung der magnetischen Elemente war die unterschiedlich große Reichweite der Magnetfeld-Gradienten (p.70). Bei Verwendung der Gradienten-Leiste konnte eine Ablenkung der Partikel⁵² zur Wand über eine Entfernung von ca. 2 cm beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurden an der Drahtpuppe absinkende Partikel bei Abständen größer als einigen Millimetern nicht merklich angezogen. Durch die Verwendung mehrerer Drähte konnte dieser Nachteil ausgeglichen werden.

⁵⁰Feldstärke $B(r)$: p.69 und p.123

⁵¹p.125

⁵²Von der vertikalen Sinkrichtung

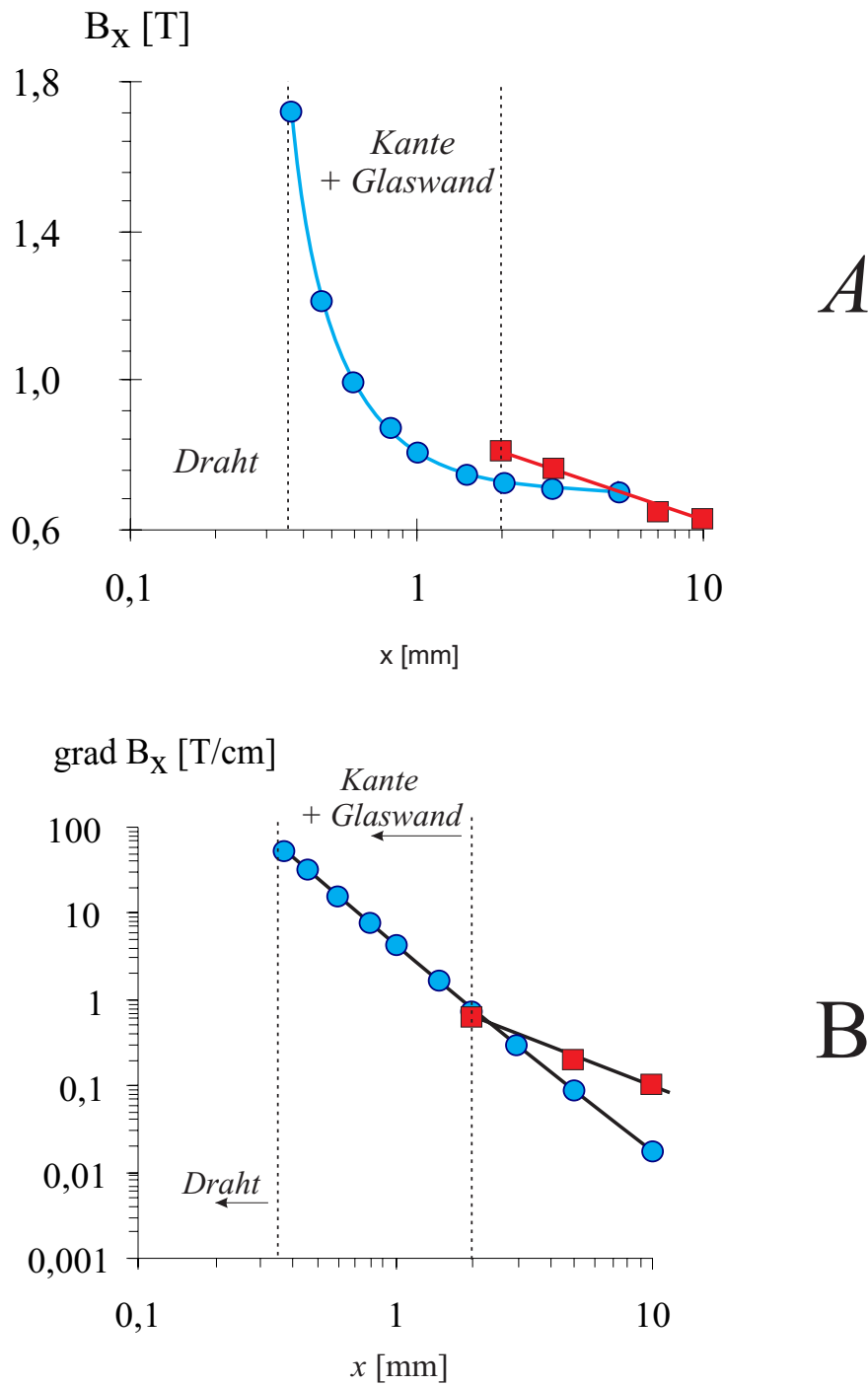


Abbildung 4.20.: **Feldstärke & Gradient:** Magnetfeldstärke (A) und Gradient (B) in der (x,z)-Ebene als Funktion des Abstands x von Drahtachse bzw. Leistenkante ($I = 6A$); Draht (*blau*): errechnet für $B_0 = 0,73T$ und $\mu_0 M_S = 2,1T$, Leiste (*rot*): gemessen

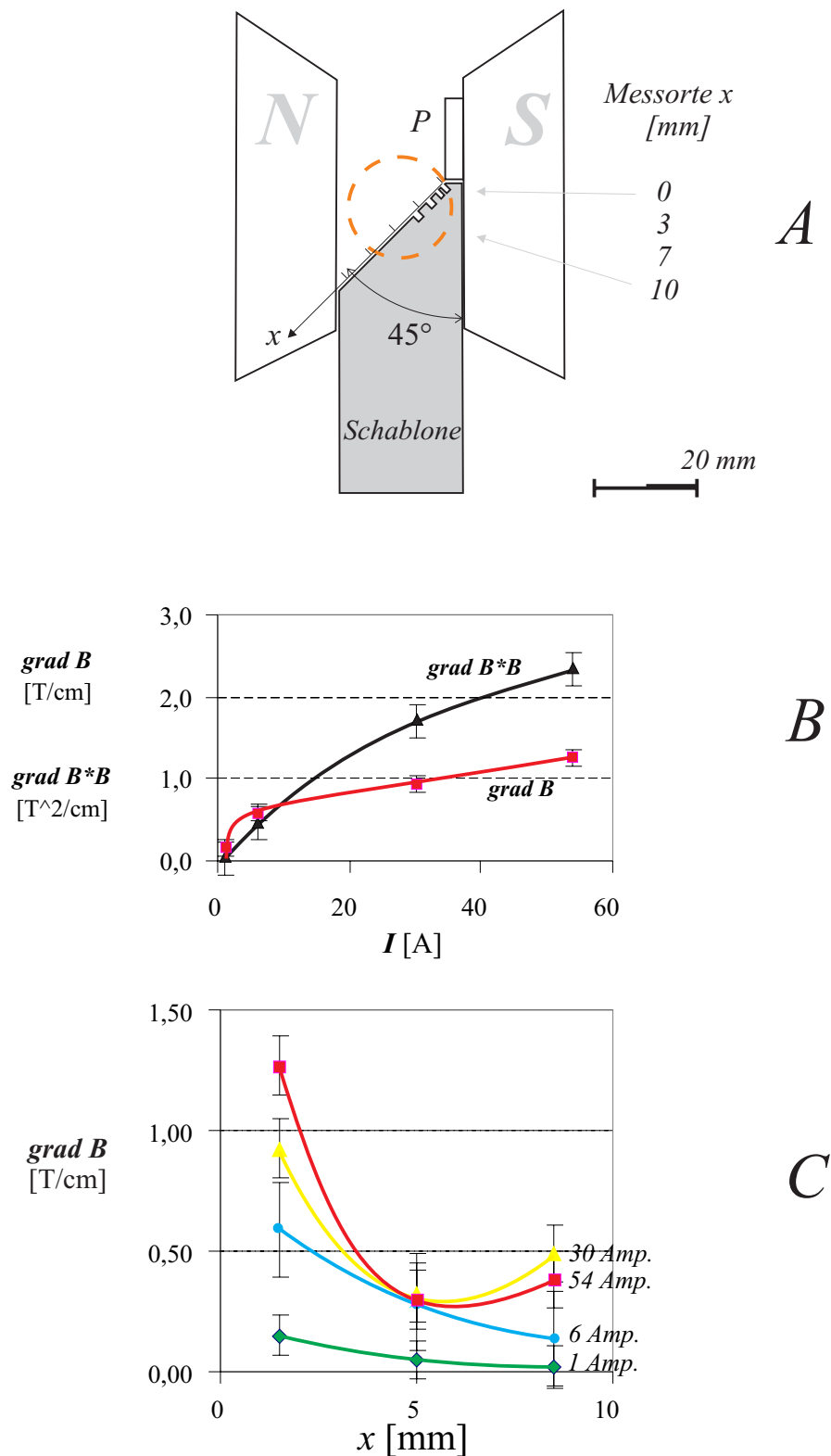


Abbildung 4.21.: **Leiste - Magnetfeld:** A - Aufbau der Messanordnung des Gradienten entlang der x -Achse, B - Magnetfeldgradient $\text{grad } B$ und Kraft-Term $\text{grad } B \cdot B$ als Funktion der Stromstärke I , C - Variation des Gradienten entlang der x -Richtung

4. Präparativer Teil

ferromagnetisches Objekt	$\frac{v_m}{v_0}$	Objektdurchmesser $2a$
Leiste	1,5 - 3	0,5 mm
Draht	15 - 30	5 mm

Tabelle 4.8.: **Magnetische Geschwindigkeit:** Vergleich von magnetisierten Einbauten mit unterschiedlicher Dicke $2a$. Versuchsparameter: p.125

Magnetische Geschwindigkeit Im Versuch zeigte sich, dass der Einfang einzelner Partikel an der magnetisierten Stahlleiste mit ca. drei Sekunden deutlich langsamer von statten ging als am Eisendraht, wo die Tephra-Teilchen innerhalb einer Sekunde fixiert wurden. Bei einer Sinkgeschwindigkeit der Tephrapartikel von v_0 : 1-2 m/s ergaben sich für das Verhältnis $\frac{v_m}{v_0}$ die in Tab.4.8 angeführten Werte.

Aus dem Vergleich der angeführten Zahlen ist ersichtlich, warum die Abscheidung von paramagnetischen Glaspartikeln an magnetisiertem Eisendraht mit größerer Kraft und schneller erfolgt als an der außen angebrachten Stahlleiste.

Resumee Als Nachteil der Eisendraht-Methode kann die starke Abnahme des Gradienten $\text{grad } B$ mit zunehmender Entfernung x vom Eisendraht gesehen werden. Zur Abhilfe könnte die Anzahl der gespannten Drähte erhöht werden bzw. der Gradient eines Permanentmagneten als "Leitfeld" eingesetzt werden⁵³. Letzterer würde, bei Abschlägen an maximal möglicher Feldstärke, den apparativen Aufwand (Elektromagnet) verringern. Auch die Verwendung eines Drahtgitters bzw. eines mit feinen Stegen versehenen Eisenprofils wäre möglich [98].

Besondere Eigenschaften magnetisch aufbereiteter Tephra - Frage 6

Die Untersuchung der magnetisch aufbereiteten Fraktionen 22-1mag und 22-Amag mittels Neutronenaktivierungsanalyse ergab ein weitgehend ähnliches Muster (p.114), wie das der wiederholt sedimentierten Vergleichsprobe 22-D. Lediglich die Elemente Fe, Cr, und Co zeigten vergleichsweise höhere Anreicherungen, die jedoch innerhalb des Streubereiches der Einzelmessungen liegen dürften.

Der erhöhte Gehalt an Europium könnte auf eine Anreicherung von Feldspatkristallen im Lauf der magnetischen Trennprozedur zurückzuführen sein (p.118).

⁵³z.B.[81]

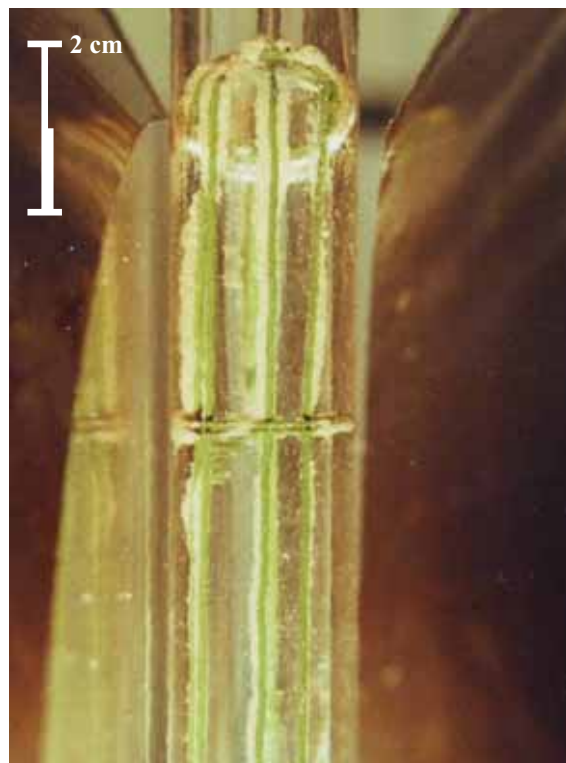
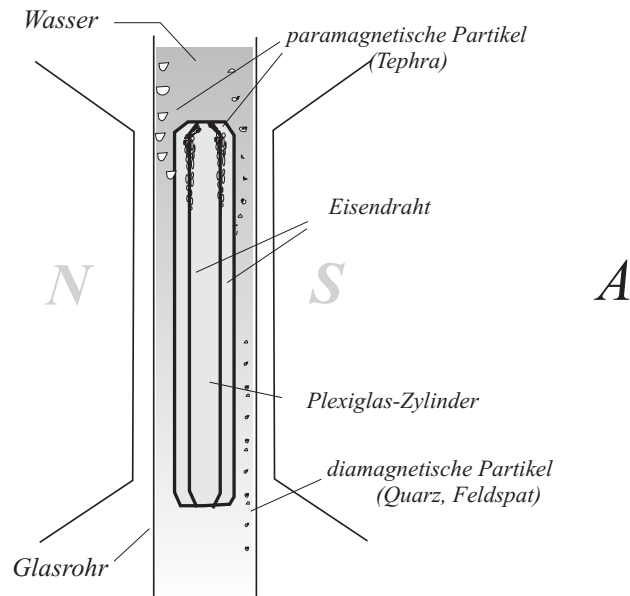


Abbildung 4.22.: **Drahtpuppe**: *A* - Einfang von Tephrapartikeln, *B* - Tephra auf magnetisiertem Draht, Probe 22-Amag (Foto: Wartmann)

5. Analytischer Teil

In diesem Teil wird, nach Besprechung der analytischen und physikalischen Grundlagen, die Untersuchung der aufbereiteten Proben mit Hilfe von Neutronenaktivierungsanalyse beschrieben.

5.1. Untersuchung von Stoffen - Analyse

Zur alltäglichen Beschreibung von Dingen werden oft Eigenschaften wie äußere Form, Gewicht, Farbe und Härte verwendet. So kann ein Stein z.B. grauweiße Farbe besitzen, schwarz gesprenkelt sein und eine rauhe, körnige Oberfläche zeigen, mit deren Erhebungen Glas geritzt werden kann. Schlägt man in einem Bestimmungsbuch für Steine nach, so werden die angeführten Eigenschaften auf die Gesteinsart Granit passen.

Begriffe Zur genaueren, wissenschaftlichen Zuordnung von Gesteinen ist neben ihrem Mineralbestand, die chemische Zusammensetzung des gesamten Gesteins oder eines daraus isolierten Minerals notwendig. Die Untersuchung von Stoffen zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung wird im wissenschaftlichen Sprachgebrauch als *Analyse* bezeichnet. Analysenmethoden sind Messvorgänge und müssen wiederholbar und überprüfbar sein.

Präzision und Richtigkeit Die gewonnen Ergebnisse, z.B. die Gehalte an bestimmten Elementen, weisen eine bestimmte Genauigkeit und einen Grad der Richtigkeit auf. Sowohl Genauigkeit (Präzision) als auch Richtigkeit lassen sich durch mathematische Begriffe erklären. Die Genauigkeit wird üblicherweise in Form der sog. Standardabweichung σ angegeben:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (5.1)$$

Diese gibt die mittlere, quadratische Abweichung der Messwerte x_i vom Mittelwert $\bar{x}$ an. Dabei wird die Annahme gemacht, dass der Mittelwert genügend vieler Messwerte und der wahre Wert x_w der Messgröße mit einer bestimmten statistischen Sicherheit übereinstimmen. Das Maß dieser Übereinstimmung wird auch als Richtigkeit bezeichnet. Die Richtigkeit bzw. Zuverlässigkeit eines Messergebnisses können mit Hilfe des *t*-Test bestimmt werden¹.

¹Student's *t*-Test, [99], p.12 f

5.2. Aufbau der Atome

Die Analyse von Stoffen durch Messung der von ihnen ausgesandten Strahlung setzt ein Verständnis der damit verknüpften Phänomene voraus.

Atome Alle chemischen Elemente und damit alle Stoffe und Körper der erfahrbaren Welt sind aus Atomen aufgebaut. Atome bestehen nach Rutherford aus einer Hülle von negativ geladenen Elektronen und einem Kern. Dieser wird aus den positiv geladenen Protonen und neutralen Neutronen gebildet. Der Zusammenhalt der Atome in allen Körpern erfolgt durch Kräfte zwischen den Atomen, die im wesentlichen durch Elektronen übertragen werden. Neben den chemischen Eigenschaften sind damit Farbe, Härte, elektrisches und magnetisches Verhalten sowie Wärmeleitfähigkeit verbunden. Die Masse eines Körpers, sein "Gewicht", liegt jedoch fast zur Gänze in den Kernen der ihn aufbauenden Atome. Daher wird die Summe der Kernbausteine (Nukleonen) Proton und Neutron als Massenzahl A bezeichnet. Die Anzahl der Protonen allein wird als Kernladungszahl Z bezeichnet.



Da alle Elemente elektrisch neutral sind, ist die Kernladungszahl gleich der Anzahl der Elektronen in der Atomhülle. Da die Elektronenanordnung der Hülle für die chemischen Eigenschaften bestimmend ist, wird sie auch als Ordnungszahl bezeichnet.

Nuklide & Isotope Eine durch Kernladungszahl und Massenzahl festgelegte Atomart wird als *Nuklid* bezeichnet². Nuklide mit gleicher Ordnungszahl Z , aber unterschiedlicher Neutronenzahl $N = A - Z$ werden *Isotope* eines Elements genannt. Sie zeigen gleiche chemische Eigenschaften.

Isobare - Isotone Atome mit gleicher Massenzahl A werden als *Isobare* bezeichnet, solche mit gleicher Neutronenzahl als *Isotone*.

5.3. Radioaktivität

5.3.1. Stabilität und Zerfall

Der Zusammenhalt des Atomkerns beruht auf der Anwesenheit der anziehend wirkenden Kernkräfte zwischen den Nukleonen, welche die abstoßenden elektrischen Kräfte der Protonen überwinden. Stabile Kerne zeigen ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Protonen und Neutronen. Instabile Kerne zerfallen durch Abgabe von energiereicher Strahlung über Zwischenstufen in stabile Kerne. Dieser Vorgang wird als *Radioaktivität*³ bezeichnet.

²[100], p.7

³radius (lat.): Strahl

5.4. Zerfallsarten

Alpha-Zerfall Bei hohen Kernladungszahlen Z liegen die elektrostatischen Kräfte in der Größenordnung der Kernkräfte, wodurch die Wahrscheinlichkeit zur Ablösung von Bruchstücken steigt. Der Energiezustand des betrachteten Kerns wird dann oft durch Aussendung eines sog. Alpha-Teilchens (α) verringert. α -Teilchen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen und stellen Helium-Atomkerne dar. Sie sind sehr stabil und bilden in Form des Elements Helium das zweithäufigste Element im Universum. Als Beispiel für den α -Zerfall sei der Zerfall von Uran-Kernen dargestellt:



α -Teilchen haben geringe Reichweite in Luft und werden von dünnen Schichten wie Papier abgeschirmt.

