

**Metastabile paramagnetische Zentren in Quarz aus Gesteinen  
des Gotthardmassivs (Schweiz) als mögliche Indikatoren  
geologischer Prozesse**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer.nat.)

am  
Fachbereich Geographie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Torsten Scherer  
aus  
Friedberg

Marburg/Lahn 2019



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fachbereiche der Philipps-Universität Marburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Masberg
2. Gutachter: Prof. Dr. Georg Amthauer

Tag der Promotion: 17.07.2019

Erscheinungsjahr: 2020

### **Danksagung**

An der Realisierung der vorliegenden Arbeit waren zahlreiche Personen beteiligt, denen ich meinen Dank aussprechen möchte.

Herrn Prof. Dr. Stefan Hafner danke ich für die Anregung zum Thema und die vielfältigen Diskussionen über den St. Gotthard und seine Geschichte, sowohl im geologischen als auch im historischen Kontext. Auch die vielen, durch ihn ermöglichten Gastaufenthalte an anderen Instituten im In- und Ausland haben die Arbeit sehr befruchtet. Leider konnte er die Fertigstellung der Dissertation nicht mehr miterleben, was ich sehr bedaure.

Ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Peter Masberg (Universität Marburg) und Herrn Prof. Dr. Georg Amthauer (Universität Salzburg) für die freundlicherweise übernommene Weiterbetreuung der Arbeit und die Möglichkeit an meiner Alma Mater die Arbeit abzuschließen.

Am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg haben mich viele Kollegen durch anregende Gespräche, Tips und Hilfestellungen bei den experimentellen Arbeiten unterstützt. Herr Prof. Dr. Helmut Rager hat mir mit experimentellen Ratschlägen und Diskussionen zum EPR-Anteil dieser Arbeit sehr geholfen. Mit den Untersuchungen an Quarz machte mich Herr Dr. Andreas Agel vertraut. Weitere Anregungen zu Messungen und Methoden kamen von Frau Dr. Jeannette Klein, Herrn Dr. Michael Plötze und was geologische Fragestellungen betraf, von Herrn Dr. Heinz-Martin Möbus. Interessante Tips zur Kristallografie sowie Hilfe bei der Meßwertauswertung mittels Software kamen von Herrn Prof. Dr. Rudolf Allmann. Bei der Erstellung von Grafiken und auch im Labor bekam ich tatkräftige Unterstützung von Herrn Dipl.-geol. Ingo Thiele. Außerdem halfen mir Frau Gerti Steinbach bei Präparationen im Labor und Herr Werner Schäfer durch seine erstklassigen Schliffpräparationen.

Am Strahlencentrum der Universität Gießen unterstützte mich Herr Dr. Frank Gutermuth bei der Durchführung der  $\gamma$ -Bestrahlungen und Fricke-Dosimetrie. Frau Dipl.-min. Andrea Eifert vom Fachbereich Angewandte Geowissenschaften der Universität Gießen stand stets für Ideen, Exkursionen in das Untersuchungsgebiet und wertvolle Hilfestellungen zur Verfügung.

Die instrumentelle Neutronenaktivierung konnte ich mit der Hilfe von Frau Dr. Dorothea Alber und Herrn Dr. Dieter Gawlik am Forschungsreaktor BER II im damaligen Hahn-Meitner-Institut, heute Helmholtz-Zentrum Berlin durchführen. Weitere Neutronenaktivierungsanalysen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Bernhard Spettel am Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Kosmochemie in Mainz durchgeführt. Herrn Dr. Werner Herrmann vom Institut für Pharmazie der Humboldt-Universität Berlin sei ausdrücklich für die Durchführung der EPR-Tomographie gedankt.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Alfons Van den Kerkhof vom Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen für seine freundliche Aufnahme, Rat und Tat bei den Kathodenlumineszenzanalysen und weiteren fruchtbaren Kooperationen. Weiterhin waren mir dort Herr Prof. Dr. Axel Müller bei der Auswertung der Kathodenlumineszenz-Spektren und Herr Dr. Klaus Simon bei den Laserablationsmessungen und deren Auswertung behilflich. Weitere Laserablationsmessungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Michael Lauer von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Karlsruhe, heute KIT, durchgeführt.

Großzügige Unterstützung bekam ich auch von Herrn Prof. Dr. Ladislaus Rybach und seiner Arbeitsgruppe am Institut für Geophysik der ETH Zürich, wo alle Gesteinproben mittels  $\gamma$ -Spektrometrie untersucht wurden.

Den Herren Prof. Dr. Hans Anton Stalder vom Naturhistorischen Museum Bern sowie Prof. Dr. Hans-Ulrich Bambauer von der Universität Münster sei für die Bereitstellung von Kluftquarzproben aus dem Gotthard-Massiv herzlich gedankt.

Herrn Dr. Dmitry Koshchug von der Lomonossow-Universität Moskau stellte freundlicherweise kalibrierte Spinstandards zur Verfügung und Herr Dr. Stanislav Sukharzhevskij von der Universität St. Petersburg nahm mich herzlich in der Arbeitsgruppe in St. Petersburg und auch privat auf und unterstützte mich mit vielen anregenden Diskussionen zur Kinetik und Physik der paramagnetischen Zentren. Herrn Prof. Dr. Jean-Marie Gaité von der Universität Orléans danke ich für die Möglichkeit der Messungen von Spin-Standards in seinem Labor sowie die angenehmen Aufenthalte in seiner Arbeitsgruppe und bei ihm zu Hause.