Beta-Zerfall Sind zuviele Neutronen vorhanden, so tendieren Atomkerne zu einem Zerfall eines Neutrons im Kern. Gleiches gilt für Kerne mit verhältnismäßig zu großer Protonenzahl. Die Umwandlung eines Nukleons im Kern wird als Beta-Zerfall (β) bezeichnet. Beim β^- -Zerfall entstehen aus einem Neutron ein Proton, ein Elektron und ein Antineutrino (Bsp.5.4). Umgekehrt führt der β^+ -Zerfall durch Umwandlung eines Protons zur Bildung eines Neutrons, eines Positrons und eines Neutrinos (Bsp.5.5).



Das entstehende Proton bzw. Neutron verbleibt im Kern, während die übrigen Teilchen diesen verlassen. Elektron (e^-) bzw. Positron (e^+) werden als β^- bzw. β^+ -Teilchen bezeichnet. β^- -Teilchen wirken durchdringender als α -Teilchen und werden durch dünnes Aluminiumblech ($\simeq 1\text{mm}$) oder einige Zentimeter Wasser abgeschirmt.

Gamma-Emission Nach einem β -Zerfall befinden sich die entstandenen Kerne oft in einem energetisch angeregten Zustand, der einige keV bis MeV über dem Grundzustand liegen kann. Beim Übergang in den energetischen Grundzustand wird die Energiedifferenz in Form von γ -Quanten frei. γ -Strahlung ist wie Licht, UV- und Röntgenstrahlung elektromagnetischer Natur und breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Die γ -Emissionswahrscheinlichkeit oder *branching ratio* (br) gibt das Verhältnis von γ -Emissionsrate zur Zerfallsrate an, wobei immer $br < 1$ gilt.

Kernspaltung Atomkerne mit hoher Ordnungszahl ($Z \geq 90$) können in zwei Bruchstücke zerfallen, wobei auch Neutronen und γ -Quanten emittiert werden.

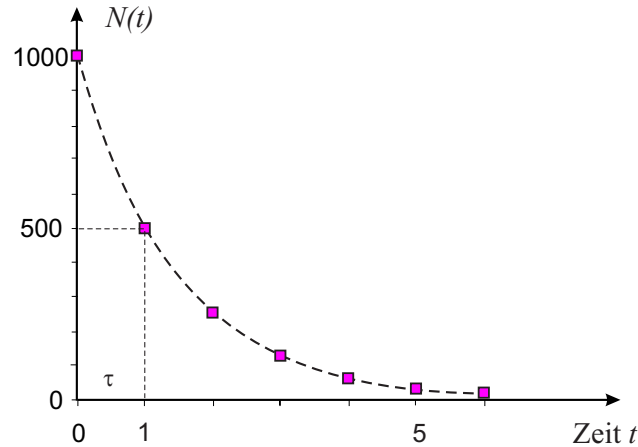


Abbildung 5.1.: Zerfallsgesetz: Exponentielle Abnahme der Anzahl $N(t)$ nach Glchg.5.6. Mit $N_0 = 1000$, $\tau_{1/2} = 1\text{ s}$

Dieser ohne äußere Einflüsse ausgelöste Vorgang wird als *spontane Kernspaltung* bezeichnet und tritt merklich bei Vertretern der Transurane⁴ auf⁵.

Durch Beschuß mit Neutronen bestimmter Energie ist die *induzierte Spaltung* relativ stabiler Nuklide, wie etwa ^{235}U , möglich (Abb.5.2-A). Die freiwerdende Energie geht größtenteils als kinetische Energie auf die Kerne der Spaltprodukte über, während Spaltneutronen und γ -Strahlung den kleineren Teil abführen.

5.4.1. Halbwertszeit

Eines der wichtigsten Merkmale radioaktiver Elemente ist die Angabe der sog. Halbwertszeit $T_{1/2}$. Sie bezeichnet jene Zeitspanne, nach deren Ablauf nur noch die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge an Kernen eines Elements vorhanden ist. Eine Anzahl N_0 von Kernen großer Halbwertszeit zerfällt demnach vergleichsweise langsam, während ein gleichgroßes Ensemble Kerne kleiner Halbwertszeit sehr rasch zerfällt. Die zu einem Zeitpunkt t vorhandene Anzahl an Kernen wird durch die Zerfallsgleichung beschrieben:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{\lambda t} \quad (5.6)$$

Dabei wird die Zerfallskonstante λ durch

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (5.7)$$

⁴Als Transurane werden jene Actiniden bezeichnet, die schwerer als Uran sind

⁵z.B. Californium ^{252}Cf : $T_{1/2}(\text{Spaltung})=60\text{ a}$, $T_{1/2}(\alpha)=2,6\text{ a}$; Fermium ^{254}Fm : $T_{1/2}(\text{Spaltung})=246\text{ d}$. Nach [5], p.159 und [101], p.88

Aktivität Die Häufigkeit des radioaktiven Zerfalls wird durch die sog. Aktivität angegeben. Diese gibt die Anzahl der Zerfallsakte pro Zeiteinheit an:

$$\begin{aligned} A &= -\frac{dN(t)}{dt} \\ &= \lambda N_0 e^{-\lambda t} \\ &= A_0 e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die Aktivität ist nach Glchg.5.8 proportional zur Zerfallskonstante λ und nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Gleiches gilt für die Abnahme der Zählrate eines Messsignals im Lauf der Messung (p.97). Beim Umgang mit radioaktiven Nukliden kleiner Halbwertszeit können gefährlich hohe Strahlungsdosen durch Verstärkenlassen einiger Halbwertszeiten auf zulässige Werte reduziert werden (sog. *Abklingenlassen*).

Die Anzahl $N(t)$ der zu einem Zeitpunkt t vorhandenen Kerne kann nach Bestimmung der Aktivität durch Verwendung von Glchg.5.8 ermittelt werden. Für kleine Messzeiten t_m ergibt sich die gemessene Anzahl C an Impulsen unter Berücksichtigung von Detektorausbeute ϵ und branching ratio br zu:

$$C = \epsilon br A t_m \quad (5.9)$$

Ist die Abnahme der Aktivität während der Messung nicht mehr zu vernachlässigen, so gilt

$$C = \epsilon br \int A(t) dt \quad (5.10)$$

Einsetzen von $A(t)$ nach Glchg.5.8 und Integration über die Messzeit t_m ergibt,

$$C = \epsilon br N_0 (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (5.11)$$

woraus durch Umformen die ursprüngliche Anzahl an Kernen

$$N_0 = \frac{C}{\epsilon br (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (5.12)$$

ermittelt werden kann. Der Ausbeutefaktor ϵ muss durch Ausmessen mit einem Referenzpräparat bekannter Aktivität ermittelt werden.

5.5. Neutronenaktivierungsanalyse - (NAA)

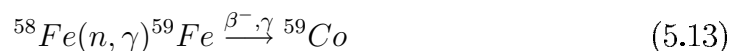
Neutronenaktivierungsanalyse stellt eine Analysenmethode dar, welche die Konzentrationsbestimmung von bis zu 40 Elementen in einem Arbeitsgang ermöglicht⁶. Das Messprinzip beruht auf der Erfassung von Gamma-Strahlung, welche die radioaktiven Nuklide der Probensubstanz nach Aktivierung mit Neutronen aussenden. Da für viele Nuklide die Energien der emittierten γ -Quanten sehr genau bekannt sind, können aus Lage und Intensität der Linien die Art und Menge des vorhandenen Nuklids bzw. dem zugehörigen Element bestimmt werden.

⁶[102], p.1

5.5.1. Reaktor

Die Aktivierung erfolgt in der Regel im Neutronenfluss eines Forschungsreaktors, wie der häufig verwendeten TRIGA-Reaktortype⁷. In diesem werden durch kontrolliert ablaufende Kernspaltung Neutronen erzeugt. Der vergleichsweise kleine Reaktorkern befindet sich in einem oben offenen Wasserbecken, das zur Abfuhr der Wärme und als Strahlungsschild dient. Wegen dieser Bauart führt wird die Anlage auch als *swimming pool reactor* bezeichnet. Als Spaltmaterial dient Uran, dessen Anteil am leicht spaltbaren Isotop ^{235}U auf ca. 25 % angehoben wurde. Zur Einleitung der Kettenreaktion dient eine Beryllium-Antimon Neutronenquelle. Darin werden Beryllium-Kerne durch energiereiche Gamma-Strahlung radioaktiver Antimon-Kerne zur Aussendung von Neutronen angeregt. Die Regelung der Kettenreaktion erfolgt durch Steuerstäbe, die Bor enthalten, welches stark Neutronen absorbiert. Mit Hilfe der Steuerstäbe werden alle überschüssigen Neutronen abgefangen, sodass nicht mehr Neutronen pro Zeiteinheit entstehen als verbraucht werden. Die Bremsung (*Moderation*) der bei der Spaltung freiwerdenden energiereichen Neutronen erfolgt durch Wasserstoff, der in Form von Zirkonhydrid (ZrH_4) gemeinsam mit dem Brennstoff Uran in den Brennstäben vorliegt. Protonen, als Kerne der Wasserstoffatome, bremsen aufgrund ihrer gleichgroßen Masse Neutronen besonders schnell und effektiv ab. Die freiwerdende Wärmeenergie des Spaltprozesses gelangt über das Kühlwasser des Reaktorbeckens in einen Wärmetauscher und wird an einen nahen Fluss (Donaukanal) abgegeben.

Neutronenaktivierung Durch Aussetzen der Probe im Teilchenstrom eines Reaktors erfahren die enthaltenen Nuklide einen Einfang von Neutronen. Die überschüssige Energie wird sofort als sog. prompte γ -Strahlung abgegeben. Das Aktivierungsprodukt geht meist durch β -Zerfall in ein stabiles Tochterprodukt über. Die dabei auftretende γ -Aktivität wird gemessen. Für das Nuklid ^{58}Fe ergibt sich folgender Ablauf:



Die eben erwähnte (n, γ) -Reaktion stellt für thermische Neutronen den wichtigsten Aktivierungsprozess dar. Bei höheren Neutronenenergien können Aktivierungsprodukte auch durch Emission von Protonen, α -Teilchen oder mehrerer Neutronen gebildet werden. Die zugehörigen Reaktionen werden als (n, p) , (n, α) bzw. $(n, 2n)$ -Prozesse bezeichnet.

Aktivierungsgleichung Da der radioaktive Zerfall unmittelbar mit der Aktivierung der Probe einsetzt, ergibt sich die Änderungsrate $\frac{dN}{dt}$ der gebildeten Kerne von Nuklid Y als Summe der Rate r an neu erzeugten und der Rate $-\lambda N_Y$ an

⁷TRIGA steht für *Training, Isotope production* und *General Atomic*. Diese Reaktortype dient zur Ausbildung von Fachpersonal sowie zur Produktion von radioaktiven Isotopen und Neutronen für Forschungszwecke. TRIGA-Reaktoren wurden von der Firma General-Atomic (USA) erbaut und vertrieben [103].

5. Analytischer Teil

zerfallenden Kernen:

$$\frac{dN_Y}{dt} = r - \lambda N_Y \quad (5.14)$$

Die Anzahl $N_Y(t)$ an radioaktiven Kernen des erzeugten Nuklids Y zum Zeitpunkt t nach Bestrahlungsbeginn erhält man durch Lösung dieser Differentialgleichung unter der Anfangsbedingung $N_Y(0) = 0$:

$$N_Y(t) = \frac{r}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (5.15)$$

Wesentlich für diesen Vorgang ist die Aktivierbarkeit des zu bestimmenden Nuklids X, welche mittels des Einfangquerschnitts σ beschrieben wird. Dieser geht mit der Neutronenflussdichte Φ und der Anzahl N_X an aktivierbaren Kernen in Glchg.5.16 ein:

$$r = \sigma \Phi N_X \quad (5.16)$$

Durch Verknüpfung von Glchg.5.16 mit Glchg.5.15 und Ableiten nach der Zeit t erhält man die *Aktivierungsgleichung*[101]:

$$A_Y(t) = -\frac{dN_Y}{dt} = \sigma \Phi N_X(1 - e^{-\lambda_Y t}) \quad (5.17)$$

Glchg.5.17 gibt die Aktivität eines, durch Neutroneneinfang erzeugten Nuklids Y in einer aktivierten Probe an. Je größer A_Y ist, desto größer ist die γ -Aktivität der bestrahlten Probe und umso genauer wird die Messung des zu bestimmenden Stammelements X möglich sein. Weiters zeigt die Aktivierungsgleichung, dass die Aktivität direkt proportional zur verfügbaren Neutronenflußdichte Φ ist. Hohe Flußdichten sind daher von Vorteil.

Für die Messpraxis wichtig ist die zeitliche Abhängigkeit der Aktivität. Diese erreicht nach einigen⁸ Halbwertszeiten $T_{1/2}$ einen Sättigungswert, die sogenannte Sättigungsaktivität A_S :

$$A_S = \sigma \Phi N \quad (5.18)$$

Nuklide mit großer Halbwertszeit, resp. kleiner Zerfallskonstante λ erreichen die Sättigung daher vergleichsweise später als kurzlebige Nuklide mit großer Zerfallskonstante. Man kann so die Bestrahlungszeit t dem zu bestimmenden Element anpassen und Störungen aufgrund überlagernder γ -Energien vermeiden oder zumindest minimieren (siehe p.92). Da kurzlebige Nuklide schnell zerfallen, werden entsprechende Proben nur für kurze Zeit (Sekunden bis Minuten) im Reaktor belassen, während die Aktivierung langlebiger Nuklide einige Tage (bis Wochen) dauern kann.

Einfangquerschnitt Der Einfangquerschnitt σ kann vereinfacht als Querschnittsfläche des Atomkerns betrachtet werden, die dem Neutronenfluss Φ ausgesetzt ist. Er ist jedoch keine fixe Größe, sondern ist für ein vorgegebenes Nuklid eine Funktion der Neutronenenergie. Somit kann der Einfangquerschnitt ein und desselben

⁸Z.B.: $t = 5T_{1/2}$. Mittels $1 - e^{-\lambda_Y t} = 1 - e^{-\ln 2 \cdot 5} = 0,97$ ergibt sich eine Sättigung von 97%

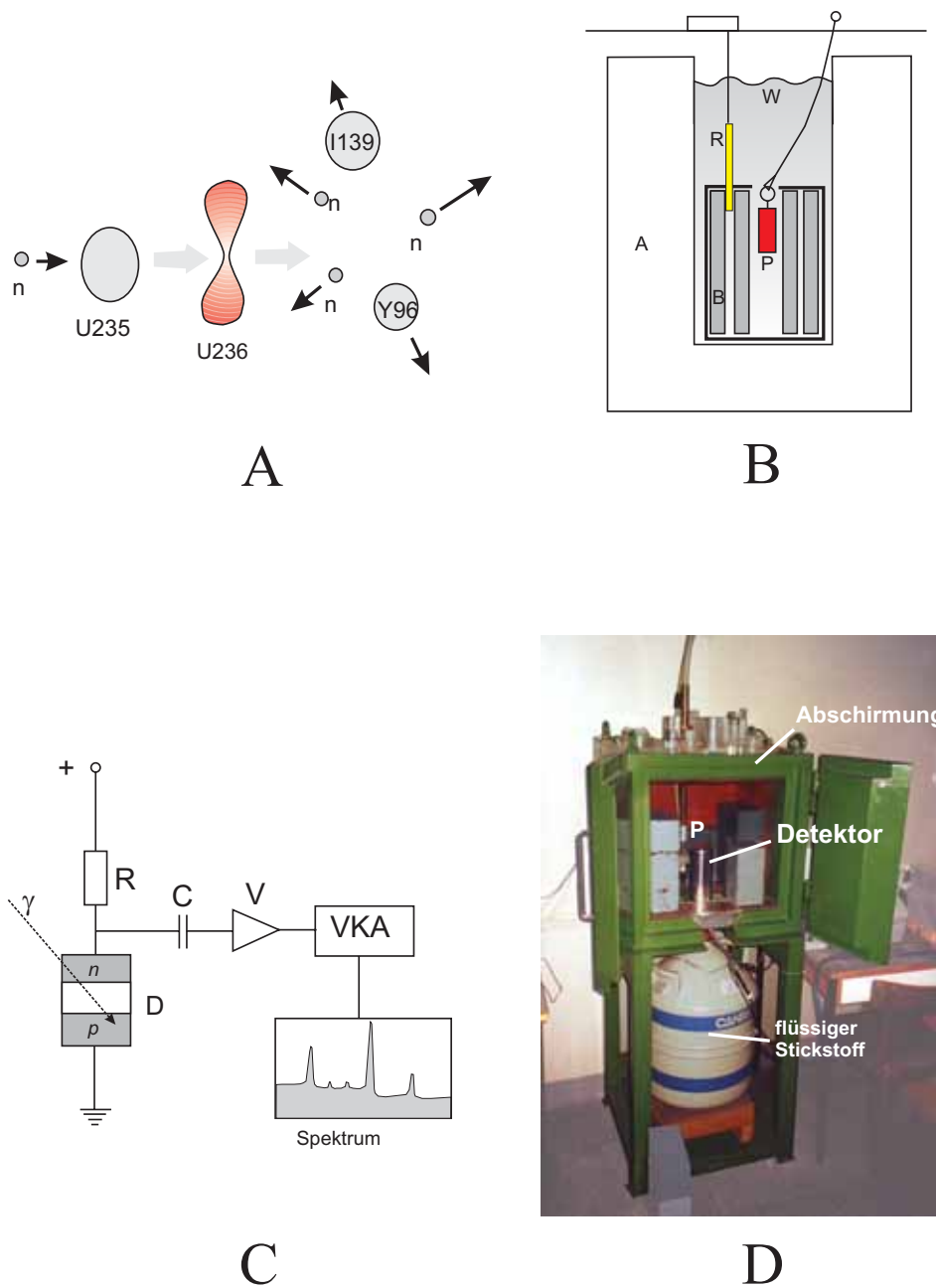


Abbildung 5.2.: **Aktivierungsanalyse:** A - Spaltung eines Uran-Kerns, nach [5], p.196; B - Schema des TRIGA-Reaktors: Beton-Abschirmung A, Brennstäbe B, Regelstab R, Kühlwasser W, bestrahlte Probe P, aus [103]; C - Halbleiter-Detektor: Arbeitswiderstand R, Koppelkondensator C, Verstärker V, Vielkanalkondensator VKA, nach [5], p.69); D - γ -Detektor geöffnet (Foto: Wartmann, ATI-Wien)

Kerns für eine bestimmte Neutronenenergie groß, für eine andere dagegen klein sein. Das Energiespektrum der Neutronen im Reaktor wird im Wesentlichen von den sog. *thermischen* Neutronen beherrscht, welche durch Bremsung (Moderation) von energiereichen Kernspaltungs-Neutronen erhalten werden. Die kinetische Energie thermischer Neutronen entspricht der von einatomigen Gasen bei Raumtemperatur. Sie liegt in der Größenordnung von 0,03 eV⁹. Der in Glchg.5.17 verwendete Einfangquerschnitt σ thermischer Neutronen ist für die meisten Nuklide gemessen und verfügbar¹⁰.

Einbringen der Probe Das Einbringen der Probe in den Reaktor kann einerseits durch Einhängen eines versiegelten Probenbehälters (s.dort) oder mittels druckluftgetriebener Transportsysteme erfolgen. Bei letzteren wird die Probe in einer Polyethylenkapsel mittels Druckluft durch Rohre an den Bestrahlungsort gebracht. Nach dem Verstreichen einer definierten Zeitdauer erfolgt der Ausschuss der Probe. Mit dieser Technik können Bestrahlungszeiten auf zehntel Sekunden genau eingehalten werden.

5.5.2. Quantifizierung

Die Bestimmung der Konzentration c_X aus der Anzahl der Kerne N_X eines Nuklids des Elements X in einer Probe der Masse m_P ergibt sich aus

$$c_X = \frac{N_X M_X 100}{N_A m_P a} \quad (5.19)$$

Dabei steht N_A für die Avogadro-Konstante, M_X für die Molmasse des Elements in [g/mol] und a für die Häufigkeit¹¹ des Nuklids im natürlichen Isotopengemisch des Elements. Zur Ermittlung von N_X werden nun zwei Methoden vorgestellt.

Direkte Bestimmung Die direkte Bestimmung der Anzahl der Kerne N_X eines Elements erfolgt unter Verwendung der Aktivität $A_Y(t_{irr})$ der Probe:

$$N_X = \frac{A_Y(t_{irr})}{\sigma \Phi (1 - e^{-\lambda_Y t_{irr}})} \quad (5.20)$$

Dabei müssen neben Bestrahlungszeit t_{irr} und Zerfallskonstante λ_Y auch Einfangquerschnitt σ_X und Neutronen-Flussdichte Φ bekannt sein. Die Ermittlung der erzeugten Aktivität $A_Y(t_{irr})$ erfolgt analog zu Glchg.5.10 aus der Anzahl der gemessenen Impulse C durch Integration über die Messdauer t_m :

$$A_Y(t_{irr}) = \frac{C}{\int e^{-\lambda_Y t} dt} \quad (5.21)$$

⁹Für einatomige Gase gilt $E_{kin} = \frac{1}{2} \frac{3}{2} kT = 0,039 \text{ eV}$, mit $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, $T \simeq 300 \text{ K}$ und $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$, nach [5], p.155

¹⁰z.B. Nuclear data center, Brookhaven national laboratory, Brookhaven (USA): www.nndc.bnl.gov

¹¹Angabe in [%]. Bsp.: $a(^{235}\text{U}) = 0,72 \%$. Nach [104], p.203

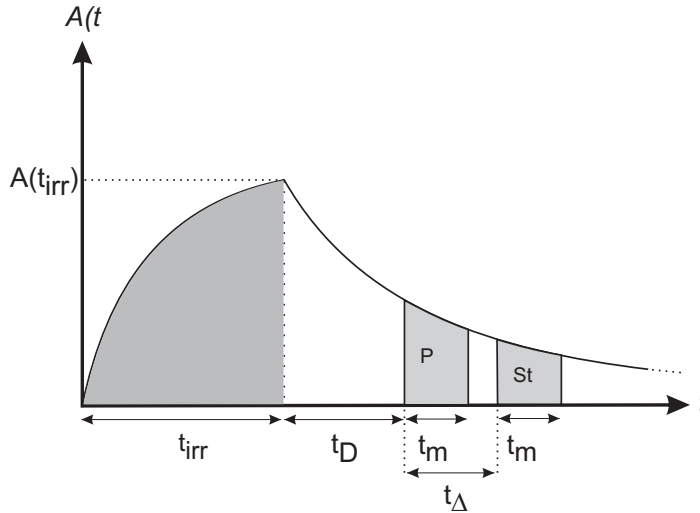


Abbildung 5.3.: **Aktivierung:** Bestrahlungszeit t_{irr} , Abklingzeit t_D , Messdauer t_m , zeitlicher Abstand der Messungen t_Δ , Messung von Probe P bzw. Standard St ; nach [5], p.157

Durch Einsetzen Glchg.5.20 erhält man den Ausdruck

$$N_X = \frac{C_P \lambda}{e^{-\lambda t_D} (1 - e^{-\lambda t_m}) (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \sigma \Phi \epsilon br} \quad (5.22)$$

für die Anzahl der Kerne Nuklids X in der Probe. Dabei gibt t_D die Zeitdifferenz zwischen Bestrahlungsende und Zählbeginn an. Diese Methode der Quantifizierung ermöglicht die direkte Bestimmung der Menge eines Elements in der Probe. Bei bekannter Menge an X kann sie auch zur Bestimmung der Flussdichte, des Einfangquerschnitts oder einem der anderen Parameter herangezogen werden.

Vergleichs-Methode Bei dieser Art der Quantifizierung wird eine Substanz mit bekannter Zusammensetzung (Standard) gemeinsam mit der Probe aktiviert. Unter der Annahme, dass die Bestrahlungsbedingungen für beide Stoffe gleich sind, ergibt sich für die Anzahl $N_{X,St}$ der Kerne des Nuklids X im Standard St ein Ausdruck wie in Glchg.5.22:

$$N_X = \frac{C_{St} \lambda}{e^{-\lambda(t_D+t_\Delta)} (1 - e^{-\lambda t_m}) (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \sigma \Phi \epsilon br} \quad (5.23)$$

Der einzige Unterschied liegt im späteren Beginn der Messung zum Zeitpunkt $t = t_D + t_\Delta$. Hierbei bezeichnet t_Δ die Zeitspanne zwischen den Starts der einzelnen Messungen. Aus dem Quotienten der beiden Gleichungen erhält man über

$$\frac{N_{X,P}}{N_{X,St}} = \frac{C_P}{C_{St}} e^{-\lambda t_\Delta} \quad (5.24)$$

5. Analytischer Teil

die Anzahl der Kerne in der Probe P

$$N_{X,P} = N_{X,St} \frac{C_P}{C_{St}} e^{-\lambda t_\Delta} \quad (5.25)$$

Zur Bestimmung der Konzentration $c_{X,P}$ drückt man nach Glchg.5.19 die Anzahl der Kerne durch die entsprechenden Konzentrationen c_i und Einwaagemassen m_i von Probe und Standard aus:

$$c_{X,P} = c_{X,St} \frac{m_{St}}{m_P} \frac{C_P}{C_{St}} e^{-\lambda t_\Delta} \quad (5.26)$$

Hierbei stehen C_P bzw. C_{St} für die gezählten Impulse (Nettpeak-Flächen) von Probe und Standard. Der Faktor $e^{-\lambda t_\Delta}$ berücksichtigt den Unterschied im Start der Messung, wobei ein negatives Vorzeichen für die Messung des Standards nach der Probe gilt¹².

Im Vergleich zur ersten Methode sind hier, neben der bekannten Größe $N_{X,St}$ nur die Anzahl der Zählimpulse sowie die Messverzugszeit t_Δ einzusetzen, wodurch dieses Verfahren sehr einfach durchzuführen ist. Zur Minimierung von Selbstabsorptions- und Hintergrundeffekten sollten Probe und Standard eine möglichst ähnliche Zusammensetzung und Beschaffenheit aufweisen.

Gammapektroskopie [102]

Prinzip Registrierung und Zählung der γ -Quanten erfolgen mithilfe von Halbleiterzählern, wobei zumeist hochreine Germaniumdetektoren Verwendung finden. Vereinfacht stellen diese eine Halbleiterdiode dar, an welche Hochspannung in Sperrichtung gelegt ist. Ein eintreffendes Gamma-Quant löst nun einen Schauer von Ladungsträgern aus, der nach Verstärkung als Impuls registriert wird. Die Ladungsmenge des Schauers bestimmt die Höhe des Impulses und ist der Energie des ursprünglichen Gamma-Quants proportional. In einem Vielkanalanalysator werden die verstärkten Impulse nach ihrer Größe sortiert, wobei die Impulsanzahl pro Kanal die Intensität der jeweiligen γ -Linie angibt (Abb.5.2-C, p.95).

Die Verknüpfung zwischen der Größe des Impulses und der Kanalnummer n ordnet jedem Energiewert $E(n)$ eine Kanalnummer n zu, sodass durch Messung weniger Gamma-Linien eine Korrelation zwischen beiden Größen hergestellt werden kann (Kalibration). Bei festgelegter Kanalanzahl N steigt die Genauigkeit der Energieauflösung mit Abnahme der Rauschspannung im Detektor¹³. Da diese proportional zur Temperatur ist, wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die bei Halbleiterdetektoren übliche Energieunschärfe liegt bei ca.1,5-2keV¹⁴.

¹²Ein positives Vorzeichen gilt für die Messreihenfolge "Standard *vor* Probe"

¹³Die ungeordnete Bewegung der Elektronen in einem Leiter wird durch die Rauschspannung quantifiziert

¹⁴[102], p.70

Fehlergrenzen Die statistische Verteilung der Anzahl der gezählten Impulse C_n einer bestimmten Linie $E(n)$ unterliegt der Poisson-Verteilung ([101], p.38) und schwankt um eine mittlere Impulsanzahl C_n . Mittels der Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{C_n} \quad (5.27)$$

ergibt sich für den relativen Fehler f :

$$f = \frac{\text{Standardabweichung}}{\text{Mittelwert}} = \frac{\sqrt{C_n}}{C_n} = \frac{1}{\sqrt{C_n}} \quad (5.28)$$

Der relative Fehler der mittleren Impulsanzahl C_n (Nettpeak-Fläche) einer Gamma-Linie nimmt daher mit zunehmender Messzeit¹⁵ t_m ab. Die in Tab.5.1 angeführten Messzeiten stellen einen Kompromiss zwischen möglichst großer Impulsanzahl und Aktivitätsabnahme während der Messung dar. Die aus der Zählstatistik resultierenden relativen Fehler liegen im Bereich von 2 - 6 Prozent ([28], p.1366).

5.5.3. Weitere Analysemethoden

Die Untersuchung von Gesteinen mittels NAA erfordert nach Durchlaufen der üblichen Analysenroutine von Probennahme, Zerkleinerung, Verjüngung und Mahlen nur mehr geringe Aufbereitungsmaßnahmen wie z.B. Schwereretrennung oder Ultraschall-Reinigung. Da das Verfahren an das Vorhandensein eines Forschungsreaktors gebunden ist, kann es nicht in jeder Forschungseinrichtung durchgeführt werden. Ebenso wird ein hoher Probendurchsatz aufgrund von Bestrahlungs- und Abklingzeiten begrenzt sein. Aus diesem Grund wird ein Großteil der Analysen mit anderen Methoden durchgeführt. Die dazu notwendigen Geräte sind zumeist deutlich billiger in Anschaffung und Betriebskosten und erbringen für die meisten der geochemisch wichtigen Elemente vergleichbar gute Resultate¹⁶. Aus diesem Grund werden einige dieser Methoden nun kurz erläutert.

Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF) Bei dieser Analysemethode wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Die Energie der Röntgenquanten ist dabei so hoch, dass Elektronen der K-Schale abgelöst werden können. Bei Nachbesetzung der entstandenen Lücke durch Elektronen der nächsthöheren Schale (L) wird die Energiedifferenz $\Delta E = hf$ in Form von Röntgenstrahlung frei¹⁷. Die Wellenlänge dieser sog. charakteristischen Strahlung besitzt für jedes Element einen zum Quadrat der Ordnungszahl proportionalen Wert (MOSELEY-Gesetz)¹⁸. Die Intensität der Linie ist über einen weiten Größenbereich direkt proportional zur Konzentration des Elements in der Probe. Die Eigenabsorption des Probenmaterials erfordert eine Berücksichtigung durch Verwendung von Standardmaterialien ähnlicher Zusammensetzung.

¹⁵Siehe Glchg.5.9, p.92

¹⁶[102], p.5 f

¹⁷*X-ray fluorescence analysis*

¹⁸[105], p.245

Massenspektrometrie Hier wird die Konzentration der Elemente durch Anfertigen eines Massenspektrums der ionisierten Probenatome ermittelt. Zu diesem Zweck wird die aufgeschlossene, flüssige Probe im Hochfrequenz-Plasma verdampft und ionisiert. Da die Anregung des Plasmas über eine mit Hochfrequenz gespeiste Induktionsspule erfolgt, spricht man auch von *inductively coupled plasma mass spectroscopy* (ICP-MS) [37]. Nach Beschleunigung der Ionen im elektrischen Feld und Durchlaufen eines Geschwindigkeitsfilters erfolgt die Auftrennung im Magnetfeld nach dem Massen-zu-Ladungsverhältnis. Mit ICP lassen sich Elemente bis in den Bereich von eins zu einer Milliarde (ppb¹⁹) nachweisen. Zur Untersuchung müssen silikatische Proben in Lösung gebracht werden. Dies geschieht oft in stark saurem Milieu unter Druck²⁰. Auch Schmelzaufschlüsse finden Verwendung. Dabei muss mit dem Verlust von flüchtigen Elementen wie As, Sb, Hg, Rb, Cs und Se gerechnet werden.

Elektronenstrahl - Mikrosonden Analyse Bei dieser Analysenmethode²¹ wird ein polierter Dünnschliff der Probe im Vakuum mit einem fokussiertem Elektronenstrahl abgetastet. Im Auftreffpunkt²² bewirken die Elektronen eine Ionisation der oberflächennahen Probenatome. Die dabei abgelösten Sekundärionen können zur hochauflösenden Abbildung der Probenoberfläche verwendet werden. Der weitausgrößere Anteil der einfallenden Elektronen wird von den Probenatomen rückgestreut, wobei die Rückstreuintensität von der mittleren Ordnungszahl der Probe im Fokus abhängig ist. Die Anregung der Probenatome führt auch zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, aus deren Intensität die Zusammensetzung bestimmt werden kann. Zur Ableitung des restlichen Elektronenstroms müssen nichtleitende Proben mit Kohlenstoff bedampft werden. Als Folge der hohen Beschleunigungsspannung von ca. 15 keV ist auf möglichen Verlust von Alkalimetallen (Na, K) sowie flüchtigen Anteilen wie Kohlendioxid und Wasser zu achten.

¹⁹ppb: parts per billion, $1 : 1 \cdot 10^9$

²⁰z.B. HNO₃-HF-Gemisch, Teflon Druckbehälter, Mikrowellenofen. Aus [99]

²¹*electron probe micro analysis (EPMA)*

²²Anregungsvolumen: Nur einige μm^3 Material !

5.6. Praktische Durchführung

5.6.1. Abfüllen

Sowohl Tephra als auch Bimssteinstücke wurden bei 110°C für 40 Std. getrocknet. Die zusammengebackenen Tephraproben wurden danach zur Homogenisation geschüttelt, bis ein frei rieselndes Pulver erhalten wurde, während Bimssteinstücke (p.54) entweder gepulvert²³ oder im Ganzen²⁴ eingesetzt wurden (Abb.5.4). Danach wurden Proben und Referenzsubstanzen (p.101) in Suprasil-Quarzrohre eingewogen. Diese wurden anschließend am Gas-Sauerstoffbrenner dicht zugeschmolzen und durch Eingravieren der Probennummer eindeutig gekennzeichnet. Die versiegelten Probenröhrchen wurden zur Reinigung mit einem viertel Liter destilliertem Wasser unter Zusatz einiger Milliliter Spezial-Detergens²⁵ für ca. 15 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und dreimal mit destilliertem Wasser abgespült. Nach Benetzen mit einigen Millilitern Aceton²⁶ wurden die Probenröhrchen zur Trocknung auf mehreren Lagen Zellstoffpapier ausgebreitet und danach in die Aluminium-Bestrahlungskapsel gepackt.

Vergleichssubstanzen - Standards Obwohl die direkte Bestimmung der Menge eines bestimmten Elements in einer Probe durch Anwendung der Aktivierungs-gleichung (p.94) möglich ist, wird in der Praxis die Messung mittels Vergleichssubstanzen, sog. Standards durchgeführt. Standards, genauer: Referenzmaterialien, wurden in mehreren, voneinander unabhängigen und akkreditierten Laboratorien auf ihren Gehalt auf eine festgelegte Anzahl von Elementen untersucht²⁷. Die Konzentrationen dieser Elemente wurden mit unterschiedlichen Methoden wie Röntgenfluoreszenzanalyse, AAS, ICP-MS, NAA etc. ermittelt und die Ergebnisse durch Angabe von Mittelwert $\bar{x}$ und Fehler Δx für die untersuchte Referenzsubstanz festgelegt (standardisiert). Folgende Standards wurden verwendet:

CFA Coal Fly Ash. Steinkohlenflugasche. Standard Reference Material 1633b. National Institute of Standards and Technology (NIST), USA

GBW Rhyolit, China. GBW-07113, Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, China.

SO1 Toniger Boden (>80% Ton, C- Horizont von Regosol). Reference Soil Sample SO1, Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), Quebec, Canada.

²³PKV 14

²⁴PKV 10/1, 10/2, 17, 21/1

²⁵EXTRAN-AP22 mit Citronensäure, Citronensäure bindet Metallionen durch Komplexbildung.

²⁶Aceton: *pro Analyse*

²⁷Detaillierte Beschreibungen finden sich in [106] und [107]

5. Analytischer Teil

LSS Trace Elements in a Light Sandy Soil, Aufbereiter Boden (leicht, sandig), Speyer (D). BCR No.142, Community Bureau of Reference (BCR), Brüssel, Belgien

IMS Inorganics in Marine Sediment, Getrocknetes marines Sediment, Baltimore Harbor (Maine). Standard Reference Material 2702, NIST, USA.

SAT5 Vergleichsmaterial (institutsintern), Bimsstein, gepulvert ($3 \simeq \mu m$), Santorini (GR), BICHLER et. al.

Die Konzentrationsangaben finden sich auf p.129.

Einfüllen in die Bestrahlungskapsel Die gereinigten und trockenen Proberöhrchen wurden mittels Pinzette in die Bestrahlungskapsel eingelegt (Abb.5.4-D). Frei bleibender Raum wurde durch zusammengefaltete Aluminiumfolie ausgefüllt. Um ein Aufschwimmen der verschlossenen Kapsel zu verhindern, wurde diese kurz vor dem Einfahren mit destilliertem Wasser gefüllt.

5.6.2. Bestrahlung

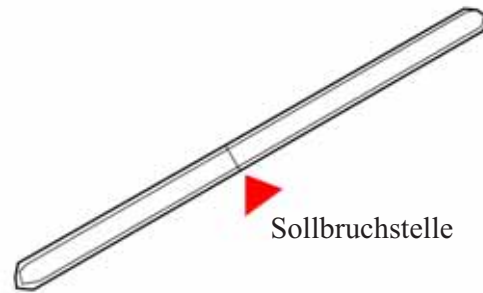
Bestrahlung und Abklingen Die von einer Kunststoffleine gesicherten, an einem Aluminiumdraht befestigten Bestrahlungsbehälter wurden vom zuständigen Reaktorfahrer am Beginn des Arbeitstages in das zentrale Bestrahlungsrohr (ZBR) eingesetzt (Abb.5.2-B, p.95). Sie wurden für die in Tab.5.1 angegebene Dauer bestrahlt und für einige weitere Tage unbestrahlt im Reaktorbecken belassen. Danach war die Aktivität soweit abgeklungen, dass die Probe unter Einhaltung der Strahlenschutzvorschriften²⁸ dem Reaktorbecken entnommen werden konnte.

Entnahme & Messvorbereitung [102], [101] Die Aluminiumkapsel wurde im Abzug des Radiochemie-Labors geöffnet und die enthaltenen Quarzröhrchen entnommen. Letzere wurden mit warmem Wasser unter Zusatz von *Extran mild alkalisch* sooft dekontaminiert, bis anhaftende Flüssigkeitsreste keine messbare Aktivität mehr zeigten. Danach wurden die Quarzröhrchen mit Aceton (p.A.) abgespült, an der Luft für einige Minuten getrocknet und in die beschrifteten Probentransportbehälter eingesetzt. Diese wurden in das Magazin des automatischen Probenwechselsystems (s.u.) eingesetzt und das Messprogramm nach Eingabe von Einzelmessdauer und Datenspeicherort gestartet.

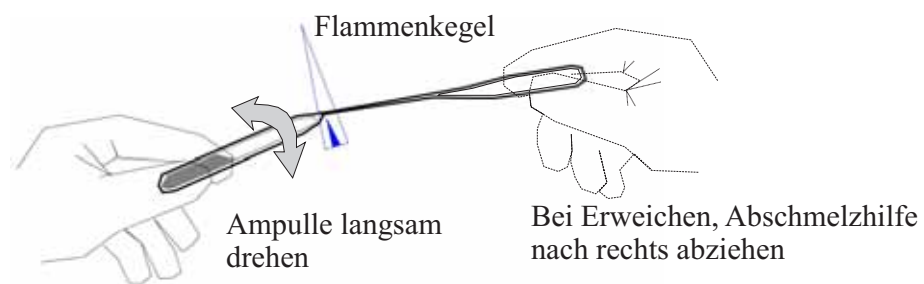
²⁸Dosisleistung: kleiner als 2 mSv/h in 30 cm Entfernung



A



B



C



D

Abbildung 5.4.: **Abfüllen.** *A* - Zerkleinern von Bims (*PKV14*) im Achat-Mörser, *B* - Leere, einwägefertige Quarzampulle, *C* - Abschmelzen der gefüllten Quarzampulle am Methan-Sauerstoffbrenner, *D* - Fertige Ampullen im Bestrahlungsbehälter, Grafik & Fotos: Wartmann

Pal1			
Ort	ZBR		
Dauer	34h42min		
Werktage	5		
Kurzlebige Nuklide	Tage nach Bestrahlung	4	d
	Messdauer	á	3600 s
Langlebige Nuklide	Tage nach Bestrahlung	26	d
	Messdauer	á	10800 s

Pal2			
Ort	ZBR		
Dauer	51h00min		
Werktage	8		
Kurzlebige Nuklide	Tage nach Bestrahlung	5	d
	Messdauer	á	3600 s
Langlebige Nuklide	Tage nach Bestrahlung	20	d
	Messdauer	á	10800 s

Tabelle 5.1.: Bestrahlungsparameter der *Palaikastro*-Proben, Neutronenfluss: 10^{13} Neutr./cm²s

Strahlenschutz und Entsorgung Die Analysenmethode Neutronenaktivierung bringt es mit sich, dass mit radioaktiven Stoffen hantiert werden muss. Neben der aktivierten Probe fallen auch radioaktive Abfälle in Form von Lösungen, Waschwässern, Putzpapier und Füllmaterial²⁹ an. Diese wurden nach den geltenden Vorschriften entsorgt, wobei darauf geachtet wurde, die anfallende Menge an belastetem Abfall durch vorausschauendes Arbeiten so gering wie möglich zu halten.

5.6.3. Messung

Probenwechselsystem Das unter [102] angeführte Transportsystem zur Messung eines aktivierten Probensatzes wurde am ATI-Wien entwickelt und gefertigt³⁰. Es ermöglicht den automatischen Transport vom abgeschirmten Probenlager zum Gamma-Detektor und zurück. Probenlager und Messort befinden sich in unterschiedlichen Räumen, wodurch der Strahlungshintergrund stark vermindert wird. Durch Einsetzen der beschrifteten Probentransportbehälter in das Probenmagazin können diese automatisch über eine Drucklufttransportleitung zum Messort und zurück befördert werden. Zum Schutz der Quarzglasröhrchen und um eine reproduzierbare Messgeometrie zu gewährleisten, werden diese in Polyethylenkapseln eingesetzt. Zur Fixierung der Probe in der Kapsel dient ein ca.

²⁹Aluminiumfolie dient als Füllmaterial in der Bestrahlungskapsel

³⁰[102], p.73

1,5 cm langes Stück Vakuumschlauch. Dieser nimmt nach Benetzung mit einem Tropfen Glycerin p.A. das Quarzglasröhrchen auf. Nach dem Verschrauben wird die Kapsel in das Probenmagazin eingesetzt und der Messvorgang gestartet.

Auswertung der Gammaspektren Die Messung erfolgte mittels eines ORTEC-HP-Germanium Detektors³¹ und Verwendung des Programms *Genie2000*. Die erhaltenen Gamma-Spektren wurden in ein am Atominstitut entwickeltes Tabellenkalkulations-Programm geladen und ausgewertet. Durch Vergleich der Aktivitäten von Standards und Proben wurde, nach Korrektur der unterschiedlichen Messzeitpunkte (p.98), die Konzentration und der statistische Fehler des Zählergebnisses³² für jedes Element angegeben.

Analysenfehler Als Maß für den Analysenfehler wurde die Streuung³³ der element-spezifischen Aktivitäten der fünf verwendeten Standardmaterialien herangezogen. Dabei ergaben sich relative Fehler von max. 15% für Lu, U, As, K, Cr, Nd und Sb sowie max. 5% für die übrigen Elemente.

Nukliddaten Nach Abwarten der unter Kap.5.6.2 angeführten Abklingdauer erfolgte die Messung der Nuklide mit mittlerer Lebensdauer, drei Wochen später die der Nuklide mit langer Lebensdauer. Die zugehörigen Messserien wurden als *mittlere* Serie bzw. *lange* Serie bezeichnet (siehe p.106).

³¹ *HP-Ge* steht für *hyper pure germanium detektor*

³² Siehe p.99

³³ Standardabweichung, Glchg.5.1, p.88

mittlere Serie

Element	Nuklid	Energie [keV]	$T_{1/2}$
Sm	^{153}Sm	103,2	1d 22h 16m 12s
Lu	^{177}Lu	208,4	6d 17h 36m 58s
U	^{239}Np	277,4	2d 8h 33m 22s
As	^{76}As	559,1	1d 1h 52m 1,3s
Na	^{24}Na	1369, 2754	14h 57m 32s
K	^{42}K	1525	12h 21m 36s
La	^{140}La	1596	1d 16h 16m 26s

lange Serie

Element	Nuklid	Energie [keV]	$\tau_{1/2}$
Ce	^{141}Ce	145,4	32d 12h 1m 30s
Yb	^{169}Yb	177,2	32d 37m 26s
Lu	^{177}Lu	208,4	6d 17h 36m 58s
Th	$^{233}\text{Pa (Th)}$	312,2	26d 23h 12m 30s
Cr	^{51}Cr	320,1	27d 16h 50m 50s
Hf	^{181}Hf	482,2	42d 9d 21m 40s
Ba	^{131}Ba	496,3	11d 12h 0m 0s
Nd	^{147}Nd	531	10d 23h 31m 12s
Zr	^{95}Zr	756,7	64d 28m 50s
Cs	^{134}Cs	795,9	2a 23d 17h 41m 40s
Tb	^{160}Tb	879,4	72d 7h 12m 0s
Rb	^{86}Rb	1077	18d 15h 8m 40s
Fe	^{59}Fe	1099,2	44d 12h 4m 20s
Zn	^{65}Zn	1115,5	244d 6h 15m 0s
Sc	^{46}Sc	1120,5	83d 18h 57m 40s
Co	^{60}Co	1173,2	5a 98d 23h 25m 0s
Ta	^{182}Ta	1189, 1221,3	114d 10h 19m 10s
Eu	^{152}Eu	1408	13a 196d 2h 50m 0s
Sb	^{124}Sb	1691	60d 4h 48m 0s
Sr	^{85}Sr	513,99	64d 17h 36m 57s

Tabelle 5.2.: Nuklide: Vergleich von mittlerer (4-5 d) und langer Messung (20 - 26d), Abklingzeiten in Klammer, Zeitspannen: 1d = 86400s, 1a = 3,15569 · 10⁷s, aus [5], Anhang

Probe	Na [†]	K [†]	Sc	Cr	Fe [†]	Co	Zn	As	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
22A	2,69	2,23	9,37	19,4	2,65	5,15	67,0	5,90	88,6	249	0,47	2,97	420	27,3	52,9	22,6	4,86	0,94	0,76	3,97	0,60	6,69	0,84	15,4	4,77
22-Imag	2,74	2,12	10,8	15,9	2,71	6,29	73,1	3,75	88,5	273	0,46	2,82	433	25,8	50,3	20,2	4,77	0,92	0,75	4,00	0,66	7,49	0,87	15,5	4,56
22-D	2,86	2,58	7,79	11,2	1,85	3,30	54,8	3,56	102	264	0,37	3,17	509	29,0	57,4	22,8	5,28	0,87	0,87	4,52	0,76	7,71	0,88	18,0	5,45
15-C	2,65	2,25	7,87	11,6	1,88	3,54	49,7	3,55	101	259	0,38	3,17	490	26,4	53,3	20,4	5,15	0,82	0,86	4,45	0,73	7,84	0,91	17,6	5,13
14-A	3,42	2,82	8,63	3,47	1,94	1,86	68,0	3,80	115	266	0,34	3,44	491	30,6	61,4	29,9	6,50	0,96	1,15	5,75	0,94	8,06	0,97	19,5	6,03
10/1-C	3,14	2,66	9,05	9,34	2,14	3,76	55,5	3,61	108	271	0,37	3,31	546	29,2	59,0	24,5	5,50	0,93	0,92	4,76	0,78	7,97	0,89	19,2	5,76
1-B	2,89	2,24	7,80	6,05	1,79	3,30	46,9	2,86	94,3	254	0,30	2,78	476	26,0	49,2	19,2	4,82	0,82	0,84	4,15	0,69	7,18	0,77	16,7	4,88
18/2-B [†]	0,73	0,80	5,26	23,5	1,51	4,30	31,7	3,66	36,8	330	0,73	1,12	115	14,0	27,4	12,0	2,42	0,44	0,37	1,98	0,33	10,6	0,86	5,42	1,98
4V-B [†]	0,95	0,74	4,70	19,7	1,10	3,14	26,8	2,21	30,8	246	0,73	0,98	113	13,8	27,0	12,0	2,15	0,42	0,38	1,83	0,26	7,96	0,91	4,70	1,63
SAT5	3,42	2,51	8,44	2,14	2,17	3,86	54,6	2,82	105	258	0,28	2,89	539	29,7	59,3	26,2	5,70	1,00	0,98	4,92	0,80	7,55	0,79	19,0	5,86
BO-Norm *	3,33	2,43	8,58	1,97	2,18	3,93	69,4	2,77	108	290	0,30	2,89	564	31,7	63,0	25,7	6,18	1,00	1,01	5,06	0,83	7,75	0,80	19,97	5,91

Tabelle 5.3.: **Ergebnisse - Serie Pal1:** Gemessene Konzentrationen für Pal1-Proben (p.57); [†] : Angabe in [%], alle übrigen in $\mu g/g$; [‡]: Tephrafrei; *: Normierungsbasis (BO-Bims); "Sat5": Kontroll-Probe; Analyse-Fehler: Lu, U, As, K, Cr, Nd und Sb: max. 15%, alle übrigen: max. 5%; Fehler d. Zählstatistik: p.99

Probe	Na [†]	K [†]	Sc	Cr	Fe [†]	Co	Zn	As	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
21-1	3,15	2,95	7,43	5,39	1,70	2,87	48,5	3,41	101	316	0,39	3,11	496	33,0	54,8	0,0 [†]	7,01	0,79	0,80	4,46	0,72	7,62	0,85	17,7	7,38
10-2	2,46	2,22	9,53	19,5	2,47	5,46	55,8	4,23	97,4	281	0,44	3,65	438	26,8	54,1	22,5	4,89	0,86	0,76	4,10	0,62	7,18	0,91	16,0	4,74
14	3,88	2,91	9,06	7,33	2,19	2,60	69,5	3,75	103	283	0,33	3,19	445	32,0	56,3	20,7	6,81	1,04	1,01	5,13	0,80	7,29	0,86	16,8	6,09
17	1,75	1,93	10,1	37,8	2,94	7,70	59,3	5,64	92,5	290	0,56	3,94	356	26,7	57,3	24,7	4,32	0,85	0,68	3,51	0,54	8,19	0,96	13,8	3,96
10-1	2,66	2,26	11,7	22,8	2,98	7,29	63,4	4,52	81,5	244	0,44	3,44	366	27,7	44,0	14,2	5,37	0,87	0,67	3,38	0,53	6,37	0,81	12,9	4,95
9D	2,51	2,73	8,85	18,1	2,23	4,54	66,4	4,20	108	291	0,41	3,80	502	29,7	59,8	22,3	5,58	0,88	0,84	4,61	0,68	7,61	0,99	18,1	5,48
9C	2,95	2,76	7,86	12,6	1,91	3,63	54,5	4,02	96,5	281	0,38	3,14	458	30,8	50,5	21,5	5,86	0,81	0,79	4,18	0,64	7,39	0,89	16,1	6,15
17C	2,14	2,31	9,34	33,0	2,45	6,01	54,9	5,59	102	309	0,54	3,98	409	30,9	61,1	25,9	5,47	0,90	0,80	4,02	0,64	8,60	1,10	16,1	4,95
21-1C	2,18	2,32	7,35	23,4	1,88	4,35	47,5	4,73	87,3	306	0,42	3,05	359	29,2	49,4	21,0	5,37	0,77	0,72	3,71	0,55	7,97	0,97	14,0	5,10
21-1D	2,4	2,62	9,18	27,1	2,37	5,36	56,3	4,89	107	302	0,49	3,92	465	31,6	64,2	25,9	5,77	0,94	0,86	4,61	0,68	8,18	1,08	17,6	5,54
14B	4,00	3,23	9,07	3,80	2,06	2,03	71,4	3,93	114	307	0,31	3,40	466	34,9	60,8	25,3	8,07	1,00	1,14	5,95	0,87	8,19	0,91	18,8	7,22
17B	1,63	1,77	8,66	31,8	2,32	6,11	48,2	4,76	85,0	317	0,49	3,36	326	24,9	52,9	20,6	4,18	0,81	0,65	3,39	0,52	8,78	0,97	13,0	3,77
10-1D	3,04	3,03	7,95	9,18	1,92	3,47	50,6	4,00	97,5	271	0,38	3,18	470	30,5	50,3	22,1	5,94	0,81	0,81	4,15	0,63	7,03	0,82	21,6	6,34
SAT5	3,29	2,40	8,62	2,53	2,21	3,87	55,8	2,62	107	293	0,26	2,93	539	28,2	61,3	23,2	5,20	1,00	0,97	4,94	0,77	7,73	0,84	19,1	5,31
BO-Norm *	3,33	2,43	8,58	1,97	2,18	3,93	69,4	2,77	108	290	0,30	2,89	564	31,7	63,0	25,7	6,18	1,00	1,01	5,06	0,83	7,75	0,80	19,97	5,91

Tabelle 5.4.: **Ergebnisse - Serie Pal2:** Gemessene Konzentrationen für Pal2-Proben (p.57). Proben 21/1 bis 10/1: Bimse, alle übrigen: Tephrafraktionen; [†]: Angabe in [%], alle übrigen in $\mu g/g$; [‡]: unterhalb d. Nachweisgrenze *: Normierungsbasis (BO-Bims); "Sat5": Kontroll-Probe; Analyse-Fehler: Lu, U, As, K, Cr, Nd und Sb: max. 15%, alle übrigen: max. 5%; Fehler d. Zählstatistik: p.99

5.6.4. Durchgeführte Korrekturen

Peak-Integrationsgrenzen Die Abgrenzung der Peakflächen einiger Elemente wie Sm153, Lu177 und Np239 wurde im Lauf der automatischen Peakerkennung nicht immer zufriedenstellend ausgeführt, wodurch eine Einzelüberprüfung der Integrationsgrenzen der entsprechenden Gamma-Linien notwendig wurde. Es wurden dabei neue, präzise Integrationsgrenzen zur Peakflächenermittlung festgesetzt. Zu Dokumentations- und Vergleichszwecken wurden unkorrigierte und korrigierte Werte dokumentiert.

Peakerkennung Die Zuordnung bestimmter Energiewerte erfolgte im Programm durch Vorgabe eines Wertebereiches der jeweiligen Gamma-Linie. Lag die entsprechende Linie außerhalb dieses Intervalls, so ergab sich für die Peakfläche der Nullwert. Abhilfe verschaffte man sich einerseits durch Vergrössern des Energieintervalls im Programm bzw. durch manuelle Eingabe der Peakfläche.

Energiekalibration Die Energiekalibration erfolgte durch Aufnahme eines Spektrums einer laborinternen Vergleichsprobe (SAT 5), welche mit den Proben mitbestrahlt worden war. Die Energien der am deutlichsten ausgeprägten Gamma-Linien im Spektrum wurden überprüft und wenn notwendig korrigiert. Aus den festgelegten Energien E_n und den zugehörigen Kanalnummern n errechnete das Programm die Kalibrationsgerade. Zugleich wurden die Parameter Halbwertsbreite und Low-Tail errechnet, welche die Form der annähernd gaußförmigen Gamma-Peaks beschreiben sollten. Die Auswertung der übrigen Spektren der Messserie erfolgte danach mit Hilfe dieser Kalibration.

Vulkan bzw. Aschenschicht	Ort	Elemente
Zugehöriger Vulkan	Milos, Kos, Nisyros, Giali, Santorini	Ta vs. Eu, Elementspektrum
Differenzierung der präminoischen Eruptiva auf Santorini	Bu, Bm, Kap Riva etc.	Eu/Th vs. Ba/Ta und Eu/Ta vs. Th/Hf

Tabelle 5.5.: **Tephra**: Elementplots für die Zuordnung zu einem bestimmten Ausbruchereignis

5.7. Graphische Darstellung

Multielementspektren Zuordnung und Identifikation der Tephraproben erfolgte unter Verwendung von Multielementspektren und Elementplots. Dabei ist es üblich, die Konzentrationen auf ein genau bekanntes, oft verwendetes Standardmaterial zu normieren und die normierten Konzentrationen im logarithmischen Maßstab aufzutragen. Diese können in einem Diagramm übersichtlich dargestellt und verglichen werden (p.111f.). Da Tephra der minoischen Eruption eine gut bekannte Zusammensetzung aufweist, wurde für diese und andere Untersuchungen³⁴ die Elementgehalte von Santorini-BO Bimsstein als Normierungsmaßstab gewählt ("BO-Norm", Tab.5.3). Der grau schattierte Bereich gibt dabei den natürlichen Schwankungsbereich der Tephralage wieder.

Für geologische Proben wird oft die chondrit-normierte Darstellung verwendet³⁵. Chondrite³⁶ sind Steinmeteorite³⁷, die kugelige Kristallaggregate (Chondren) enthalten. Sie weisen ein breites Elementspektrum auf, das als Ursprungszusammensetzung jenes planetaren Nebels angesehen wird, aus dem die Erde und die darauf vorkommenden Gesteine gebildet wurden (p.12).

Zuordnungskriterien Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der untersuchten Proben mit jenen von Santorini, Nisyros und Kos. Zur Unterscheidung der Ausbrüche von Santorini³⁸ wurden die in Tab.5.5 angegebenen Parameter verwendet. Die grobe Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Multielementspektren, während die Zuordnung zu einem bestimmten Ausbruchereignis eines Vulkans anhand des Vergleichs zweier Elemente bzw. Elementverhältnisse durchgeführt wurde.

³⁴[32], [30], [28]

³⁵[7], p.124

³⁶chondros (griech.)= Korn

³⁷Siehe [18], p.16

³⁸Zeitliche Abfolge: p.32

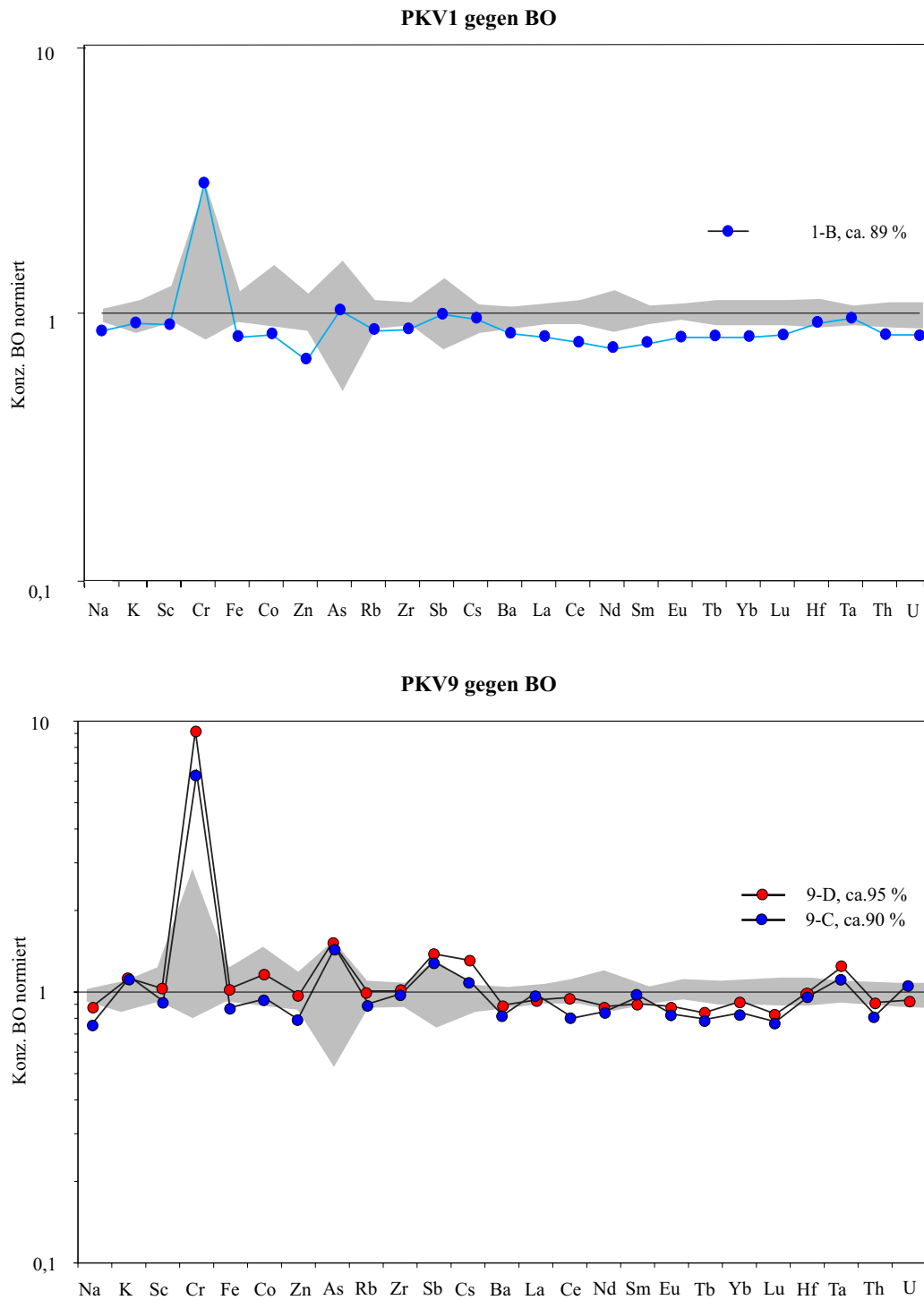


Abbildung 5.5.: **Elementmuster:** Proben 1 und 9

5. Analytischer Teil

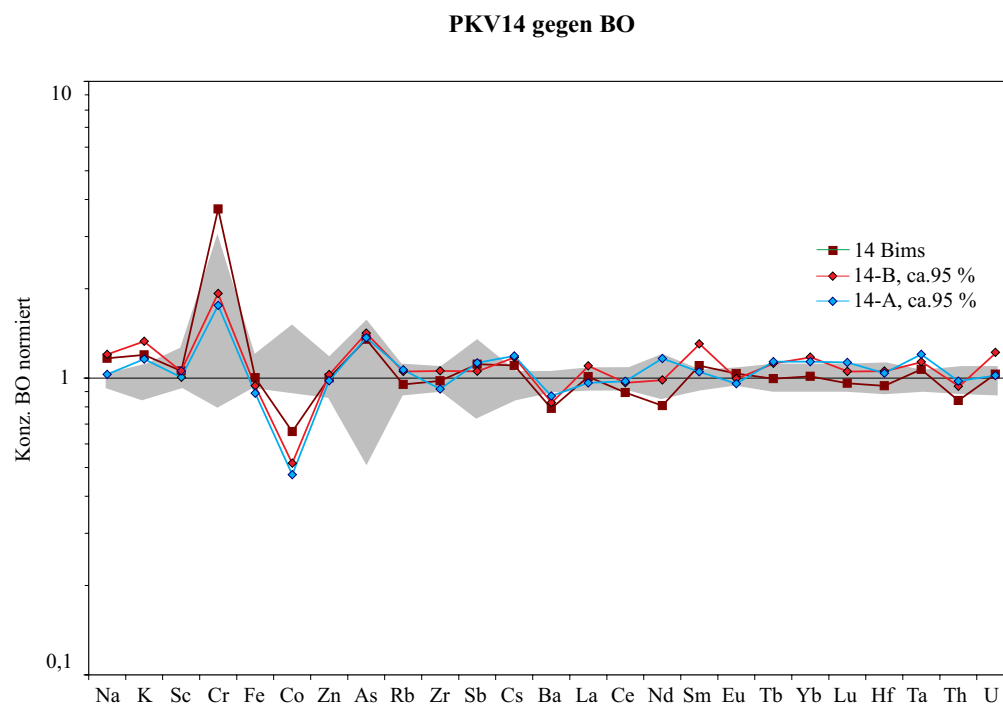
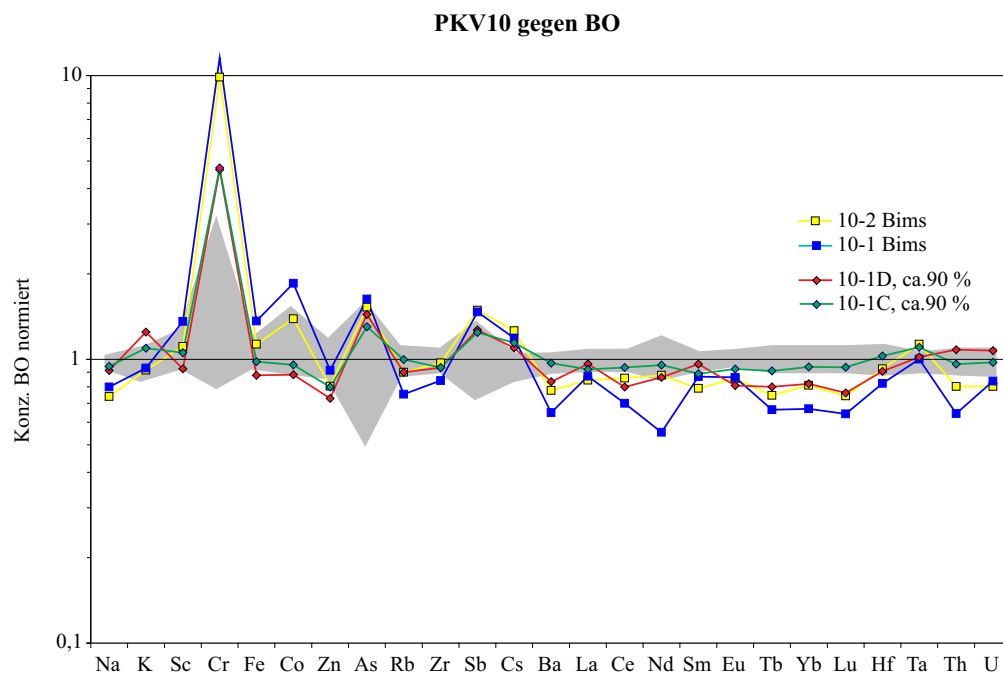


Abbildung 5.6.: **Elementmuster:** Proben 10 und 14

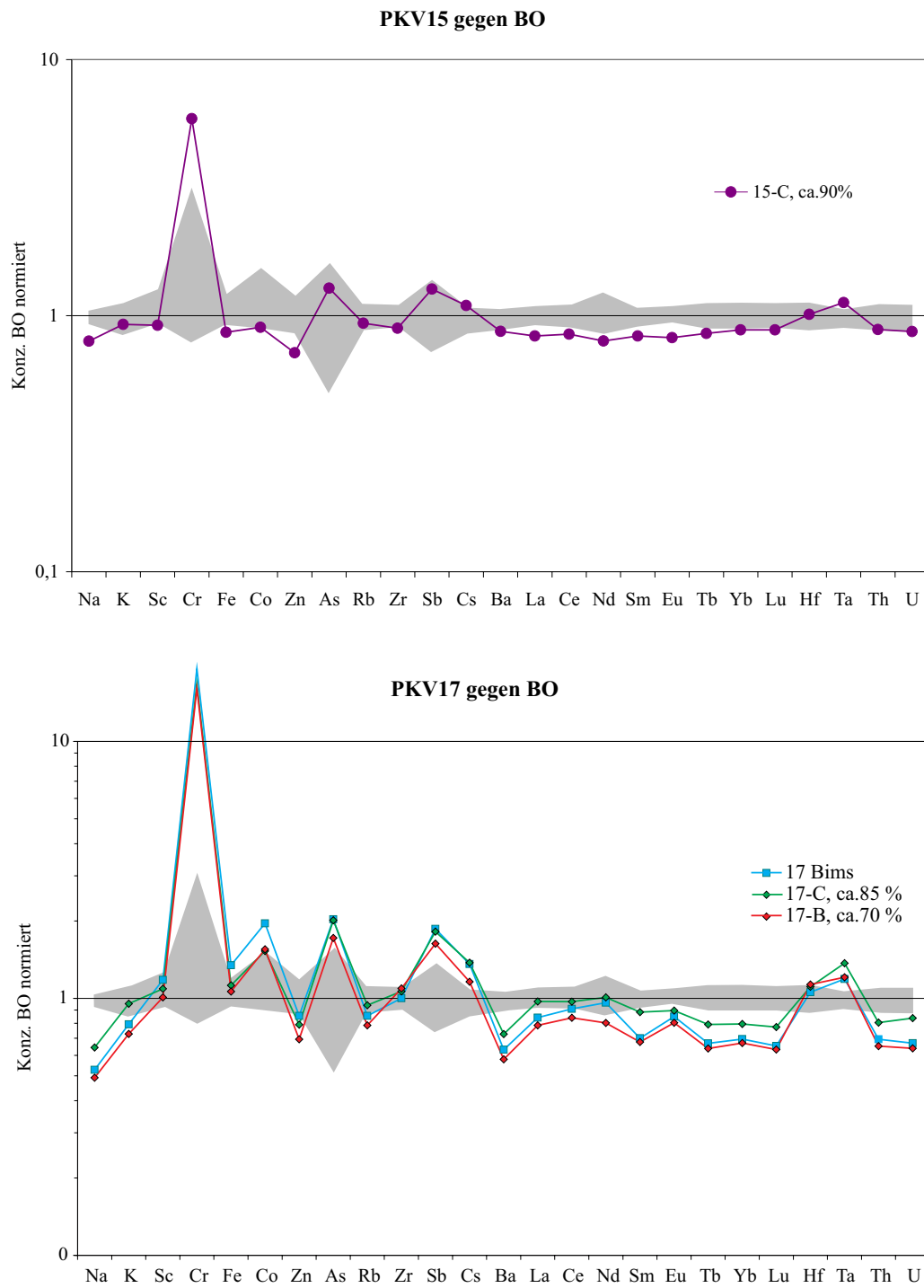


Abbildung 5.7.: **Elementmuster:** Proben 15 und 17

5. Analytischer Teil

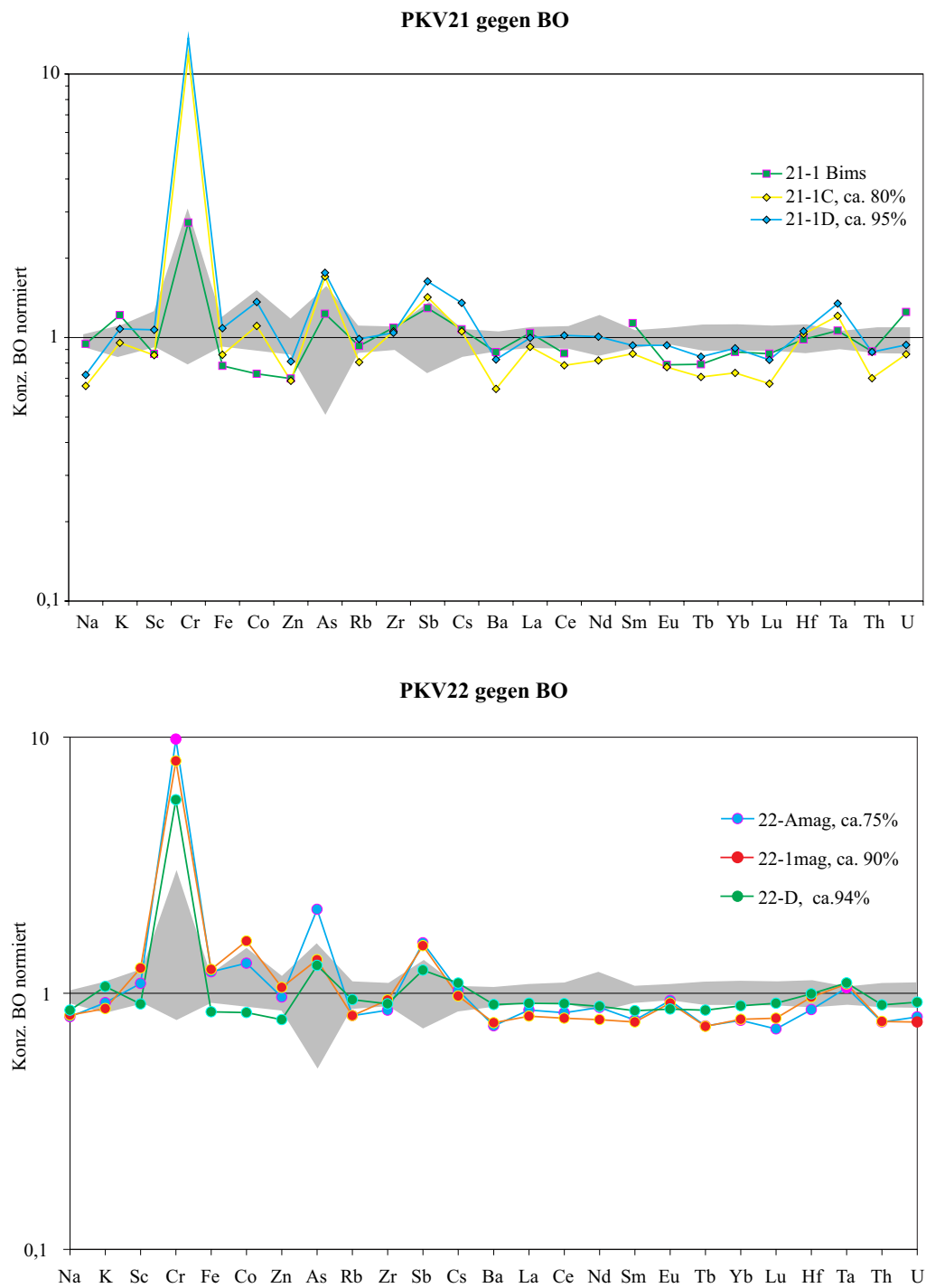


Abbildung 5.8.: **Elementmuster:** Proben 21 und 22

5.8. Ergebnisse und Diskussion

5.8.1. Vergleiche

Der Vergleich der Multielementspektren ergab gute Übereinstimmung mit dem Elementmuster BO. Da die meisten Elemente in geringerer Konzentration als in reinem, gepulvertem Santorini BO Bimsstein vorlagen, war das Spektrum leicht nach unten verschoben. Dieser Umstand kann durch den Reinheitsgrad der untersuchten Proben erklärt werden. Er lag zwischen 70 und 95% Glasanteil³⁹, wobei als Hauptfremdbestandteil Quarz angesehen wurde. Die Form der Elementspektren schloss eine Übereinstimmung mit Proben aus Giali, Nisyros, Kos und Milos aus (p.128. Diese zeigten markant andere Elementverteilungsmuster und kamen daher für keine der untersuchten Proben in Frage [55].

Abweichungen Markante Abweichungen gab es bei folgenden Elementen:

Hafnium, Tantal Die erhöhte Konzentration von Tantal und Hafnium war im BO-normierten Multielementmuster aller Proben deutlich zu erkennen. Am geringsten fiel sie bei Messung von Probe PKV14 aus, welche beide aus zerkleinertem Bimsstein bestanden. Insbesondere zeigten die als Vergleich verwendeten "Bodenproben" 4V und 18/2B ebenfalls deutlich erhöhte Werte beider Elemente.

Europium Die Konzentration der seltenen Erden war in allen Proben um fünf bis zwanzig Prozent gegenüber Santorini BO-Bimsstein reduziert. Da die Europium-Konzentration im Eu/Ta-Diagramm zur Unterscheidung von Santorini zu anderen Ereignissen verwendet wurde, wanderten die Proben aufgrund des geringeren Gehalts an den Rand des für Santorini ermittelten Bereichs bzw. darüber hinaus.

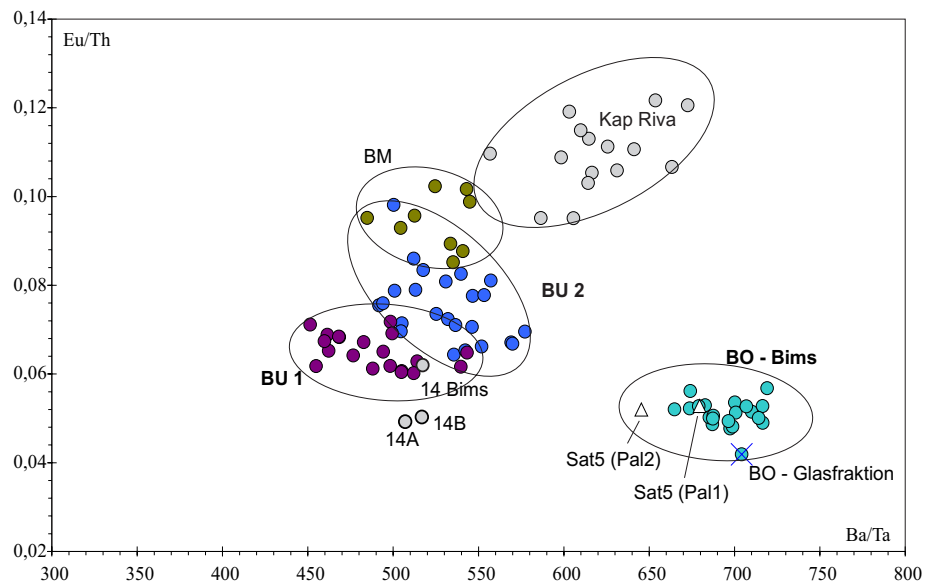
Chrom Chrom kommt in den meisten Böden nur in geringen Mengen vor, erhöhte Konzentrationen sind nur in mafischen Gesteinen (z.B. Basalt) aufgrund von Chromit-Kristallen anzutreffen⁴⁰. Die geringen Vorkommen von metamorphisierter, ozeanischer Kruste (*Ophioliten*) auf Kreta liegen nicht in der Nähe der Probennahmestelle, sondern vereinzelt im Mittel- und Westteil der Insel⁴¹, wodurch ein Beitrag zur Erhöhung der Chrom-Werte unwahrscheinlich erscheint. Eine mögliche Ursache für erhöhte Chrom-Werte könnte der Abrieb von rostfreiem Werkzeug im Zuge von Grabungsarbeiten und Probenahme sein.

Arsen, Antimon Sowohl Arsen als auch Antimon zeigen im Elementmuster der minoischen Eruption einen weiten Streubereich an. Dies kann auch auf die

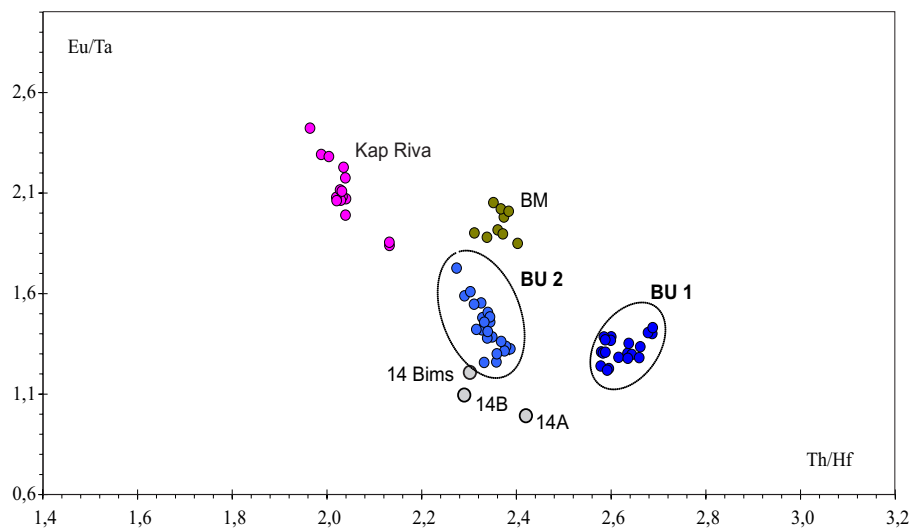
³⁹Der Anteil wurde durch Auszählung von Tropfpräparaten (ca. 100 Körner) unter dem Mikroskop bestimmt

⁴⁰Siehe [12], p.238

⁴¹Siehe [22], p.75



A



B

Abbildung 5.9.: **Präminoische Eruptiva:** *A* - Unterscheidung von BO-Bims (minoisch), *B* - Unterscheidung der einzelnen Ausbruchereignisse. “Sat 5”: Kontrollprobe (BO-Bims), “BO-Glas”: Reine Glasfraktion von BO-Bims (kristallfrei)

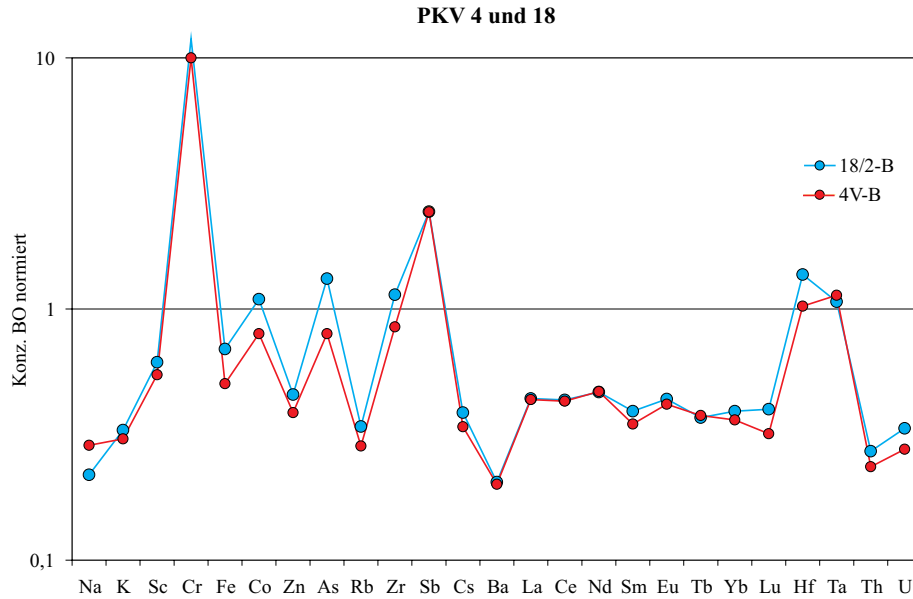


Abbildung 5.10.: **Tephrafreie Proben:** Elementmuster der tephrafreien Bodenproben PKV 4 und PKV 18/2

relativ hohe Mobilität dieser Elemente unter erhöhter Temperatur zurückzuführen sein[108].

Tephrafreie Proben Sowohl Probe PKV 4V als auch PKV 18/2 waren frei von Glasscherben und wurden als “Bodenproben” bezeichnet. Im Mikroskop zeigten sich neben etwas Feldspat und dunklen Gemengteilen große Mengen an Quarzkörnern, aber keine Glas-Scherben (Abb.5.10).

Korrektur des Fremdanteils In der Folge wurde versucht, die wahren Konzentrationen der Proben durch Abzug des Fremdkorn-Anteils (v.a.Quarz und Feldspat) zu korrigieren, der durch Zählung der Kornanteile ermittelt worden war⁴². Als Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Fremdanteils wurden in einem ersten Versuch die Konzentrationen der tephrafreien Proben PKV 4-V und 18/2 gewählt, da diese von derselben Probenlokalität stammten. Dabei wurde angenommen, dass alle Proben dieselbe Art von Verunreinigung enthalten.

Die Rechnung ergab geringfügig höhere Eu-Werte für die hypothetisch “reine” Tephra und entsprechend veränderte Werte für alle anderen Elemente. Die neu berechneten Werte lagen im Eu/Th - Ba/Ta Diagramm nur unwesentlich näher dem Gebiet von BO-Tephra, sodass die Korrektur keine Entscheidungshilfe zwischen den Produkten der minoischen (BO) oder einer früheren Eruption (BU1, BU2) darstellte.

Die Aussagekraft dieser Korrekturrechnung wurde durch die Ungleichförmigkeit

⁴²p.57ff.

von Glasscherben und Quarz- bzw. Feldspatkörnern geschmälert, weil die Zählung der Kornanteile letztendlich ein Volumsverhältnis⁴³ darstellte, die Rechnung aber ein Massenverhältnis von Tephra und Fremdkorn erforderte. Da Quarzkörner aufgrund ihrer kugeligen Gestalt bei gleichem mikroskopischem Durchmesser schwerer sein dürften als gleichgroße aber vergleichsweise flache Tephra-Scherben, würde die Korrektur allerdings noch stärker in Richtung BO-Tephra ausfallen.

Magnetisch aufbereitete Tephra Die magnetisch aufbereiteten Tephra-Fractionen PKV 22-1mag und 22-Amag zeigten bis auf leichte Anreicherung von Eisen, Kobalt, Arsen und Antimon keine wesentlich anderen Werte als die übrigen Proben. Die in Abb.5.8 erkennbare, leichte Europium-Anreicherung der magnetisch abgetrennten Tephra könnte auf erhöhte Feldspat-Gehalte zurückzuführen sein. Feldspäte vulkanischen Ursprungs⁴⁴ reichern leicht zweiwertiges Europium an und können nach GILL⁴⁵ zwischen 0,1 und 1 % Fe enthalten. Eisen liegt in diesem Fall⁴⁶ in Form kleiner Hämatit-Schuppen⁴⁷ vor.

Die solcherart leicht paramagnetischen Feldspatkristalle⁴⁸ würden im Verlauf der Magnetscheidung im magnetischen Anteil (Tephra-Scherben) angereichert werden und so zu erhöhten Eu-Werten führen.

Santorini BO oder BU ? Die genaue Zuordnung zum ob es sich um Asche der oberen (BO) oder unteren (BU1 bzw. BU2) Bimssteinlage handelt, wurde durch Vergleich mit den von BICHLER *et. al.* gewonnenen Daten zum Chemismus mediterraner Bims- und Tephravorkommen durchgeführt⁴⁹.

Die Zuordnung durch Eintragen der Elementverhältnisse im Eu/Th vs. Ba/Ta-Diagramm sprachen für Santorini-BU, insbesondere bei den Proben PKV10/1 und PKV14, die beide als ganze Bimsstücke bestrahlt wurden. Alle anderen Proben wurden als sedimentierte Tephrafraktionen untersucht. Da aber bei fast allen Proben⁵⁰ eine merkliche Erhöhung der Tantal-Gehalte bei verringerter Barium-Konzentration vorlag, war eine Zuordnung mit der erwähnten Methode nicht aussagefähig. Die Abnahme des Bariumgehalts der Tephrapartikel kann möglicherweise auf Ionenaustausch⁵¹ von oberflächlich adsorbiertem Barium im Zuge der Carbonat-Entfernung mittels verdünnter Salpetersäure (10%) zurückzuführen sein (p.38).

Anstatt der binären Elementplots daher wurde der allgemeine Verlauf des Elementspektrums im Vergleich zum Wertebereich von BO-Bims betrachtet, der sich im

⁴³p.62

⁴⁴vornehmlich Plagioklase

⁴⁵[109] in [110], p.344f.

⁴⁶[12], p.122

⁴⁷Hämatit: Eisen(III)oxid, schwarzbraunes Mineral, rotbrauner Strich, Fe₂O₃. Aus [19], p.90

⁴⁸Für 0,5 % Fe-Gehalt im Feldspat (Fsp): $\chi_{Fsp} \simeq 0,3 \cdot 10^{-4} \simeq \frac{1}{4} \chi_{Tephra}$, Glchg.4.18, p.67

⁴⁹Siehe u.a. [41], [30], [29] und [28]

⁵⁰Ausnahme: PKV 14, p.116

⁵¹Siehe dazu [111]

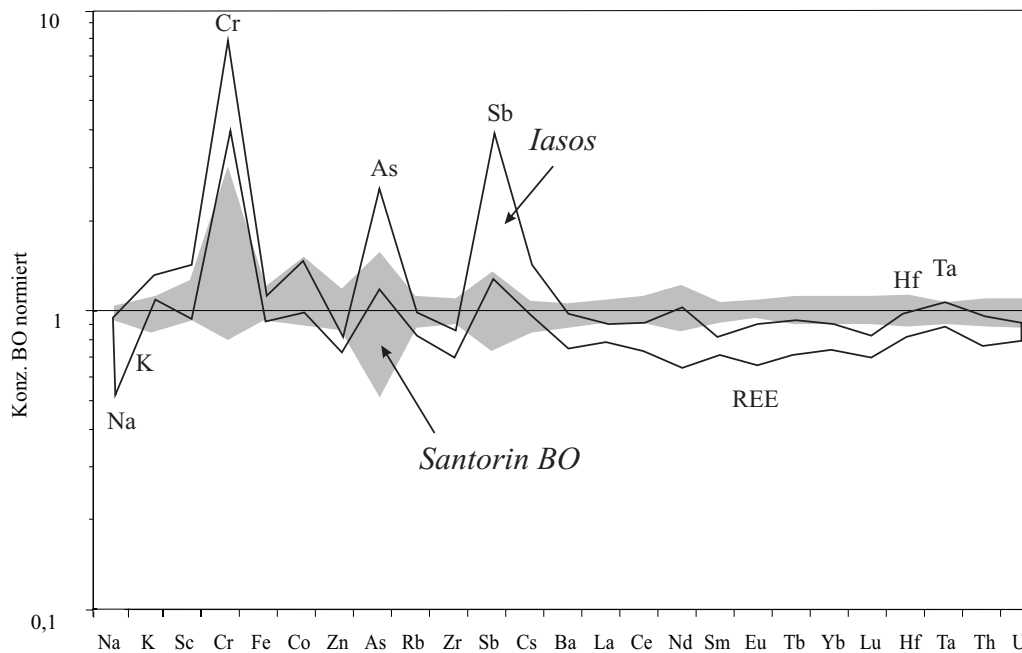


Abbildung 5.11.: **Elementspektren:** Vergleich von Santorini BO mit dem Konzentrationsbereich von Tephra-Proben aus Iasos

allgemeinen⁵² mit diesem deckte. Ein ähnliches Muster wurde bei Tephra-Funden aus Iasos⁵³ (TK) festgestellt. Deren normiertes Elementspektrum unterscheidet sich von Santorini BO durch geringere Gehalte an Seltenerd-Elementen⁵⁴ (REE), sowie durch verstärkte Anreicherung der Elemente Chrom, Arsen und Antimon. Weiters zeigt die normierte Darstellung von Natrium zu Kalium ansteigende Werte, welche bei Santorini in dieser Form nicht vorkommen (Abb.5.11, p.119).

⁵²Außer bei PKV 14: Starke verringerte Kobalt-Konzentration (Abb.5.12)

⁵³Die im Golf von Mandalya (TK) gelegene antike Stadt Iasos war von Beginn der frühen Bronzezeit bis zur Neuzeit besiedelt [112]. Im Zuge von Ausgrabungen wurden Keramiküberreste aus spätminoischer Zeit (LM1B) gefunden, wobei einige Fundstücke direkt aus Kreta stammten [113]. In Iasos wurden Tephraschichten von bis zu zwanzig Zentimeter Mächtigkeit (Abb.3.1-B, p.30) entdeckt, welche der minoischen Eruption zugeordnet wurden [55].

⁵⁴REE steht für *rare earth elements*(engl.)

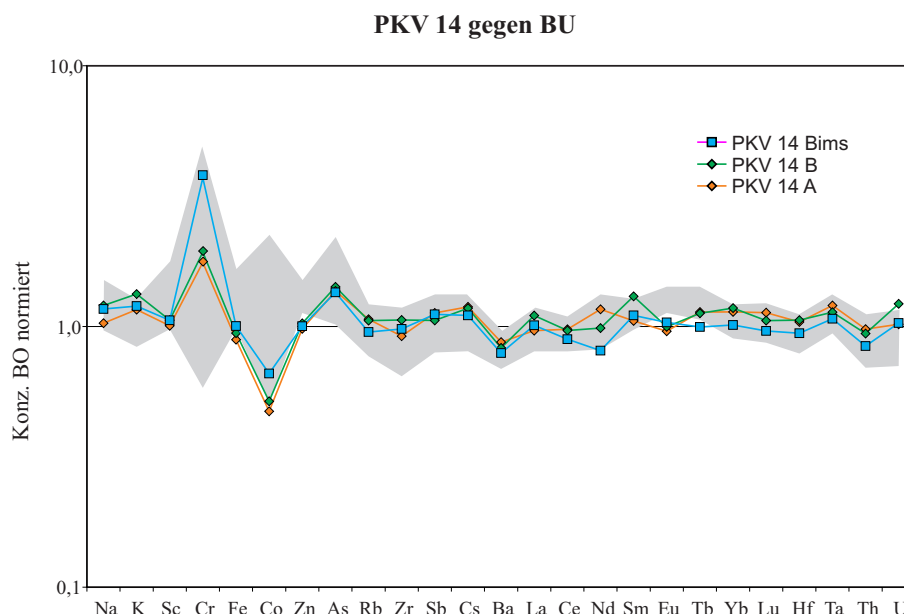


Abbildung 5.12.: **Elementmuster:** PKV 14 im Vergleich mit unterer Bimssteinserie (BU)

5.8.2. Resultat

Allgemein Die Zusammenschau der von C. Knappett gelieferten Probenbeschreibung mit den Ergebnissen der Tephra-Zuordnung findet sich in Tab.5.6, p.121. Die von Knappett angeführten Kommentare zu den Proben 1, 9, 10, 14 und 22 deuteten auf einen vermuteten vulkanischen Ursprung hin, der auch bestätigt werden konnte. Ebenso wurden die Proben 15 und 17, zu denen keine Vermutungen vorlagen, als Santorini-BO-Tephra identifiziert.

Santorini - BO Proben PKV 1,9,10,15,17, 21 und 22 wurden anhand der Elementmuster ihrer Sedimentationsfraktionen der minoischen Eruption zugeordnet. Dabei wäre die erneute Überprüfung von Tephra aus der Schichten der Proben PKV 10, 17 und 21 angebracht um die relativ starken Schwankungen der Werte genauer zu erfassen bzw. einzuengen.

Santorini - BU2 Probe PKV 14 wurde als BU2-Tephra eingestuft. Dieser nicht-eindeutige Befund ergab sich aus der niedrigen Kobalt-Konzentration, die in dieser Größenordnung nur bei Bims der BU-Schicht zu beobachten ist (Abb.5.12). Da bei dieser Probe die Tantal und Barium-Werte nicht allzu stark von den Normwerten (BO) abwichen, erschien eine Zuordnung über das Eu/Th-Ba/Ta sowie das Eu/Ta-Th/Hf Diagramm sinnvoll. Sie ergab eine Übereinstimmung mit BU und einer Präferenz für BU2 (Abb.5.9). Eine Bestätigung durch entsprechende archäologische Funde steht aber noch aus.

Probennummer	Tephra	Zuordnung	Kommentar von C.Knappett
PKV-Nr.	+/-		-
1	+	BO	fairly pure, more yellow; sand??
2	-	-	mostly dirt, maybe some tephra?
3	-	-	soil, looking for trace amounts?
4	-	-	quite pure, from earlier fill
5	-	-	same deposit as PKV4
6	-	-	from lump, see PKV4 and 5
7	-	-	also from hard lump, also from earlier fill as with PKV4,5,6
8	-	-	below main LM-IA sample - could be same
9	+	BO	small sample, like PKV1, looks yellow, beachy
10	+	BO	big sample, green glassy bits
11	-	-	from small lump of plaster/charcoal 12
12	-	-	adhering to mudbrick
13	-	-	volcanic?
14	+	BU2	pumice from earlier layer
15	+	BO	-
16	-	-	not very pure, is tephra?
17	+	BO	-
18	-	-	cup deposit
19	-	-	W of cup deposit
20	-	-	from earlier deposit
21	+	BO	contents of SF29
22	+	BO	main deposit

Tabelle 5.6.: **Resultat:** Probenliste mit Zuordnung der Tephra, Probennummern der Stammproben PKV

5. Analytischer Teil

Probe	Fraktion	bestrahlte Menge	Tephra-Anteil der Fraktion	Zuordnung
PKV-Nr.	A,B,C,D,E bzw. Bims	[mg] (Stücke)	[%]	BO, BU1, BU2
1	B	115,3	90	BO
9	C	80,6	90	BO
9	D	98,5	95	BO
10/1	C	151,7	90	BO
10/1	D	86,3	90	BO
10/1	Bims	35,6 (7)	“100”	BO
10/2	Bims	69,0 (5 [#])	“100”	BO
14	A	57,4	94	BU2
14	B	71,16	95	BU2
14	Bims	115,6 (1 [#])	“100”	BU2
15	C	110,5	91	BO
17	C	120,9	85	BO
17	Bims	62,0 (15)	“100”	BO
21/1	Bims	5,6 (2)	“100”	BO
21/1	C	118,6	80	BO
21/1	D	115,2	95	BO
22	A-mag [†]	28,8	77	BO
22	1-mag [‡]	122,6	90	BO
22	D	117,8	94	BO
4V	B	111,9	-	kein Glas
18/2	B	111,5	-	kein Glas

Tabelle .7.: **Analysierte Fraktionen:** Korngröße 0, A, B, C, D und Zuordnung, [#]= pulverförmig, [†]=Magnettrennung am Draht(p.82), [‡]= Magnettrennung an Gradienten-Leiste (p.75)

A. Berechnungen & Abbildungen

Genauere Berechnung Die Bewegung eines Teilchens im Magnetfeld erfordert die Bestimmung der Feldverteilung $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, deren Form durch die Geometrie des Problems gegeben ist. Das Magnetfeld eines quer zur z -Achse magnetisierten Drahtes lässt sich analog zu ähnlichen Problemen der Elektrostatik durch Aufstellen der POISSON-Gleichung in Form der sog. magnetischen Potentials¹ ϕ ermitteln,

$$\phi_{innen} = (-H_0 + \frac{M_S}{2})r \cos \varphi \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_{außen} = (-H_0 + \frac{M_S}{2r^2})r \cos \varphi \quad (\text{A.2})$$

wobei sinnvollerweise Zylinderkoordinaten r, φ, z verwendet wurden. Die Feldstärke B außerhalb des Drahtes ist aus dem Potential $\phi_{außen}$ durch Bildung der ersten Ableitung nach allen drei Koordinaten zu ermitteln (Nabla-Operator):

$$B = -\mu_0 \nabla \phi \quad (\text{A.3})$$

mit

$$\nabla = \left(\begin{array}{c} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{array} \right) \quad (\text{A.4})$$

Auf der Symmetrieebene sind äußeres Feld B_0 und das Magnetisierungsfeld $\mu_0 M_S$ des Drahtes parallel. Daher fallen winkelabhängige Anteile $B(\varphi)$ weg ($\cos \varphi = 1$), sodass $\phi_{außen}$ nur nach r differenziert werden braucht. Dabei zeigt sich, dass im Gegensatz zu Glchg.4.26 die magnetische Feldstärke $B(r)$ auf der Symmetrieebene² (x, z) mit dem Quadrat des Abstands r von der Drahtachse abnimmt:

$$B(r) = B_0 + \frac{\mu_0 M_S a^2}{2r^2} \quad (\text{A.5})$$

Für die Feldstärken $B_0=0,6$ und $1,85$ T sind die Verläufe in Abb.4.20 gezeichnet. Da der Gradient $\text{grad } B$ die erste Ableitung dB/dr darstellt, ändert er sich mit der dritten Potenz der Entfernung r :

$$\text{grad } B = \frac{dB}{dr} = -\frac{\mu_0 M_S a^2}{r^3} \quad (\text{A.6})$$

¹Siehe [63], p.110 und [80], p.4212

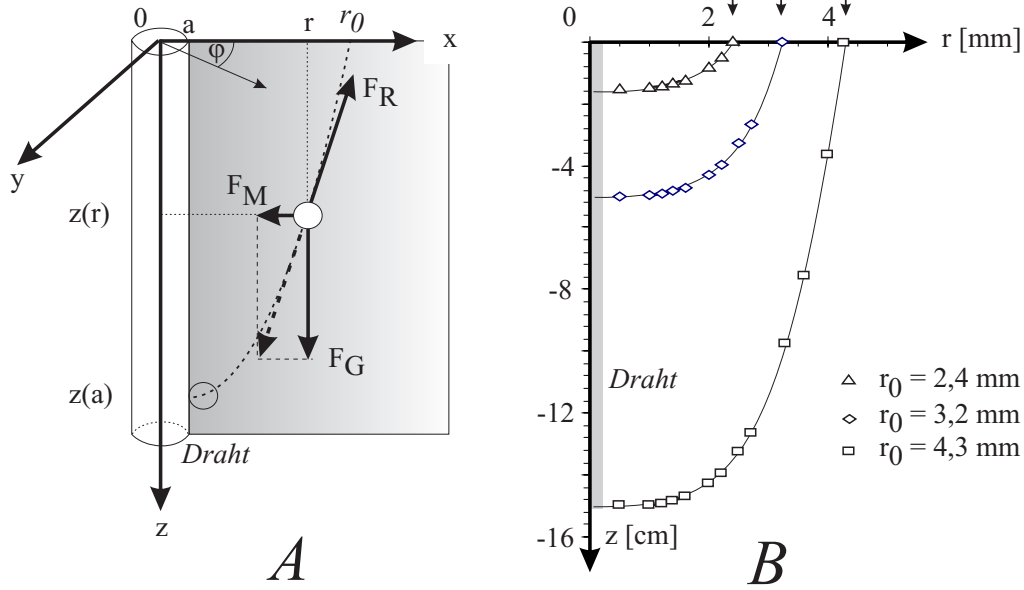


Abbildung A.1.: **Partikeleinfang:** A - In (x,z)-Ebene magnetisierter Draht, B - Trajektorien für 100 μm Glaspartikel nach Glchg.A.11

Der zuvor erwähnte schnelle Abfall der Kraftwirkung $B \cdot \text{grad } B$ ist somit leicht erklärbar und wurde auch im Experiment bestätigt (p.83). Verwendet man nun die Ergebnisse von Glchg.A.5 bzw. A.6 zur Berechnung der radialen Geschwindigkeitskomponente v_r , so erhält man über das Kräftegleichgewicht $F_M = F_R$ die radiale Geschwindigkeitskomponente v_r des sinkenden Partikels:

$$v_r = -v_M \frac{a^3}{r^3} \left(1 + \underbrace{\frac{M_S a^2}{2H_0 r^2}}_{\epsilon} \right) \quad (\text{A.7})$$

v_r ist nun gleich der magnetischen Geschwindigkeit v_M mal einem Term, der stark vom Radius r abhängt. Der in Glchg.4.31 angegebene Wert für v_M gilt damit nur in unmittelbarer Nähe der Drahtoberfläche ($r/a \geq 1$) eines Drahtes mit Radius a . Da weiters der in Klammer gesetzte Term ϵ unter den gewählten Randbedingungen mit $\epsilon = 0,186$ kleiner als Eins ist, kann er in der weiteren Berechnung vernachlässigt werden, sodass sich

$$v_r = \frac{dr}{dt} = -v_M \frac{a^3}{r^3} \quad (\text{A.8})$$

ergibt. Durch Verwendung von

$$\frac{1}{dt} = \frac{v_0}{dz} \quad (\text{A.9})$$

lässt sich nach [89] die Zeit t aus Glchg.A.8 eliminieren und man kommt auf die Form

$$\frac{dz}{dr} = -\frac{v_0}{v_M} \frac{1}{a^3} r^3 \quad (\text{A.10})$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung mit der Randbedingung $r = a \implies z = z(a)$ ergibt

$$z(r) = \frac{1}{4a^3} \frac{v_0}{v_M} r^4 - z(a) \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen der Randbedingungen führt auf die Funktion $z(r)$,

$$z(r) = 4,4 \cdot 10^8 r^4 - z(a) \quad (\text{A.12})$$

welche die jeweilige Höhe des Tephra-Partikels ($2R \simeq 100 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit vom Radialabstand r angibt. Als Nullpunkt $z = 0$ wurde der Kopf der Drahtpuppe gewählt. Die zugehörigen Trajektorien sind für drei verschiedene Auftreffpunkte $z(a)$ in Abb.A.1 eingezeichnet. Da sowohl v_M als auch v_0 proportional zum Quadrat des Partikelradius R sind, hat dieser keinen Einfluss auf das Einfangverhalten im Gradientenfeld. Erst wenn der Feldgradient selbst längs des Partikeldurchmessers R merklich kleiner wird ($R \gg 50\mu\text{m}$), nimmt die mittlere magnetische Anziehungskraft ab.

Sinngemäß gelten die angeführten Überlegungen auch für die Abscheidung mittels Stahlleiste, welche einen schwächeren aber zugleich weiter reichenden Gradientenverlauf aufweist (Abb.4.20-B).

Randbedingungen

v_0	0,009 m/s (Messwerte: 1-2 m/s)
v_M	0,325 m/s; $v_M = \frac{2}{9} \frac{\chi H_0 \mu_0 M_S R^2}{\eta a}$
$z(a)$	1,5; 5 und 15 cm. Höhe des Einfangpunkts am Draht.
a	0,25 mm Drahtdurchmesser

Parameter

v_0	$v_0 = \frac{2}{9} \frac{g(\rho_{Glas} - \rho_{H_2O})R^2}{\eta}$, Sinkgeschwindigkeit nach STOKES
v_M	$v_M = \frac{2}{9} \frac{\chi H_0 \mu_0 M_S R^2}{\eta a}$, magnet. Geschwindigkeit
H_0	$5,81 \cdot 10^5$ A/m, magnetische Erregung bei 6 A Spulenstrom
$M_S \mu_0$	2,1 T, Sättigungsmagnetisierung Eisendraht
R	$50 \mu\text{m}$, entspricht $100 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser
χ	$1,2 \cdot 10^{-4}$, Suszeptibilität des Glaspartikels
η	0,001 Pa·s, Viskosität von Wasser bei 20°C
g	$9,81 \text{ m/s}^2$
ρ_{Glas}	2650 kg/m^3
ρ_{H_2O}	1000 kg/m^3

Alle Werte wurden in SI-Einheiten eingesetzt.

Jahre v.Chr. [†]	Ägypten	Kreta [#]	Kykladen [#]	griech. Festland [#]	
1000	XXI	submykenisch		protogeo- metrisch	
1100	XX	kretisch-mykenisch LM II - LM IIIC	mykenisch spät- kykladisch III	sub- mykensch	
	XIX			Mykene mykenisch (spät- helladisch)	
	XVIII				
* 1500 Eruption	XVIII	LM IB	spätkykladisch I		
**	Hyskos	spät- minoisch(LM) LM IA			
	zweite Zwischen- zeit	mittel- minoisch I B - IIIB	mittel- kykladisch III	mittel- helladisch	
	XII		mittel- kykladisch II		
	XI		MK I		
2000	VII - X	mittel- minoisch IA	früh- kykladisch(FK) II	früh- helladisch III	
	erste Zwischen- zeit	früh- minoisch III			
	VI	früh- minoisch II Vorpalastzeit	FK II		früh- helladisch II
	V		FK II		
2500	IV		FK II		
	III				
	II				
	I				
3000	vor- dynastisch	Kampos	FKI	früh- helladisch I	
		früh- minoisch I			

Abbildung A.2.: **Zeittafel:** Vergleich der Zeitabschnitte der wichtigsten Mittelmeerkulturen der Antike, aus [114], p.203 f.; #: Abfolge keramischer Stile des ägäischen Raums, †: Datierung der ägyptische Dynastienfolge. Aktualisiert nach WARREN und HANKEY, [45], p.169f.; * Datierung anhand keramischer Stile und ägypt. Chronologie, nach WARREN aus [46], p.20; ** Datierung mittels ¹⁴C-Methode, nach FRIEDRICH [40].

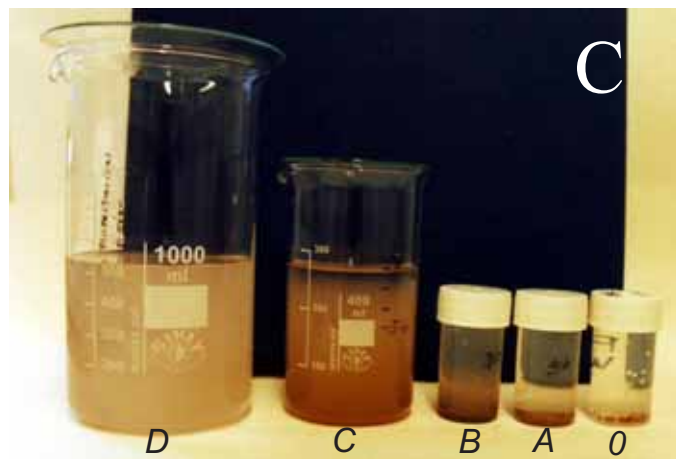


Abbildung A.3.: **Grobtrennung und wiederholte Sedimentation** *A* - Säule, *B* - Glasschale: Tephra (1), Quarzkörner (2), grobe Quarzsandkörner (3), *C* - Fraktionen 0 - D nach ca. 60 Sekunden

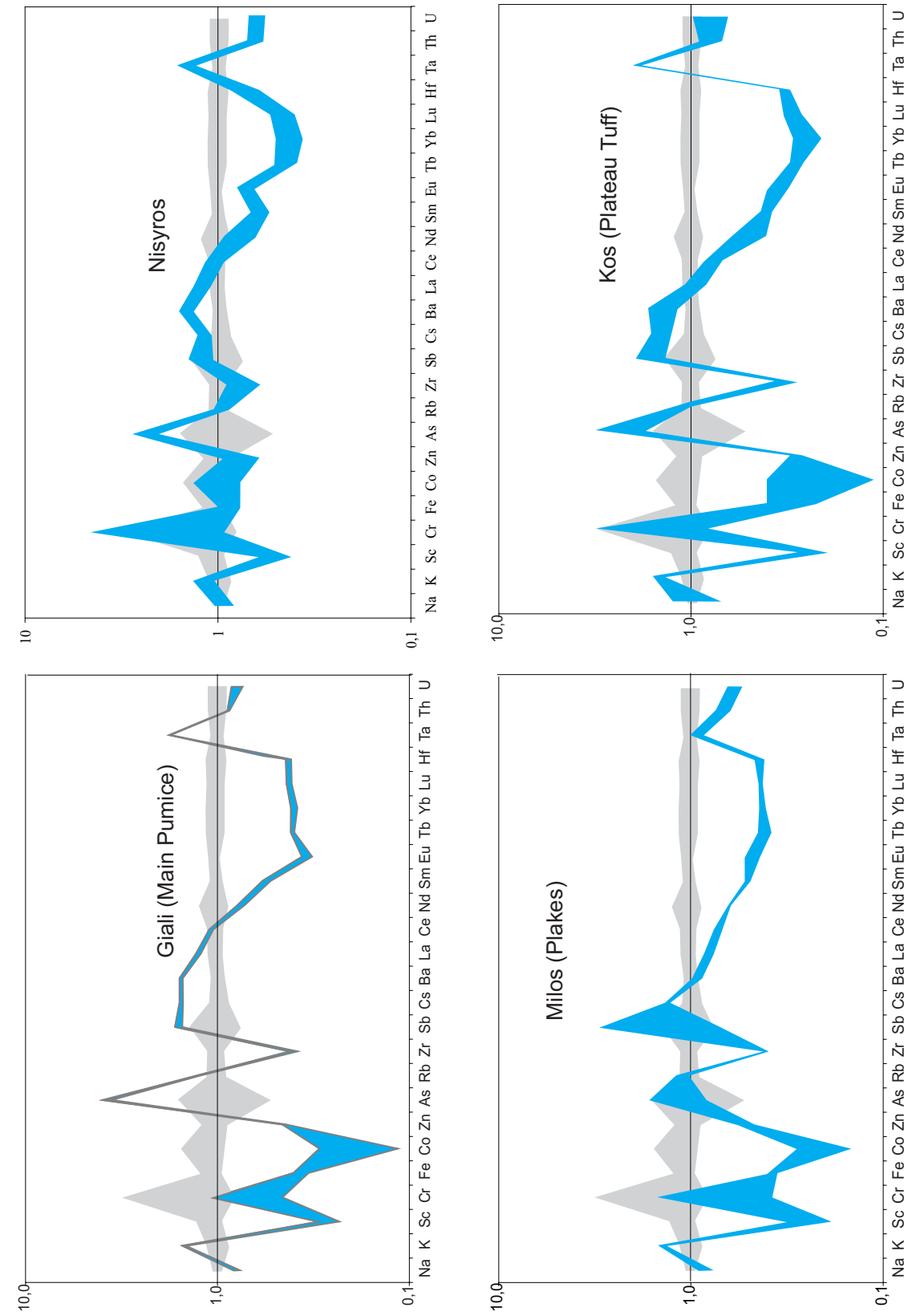


Abbildung A.4.: **Benachbarte Vulkane:** Vergleich von Santorini BO-Bims mit Tephra benachbarter Vulkane: Giali, Nisyros, Kos und Milos. In Klammer: Ort der Probenahme. Alle Konzentrationen BO normiert. Nach [28], p.1372

Standard	Na	K	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
CFA	2010	19500	41	198,2	77800	50	210	136,2	140	243,8	6	11	709	94	190	85	20	4,1	2,6	7,6	1,2	6,8	1,8	25,7	8,79
GBW	19065	45077	5,15	7,3	22431	2,4	86,3	0,66	2,13	403	0,38	3,34	506	82,7	163	64,5	11,7	1,18	1,51	4,51	0,67	10,8	2,41	27,1	4,83
SO1	20030	26399	17,7	170	60000	29	144	2	141	84	0,297	5,07	870	54	102	44	7,9	1,57	0,88	2,24	0,31	2,34	0,69	12,4	1,71
LSS	7200	20010	7,55	86,14	19850	9,08	92,4	17,41	98,95	342,6	2,04	5,44	484,3	35,15	72,07	31,57	6,45	1,16	0,88	3,12	0,45	10,04	1,03	11,1	3,62
IMS	6810	20540	25,9	352	79100	27,76	485,3	45,3	127,7	-	5,6	7,1	397,4	73,5	123,4	56	10,8	-	-	-	-	-	-	20,51	10,4

Tabelle A.1.: **Verwendete Standards:** Konzentrationsangaben in $\mu g/g$, “-”: keine Angaben vorhanden.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Knappett. Palaikastro - a Minoan Harbour Town. <http://www.sogaer.ex.ac.uk/archeology/research/rpalaikastro.shtml>, 5 2007. University of Exeter - Department of Archaeology, Exeter, Devon, UK.
- [2] W. Lowrie. *Fundamentals of Geophysics*. Cambridge University Press, 2 edition, 2007.
- [3] Th. Kleine, H. Palme, K. Mezger, and A.N. Halliday. Hf-W Chronometry of Lunar Metals and the Age and Early Differentiation of the Moon. *Science*, 310(9):1671–1674, 2005.
- [4] H. Oberhummer. *Nukleare Geophysik*. TU-Wien, Wiedner Hauptstrasse 8-10, Wien, 2000. Skriptum zur Vorlesung.
- [5] W. Demtröder. *Experimentalphysik 4 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Springer, Berlin, 1 edition, 1998.
- [6] R. Jeanloz and Th. Lay. *Der Grenzbereich zwischen Erdkern und Erdmantel*. Spektrum der Wissenschaft, Spektrum der Wissenschaft-Verlag, Heidelberg (D), 1993.
- [7] H. Sigurdsson. *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego (US), 2000.
- [8] R. Fortey. *Der bewegte Planet - Eine geologische Reise rund um die Erde*. Elsevier - Spektrum Akademischer Verlag, München, 1 edition, 2005.
- [9] D. York. *Die Frühzeit der Erde*. Spektrum der Wissenschaft-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [10] H. Bahlburg and C. Breitzkreuz. *Grundlagen der Geologie*. Elsevier, München, 2 edition, 2004.
- [11] G. Wurm. Bedrohung aus dem All ? *Spektrum der Wissenschaft Spezial - Raumschiff Erde: Eine kurze Geschichte der Menschheit*, (2):60–68, 2007. Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg.

- [12] M. Okrusch and S. Matthes. *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer, Berlin, Heidelberg, 7 edition, 2005.
- [13] L. Mandl and G. Liebetreu. *Linder - Biologie mit Geologie Teil 1*. Gustav Swoboda & Bruder, Wien (A), 1990.
- [14] W. Lowrie. *Fundamentals of Geophysics*. Cambridge University Press, 1 edition, 1997.
- [15] M. Higgins and R. Higgins. *A Geological Companion to Greece and the Aegean*. Gerald Duckworth & Co.Ltd., London (GB), 1996.
- [16] S. Matthes. *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer, Berlin, 4 edition, 1993.
- [17] C. Mandl. *Organismus und Umwelt 1 - Für die fünfte Klasse der allgemeinbildenden und höherbildenden Schulen*. Uebereuter-Deuticke, Wien, 1 edition, 1989.
- [18] B. Mason and C.B. Moore. *Grundzüge der Geochemie*. Enke, Stuttgart, 1985.
- [19] G. Maurer. *Steine um uns*. Jugend und Volk Verlagsgesellschaft mbH., Wien, 1980.
- [20] R. Mikutta, M. Kleber, and R. Jahn. Organic Matter Removal from Soils Using Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite and Disodium Peroxodisulfate. *J. Soil Science Society of America*, (69):120–135, 2005.
- [21] S.P.E. Blockley, S.D.F. Pyne-O'Donnell, J.J. Lowe, I.P. Matthews, A. Stone, A.M. Pollard, C.S.M. Turney, and E.G. Molyneux. *A New and Less Destructive Laboratory Procedure for the Physical Separation of Distal Glass Tephra Shards from Sediments*. *Quaternary Science Reviews* 24, p.1952–1960, Elsevier, 2005.
- [22] V. Jacobshagen. *Geologie von Griechenland*. Gebrüder Bornträger, Stuttgart, 1986.
- [23] H.J. Pichler. *Vulkanismus: Naturgewalt, Klimafaktor und kosmische Formkraft*. Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft, Heidelberg, 1985.
- [24] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*. Springer, Berlin, 3 edition, 2003.
- [25] H. Williams and A.R. Mc Birney. *Volcanology*. Freeman, Cooper and Company, San Francisco, 1979.

- [26] H.J. Bruins, J.A. MacGillivray, C.E. Synolakis, C. Benjamini, J. Keller, H.J. Kisch, A. Klügel, and J. van der Plicht. Geoarchiological Tsunami Deposits at Palaikastro (Crete) and the Late Minoan IA Eruption of Santorini. *EOS Transactions American Geophysical Union*, 87(34):337–348, 2006.
- [27] S. Thorarinsson. Tephra Studies and Tephrochronology: A Historical Review with Special Reference to Island. In S. Self and R.S.J. Sparks, editors, *Tephra Studies*, number 1, pages 1–11. D.Reidel Publishing Company, 1981.
- [28] G. Steinhauser, J.H. Sterba, and M. Bichler. Neutron Activation Analysis of Mediterranean volcanic Rocks - An Analytical Database for Archaeological Stratigraphy. *Applied Geochemistry*, (21):1362–1375, 2006.
- [29] M. Bichler, K. Breitenecker, G. Steinhauser, and J. Sterba. Zur Identifikation von Bimssteinfinden aus Grabungen in Tel Megadim und Aegina Kolonna. In *Timelines - Studies in Honour of Manfred Bietak*, volume III.
- [30] M. Bichler, H. Egger, A. Preisinger, D. Ritter, and Stastny P. NAA of the Minoan Pumice at Thera and Comparison to Alluvial Pumice Deposits in the Eastern Mediterranean Region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (224):7–14, 1997.
- [31] P. Schmid. Separation und vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse kristallitfreier Glasfraktionen aus natürlichen Bimssteinvorkommen. Master's thesis, Technische Universität Wien, Atominstitut der österreichischen Universitäten, 1999.
- [32] C. Peltz. *Vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse zur geochemischen Charakterisierung quartärer Bimssteine aus dem ägaischen Raum*. PhD thesis, Technische Universität Wien, Atominstitut der österreichischen Universitäten, 1999. Dissertation.
- [33] R.V. Fisher. Settling Velocity of Glass Shards. *Deep Sea Research*, (12):345–353, 1965.
- [34] N.D. Watkins, R.S.J. Sparks, H. Sigurdsson, and D. Ninkovich. Volume and Extent of the Minoan Tephra from Santorini Volcano: New Evidence from Deep-Sea Sediment Cores. *Nature*, 271:122–126, 1978.
- [35] Le Maitre. *Igneous Rocks: IUGS Classification and Glossary: Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2 edition, 2002.
- [36] T.H. Druitt, L. Edwards, R.M. Mellors, D.M. Pyle, R.S.J. Sparks, M. Lanphere, and B. Davies, M. Barreirio. *Santorini Volcano*. The Geological Society, London (UK), 1999.

- [37] N.J.G. Pearce, W.J. Eastwood, J.A. Westgate, and W.T. Perkins. Trace-element Composition of Single Glass Shards in Distal Minoan Tephra from SW Turkey. *J. Geol. Soc.*, 159:545–556, 2002.
- [38] W.L. Friedrich. *Fire in the Sea - The Santorini Volcano: Natural History and the Legend of Atlantis*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [39] H. Sigurdsson, S. Carey, M. Alexandri, G. Vougioukalakis, K. Croff, C. Roman, D. Sakellariou, C. Anagnostou, G. Rousakis, C. Ioakim, A. Gogou, D. Ballas, T. Misaridis, and P. Nomikou. Marine Investigation of Greece's Santorini Volcanic Field. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, 87(34):337–348, 2006.
- [40] W.L. Friedrich, B. Kromer, M. Friedrich, T. Pfeiffer, and S. Talamo. Santorini Eruption Radiocarbon Dated to 1627-1600 B.C. *Science*, 312:548, 2006.
- [41] M. Bichler, B. Duma, and H. Huber. Application of INAA to Reveal the Chemical Evolution of Selected Volcanic Eruptiva from Santorini, Greece. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262(1):57–65, 2004.
- [42] G. Pe-Piper and D.J.W. Piper. *The Igneous Rocks of Greece - the Anatomy of an Orogen*. Gebrüder Bornträger, Berlin, 2002.
- [43] D.A. Davidson. Aegean Soils During the Second Millenium b.c. with Reference to Thera. In C. Doumas, editor, *Thera and the Aegean world 1 - Papers Presented at the Second Interantional Scientific Congress, Santorini, Greece, August 1978*, pages 726–739. Thera and the Aegean World, 1978.
- [44] M.H. Wiener. The Isle of Crete? The Minoan Thalassocracy Revisited. In *Thera and the Aegean World 3*, volume 1.
- [45] P. Warren and V. Hankey. *Aegean Bronze Age Chronology*. Bristol Classical Press, Bristol, 1989.
- [46] S.W. Manning. *A Test of Time - The Volcano of Thera and the Chronology and History of the Aegean and East Mediterranean in the mid second millenium BC*. Oxbow Books, Oxford, 1999.
- [47] P. Bicknell. Late Minoan IB Marine Ware, the Marine Environment of the Aegean and the Bronze Age Eruption of the Thera Volcano. In *The Archeology of Geological Catastrophes*, volume 171.
- [48] M. Floiger, K. Tschegg, and K. Volker. *Stationen - Spuren der Vergangenheit, Bausteine der Zukunft*. Ed. Hölzel, Hölzer-Pichler-Tempsky, ÖBV, Wien (A), 1989.

- [49] *Brockhaus Enzyklopädie Bd.14 Mag-Mod.* F.A.Brockhaus GmbH, Mannheim, 1991.
- [50] J. Driessen and C.F. MacDonald. The Eruption of the Santorini Volcano and its Effects on Minoan Crete. In *The Archeology of Geological Catastrophes*, volume 171.
- [51] C.J. Vitaliano. Tephrochronological Evidence for the Time of the Bronze Age Eruption of Thera. In C. Doumas, editor, *Thera and the Aegean World 1 - Papers Presented at the Second International Scientific Congress, Santorini, Greece, August 1978*, pages 217–219. Thera and the Aegean World, 1978.
- [52] G. Cadogan and R.K. Harrison. Evidence of Tephra in Soil Samples from Pyrgos, Crete. In C. Doumas, editor, *Thera and the Aegean World 1 - Papers Presented at the Second International Scientific Congress, Santorini, Greece, August 1978*, pages 236–254. Thera and the Aegean World, 1978.
- [53] J.S. Soles, S.R. Taylor, and C.J. Vitaliano. Tephra Samples From Mochlos and Their Chronological Implication for Neopalatial Crete. *Archeometry*, 2(37):385–393, 1995.
- [54] *Brockhaus Enzyklopädie Bd.12.* F.A.Brockhaus GmbH, Mannheim, 19 edition, 1990.
- [55] H. Huber, M. Bichler, and A. Musilek. Identification of Pumice and Volcanic Ash from Archeological Sites in the Eastern Mediterranean Region Using Chemical Fingerprinting. *Ä&L*, 13(1):83–105, 2003.
- [56] G.P. Marks and C.S. Nelson. Sedimentology and Evolution of Omaro Spit - Coromandel Peninsula. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 13(3):347–372, 1979.
- [57] C.S. Nelson. Bottom Sediments of Lake Rotoma. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 17:185–204, 1983.
- [58] H.J. Steinkopf. *Methoden der Bodenanalyse - Feldmethoden.* Verlag Theodor Steinkopf, Dresden,G, 1973.
- [59] Mineralogy Laboratory (Minlab), Manaaki Whenua - Landcare Research. *Mineralogy Laboratory Methods*, Nov. 2006. <http://www.landcareresearch.co.nz/services/laboratories/minlab/minlabmethods.asp>.
- [60] J.S. Whitton and G.J. Churchman. Standard Methods for Mineral Analysis of Soil Survey Samples for Characterization and Classification in NZ Soil Bureau. NZ Soil Bureau Scientific Report 79, 1987.

- [61] M.N. Dodds, D. and Pons. Methodology Details for Optical Microscopy and Image Analysis. <http://www.whitehousescientific.com/pdf%20reports/microscopy.pdf>, Juni 2007. World Congress on Particle Technology 3 (ICChemE), 1998, Brighton, UK.
- [62] G.R. Rideal. The Development of New Reference Standards for Particle Size Instrument Calibration. www.whitehousescientific.com/pdf%20reports/thedevelopmentofnewreference%standards.pdf, July 2004. Whitehouse Scientific Ltd, Chester, U.K.
- [63] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin, 2 edition, 1999.
- [64] H. Heinrichs. *Praktikum der analytischen Geochemie*. Springer, Berlin, 1990.
- [65] H.J. Rösler. *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.
- [66] M.R. Tomkins, T.E. Baldock, and P. Nielsen. Hindered Settling of Sand Grains. *Sedimentology*, (52):1425–1432, 2005.
- [67] M. Sanchez and D. Levacher. The Influence of Particle Size of the Dispersed Mineral Fraction on the Settlement of Marine and Estuarine Muds. *Geo-Mar. Lett.*, (DOI 10.1007/s00367-007-0053-7), 2007.
- [68] C. Chang and R.L. Powell. Hydrodynamic Transport Properties of Concentrated Suspensions. *AIChE*, 48(11):2475–2480, 2002.
- [69] L.K. Trim and K. She. Settling Velocities of Large Natural Sediments. kfki.baw.de/conferences/ICHE/2000-Seoul/pdf/51/PAP_063.PDF, July 2000. 4th International Conference on Hydro-Science and Engineering, Seoul, Korea.
- [70] W.E. Dietrich. Settling Velocity of Natural Particles. *Water Resources Research*, 18(6):1615–1626, 1982.
- [71] C.K. Harris. Ms698-3, lecture 2: Settling Velocities: Sediment Transport Processes in Coastal Environments. www.vims.edu/~ckharris/MS698_03/lecture_02.pdf, January 21, 2003. Virginia Institute of Marine Science, School of Marine Science, Department of Physical Sciences, Franklin Hall, Gloucester Point, VA 23062, USA.
- [72] T.H. Druitt. Settling Behaviour of Concentrated Dispersions and Some Volcanological Applications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, (65):27–39, 1995.

- [73] V. Manville, B. Segschneider, and D.L. White. Hydrodynamic Behaviour of Taupo 1800a Pumice: Implications for the Sedimentology of Remobilized Pyroclasts. *Sedimentology*, (49):955–976, 2002.
- [74] S.R. Allen and A. Freundt. Resedimentation of Cold Pumiceous Ignimbrite Into Water: Facies Transformations in Simulated Flume Experiments. *Sedimentology*, (43):717–734, 2006.
- [75] C.M. Riley, I.R. William, and G.J.S. Bluth. Quantitative Shape Measurements of Distal Volcanic Ash. *Journal of Geophysical Research*, 108(B10)(2504):122–126, 2003.
- [76] R.S.J. Sparks, M.I. Bursik, G.J. Ablay, R.M.E. Thomas, and S.N. Carey. Sedimentation of Tephra by Volcanic Plumes. Part 2: Controls on Thickness and Grain Size Variations of Tephra Fall Deposits. *Bulletin of Volcanology*, (54):685–695, 1992.
- [77] E.A.V. Mackie, S.M. Davies, C.S.M. Turney, K. Dobbyn, J.J. Lowe, and P.G. Hill. The Use of Magnetic Separation Techniques to Detect Basaltic Microtephra in Last Glacial-Interglacial Transition Sediment Sequences in Scotland. *Scottish Journal of Geology*, 38(1):21–30, 2002.
- [78] H. Cohen and J.A. Good. The Principles of a Very High Intensity Magnetic Mineral Separator. *IEEE Transactions on Magnetics*, Mag-12(5):552 f., 1976.
- [79] J.A. Oberteufer. High Gradient Magnetic Separation. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-9(3):303 f., 1973.
- [80] J.H.P. Watson. Magnetic Filtration. *Journal of Applied Physics*, 44(9):4209 f., 1973.
- [81] F. Mishima, S. Yamazaki, K. Yoshida, H. Nakane, S. Takeda, Y. Izumi, and S. Nishijima. A Study on the Development of an Open-Gradient Magnetic Separator Under Dry Conditions. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 14(2):1561 f., 2004.
- [82] P. Krist, R. Gerber, and J. Boehm. The Diamagnetic Mode of OGMS. *IEEE*, 1997.
- [83] Ch. Kittel. *Introduction into Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 3 edition, 1966.
- [84] C.J. Vitaliano and J.S. Fout. Petrochemical Study of the Tephra Sequence Exposed in the Phira Quarry, Thera. In C. Doumas, editor, *Thera and the Aegean World 1 - Papers Presented at the Second Interantional Scientific Congress, Santorini, Greece, August 1978*. Thera and the Aegean World, 1978.

- [85] C.J. Vitaliano, S.R. Taylor, M.D. Norman, M.T. McCulloch, and I.A. Nicholls. Ash Layers of the Thera Volcanic Series: Stratigraphy, Petrology and Geochemistry. In D.A. Hardy, editor, *Thera and the Aegean World 3*, volume 2. The Thera Foundation.
- [86] C.P. Hunt, B.M. Mosowitz, and S.K. Banerjee. Magnetic Properties of Rocks and Minerals. www.agu.org/reference/rock/15_hunt.pdf, Sept. 2007. American Geophysical Union 1995: Rock Physics and Phase Relations, A Handbook of Physical Constants, AGU Reference shelf 3.
- [87] D.C. Dahlin and A.R. Rule. Report of Investigations RI 9449: Magnetic Susceptibility of Minerals in High Magnetic Fields. <http://www.cdc.gov/niosh/mining/pubs/pdfs/ri9449.pdf>, Sept. 2007. United States Department of the Interior, Bureau of Mines 1993.
- [88] R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands. *Vorlesungen über Physik 2*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2 edition, 2001.
- [89] M.R. Parker. Magnetic Filtration by a Current Carrying Wire Matrix. *IEEE Transactions on Magnetism*, Mag-17(6):2816 f., 1981.
- [90] C. Cowen, F.J. Friedländer, and R. Jaluria. High Gradient Magnetic Field Particle Capture on a Single Wire. *IEEE Transactions on Magnetism*, Mag-11(5):1600 ff., 1975.
- [91] Gh. Iacob, N. Rezlescu, and L. Iacob. Comments on the Hysteresis of the Saturation Buildup in the Axial HGMS Configuration. *IEEE Transactions on Magnetism*, 32(2):485 ff., 1996.
- [92] H.J. Bargel and G. Schulze. *Werkstoffkunde*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 5 edition, 1988.
- [93] F. Krikava and H. Ruhswurm. *Grundlagen der Elektrotechnik für technische und gewerbliche Lehranstalten, Band 1: Einführung in die Gleichstromtechnik*. R. Oldenbourg, Wien, 2 edition, 1970.
- [94] H.J. Paus. *Physik in Experimenten und Beispielen*. Hanser, München, Wien, 1995.
- [95] Center for Advanced Friction Studies. Friction Center Coefficient Database. <http://frictioncenter.siu.edu/databaseSearch.html>, Okt. 2007.
- [96] Eisendraht. www.voestalpine.com/finsterwalde/de/products/wire/drawn_wire/low_carbon_wire.html, Sept. 2007.
- [97] Fachnormenausschuss FNA 021 Stahl und Eisen. Walzdraht aus unlegiertem Stahl zum Ziehen und/oder Kaltwalzen, ÖNORM EN 10016. Österreichisches Normungsinstitut, Heinestrasse 38, 1020 Wien, 6 1995.

- [98] E.P. Furlani. Magnetophoretic Separation of Blood Cells at the Micro-Scale. *Journal of Physics: Applied Physics*, D(40):1313 f., 2007.
- [99] P.J. Potts. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Chapman & Hall, London, 1987.
- [100] H.P. Latscha and H.A. Klein. *Anorganische Chemie, Chemie - Basiswissen I*. Springer, Heidelberg, Berlin, 5 edition, 2002.
- [101] M. Bichler. *Radiochemie*, 3 edition, 2006. TU-Wien, WS 2006, Skriptum zur Vorlesung.
- [102] S. Parry. *Activation Spectrometry in Chemical Analysis*. John Wiley & Sohns, 1986.
- [103] M. Villa. *The TRIGA Mark-II Reaktor of the Atominstitut der österreichischen Universitäten, Vienna, Austria*. ATI Wien, Stadionallee 2, 1020 Wien, 2000.
- [104] B. Bröcker. *dtv-Atlas zur Atomphysik*. Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & CoKG, Mannheim, 3 edition, 1985.
- [105] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer, Berlin, 3 edition, 2005.
- [106] Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference. *Certified Reference Material BCR No.142 Trace Elements in a Light Sandy Soil, Certificate of Analysis*, June 1983.
- [107] W.E. May and J. Rumble. *Standard Reference Material 2702, Inorganics in Marine Sediment, Certificate of Analysis*. National Institute of Standards & Technology, January 2004.
- [108] M. Bichler. Geochemie. TU-Wien, SS 2007, Mitschrift zur gleichnamigen Vorlesung von M. Bichler.
- [109] J.B. Gill. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1981. Zitiert in P.A.Cawood, Phase Chemistry of Volcanic Ash from Site 949.
- [110] P.A. Cawood and Leitch E.C. Phase Chemistry of Volcanic Ash from Site 949. *Proceedings of the Ocean Drilling Programm, Scientific Results*, 156(28):343–351, 1997.
- [111] J.H. Sterba, G. Steinhauser, and M. Bichler. Cation-Exchange Properties of Pumice - Taking a Sip from a Volcanic Cocktail. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007. in Druck.

- [112] *Brockhaus Enzyklopädie Bd.10 Herr-Is.* F.A.Brockhaus GmbH, Mannheim, 1989.
- [113] C. Eslick. *Current Archeology in Turkey.* Anatolian Iron Age Project, cat.une.edu.au/page/iasos, University of New England, Armidale, Australia, 2006.
- [114] *Brockhaus Enzyklopädie Bd.1 A-Apt.* F.A.Brockhaus GmbH, Mannheim, 19 edition, 1986.