Herr Dr. Matthias Schwotzer vom Institut für funktionale Grenzflächen (IFG) am KIT gab mir die Möglichkeit, das LEICA-Polarisationsmikroskop für mehrere Tage in Beschlag nehmen zu dürfen. Herr Dr. Peter Marek war ein zuverlässiger Diskussionspartner bei allerlei wissenschaftlichen und technischen Fragestellungen. Besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. Matthias Mail von der Universität Bonn für die Hilfe bei Grafiken und anderen vielgestaltigen Problemen sowie für ermutigende und motivierende Gespräche.

Die freundliche Unterstützung von Seiten meiner Arbeitsstelle, des Instituts für Nanotechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie sowie die Ermutigung zum Abschließen dieser Arbeit und die Ratschläge zur Sache insbesondere durch Frau Dr. Brigitte Baretzky und Herrn Prof. Dr. Christian Kübel haben die Fertigstellung dieser Arbeit wesentlich erleichtert.

Ein Teil der Arbeit wurde im Rahmen eines Promotionsstipendiums des Landes Hessen finanziert, wofür ich meinen Dank aussprechen möchte.

Meinen Eltern möchte ich danken für lange Jahre ihrer liebevollen Unterstützung vom Beginn des Studiums bis hin zu meiner Zeit an der Universität in Marburg und danach. Ganz großer Dank gebührt meiner Frau Regina für ihre Geduld und Motivierung in der Endphase dieser Dissertation.

Abschließend sei mein Dank an die vielen namenlosen Helfer ausgedrückt, die zum Gelingen der Arbeit auf verschiedene Weise beigetragen haben und die nicht alle aufgezählt werden konnten.

---

**Inhalt**

1	Problemstellung	1
2	Einleitung	3
3	Theoretische Grundlagen der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR)	8
3.1	Einleitung	8
3.2	Die Resonanzbedingung	10
3.3	Der Spin-Hamilton-Operator	12
3.4	Der Landé Aufspaltungsfaktor	13
3.5	Feinstrukturaufspaltung	15
3.6	Hyperfeinstruktur (HFS) und Superhyperfeinstruktur (SHFS)	17
3.7	Spektren polykristalliner Proben (Pulverspektren)	19
3.8	Resonanzbedingung und Relaxation	20
3.9	Prinzip der EPR-Messung	23
4	Quarz	24
4.1	Einleitung	24
4.2	Spurenelemente in Quarz	25
4.3	Kristallstruktur von $\alpha$ -Quarz	29
4.4	Die relevanten paramagnetischen Defektzentren in Quarz	32
4.4.1	Al-Zentren	35
4.4.2	Ti-Zentren	35
4.4.3	Ge-Zentren	36
4.4.4	Fe-Zentren	37
4.4.5	E'-Zentren	37
4.4.6	OHC-Zentren	38
5	Regionale Geologie des Untersuchungsgebietes	40
5.1	Einleitung	40
5.2	Das Gotthardmassiv	41
5.2.1	Oberkarbonische Granitstöcke	43
5.2.1.1	Cacciola-Granit (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1)	44
5.2.1.2	Fibbia-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)	44

5.2.1.3	Gamsboden-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)	45
5.2.1.4	Rotondo-Granit (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1, 6.2–2, 6.2–3)	45
5.2.1.5	Mikroskopisches Bild im Dünnschliff	47
5.2.1.5.1	Quarz	47
5.2.1.5.2	Feldspäte	48
5.2.1.5.3	Glimmer	51
5.2.1.5.4	Granat	51
5.2.2	Cavanna-Serie	52
5.2.2.1	Hüenerstock-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1)	53
5.2.2.2	Prato-Serie (Tab. 6–1, Abb. 6.2–2, 6.2–3)	53
5.2.2.3	Sorescia-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)	54
5.2.2.4	Mikroskopisches Bild im Dünnschliff	54
5.2.2.4.1	Quarz	54
5.2.2.4.2	Feldspäte	55
5.2.3	Nördliche Paragneis-Zone (Tab. 6.1, Abb. 6.2–1, 6.2–3)	56
5.2.3.1	Mikroskopisches Bild im Dünnschliff	57
5.2.3.1.1	Quarz	57
5.2.3.1.2	Plagioklas	58
5.2.3.1.3	Glimmer	58
5.2.4	Tremola-Serie (Tab. 6–1, Abb. 6.2–2, 6.2–3)	59
5.2.4.1	Mikroskopisches Bild im Dünnschliff	60
5.3	Kristallisationen von Quarz im zentralen Gotthardmassiv	61
6	Gesteins- und Kluftquarzproben	64
6.1	Probenauswahl	64
6.2	Tunnel- und Stollenprofile	64
6.2.1	Furka-Basistunnel	65
6.2.2	Bedretto-Fensterstollen (Baufenster des Furka-Basistunnels)	68
6.2.3	Gotthard-Straßentunnel	69
6.3	Kluftquarz	71
6.4	Radioaktivität in den Tunnel- und Stollenprofilen:	71
7	Experimentelles	75
7.1	Probenpräparation	75
7.2	EPR-Untersuchungen	77



---

7.2.1	Gerätekonfiguration	77
7.2.2	Spektrensimulation	78
7.2.3	Signalstrukturen und Parameter paramagnetischer Zentren	80
7.2.3.1	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> -Zentrum	80
7.2.3.2	[TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> - und [TiO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> -Zentren	82
7.2.3.3	Ge-Zentrum	83
7.2.3.4	Fe-Zentrum	84
7.2.3.5	E-Zentren	85
7.2.3.6	OHC-Zentrum	86
7.2.4	Konzentrationsbestimmung paramagnetischer Zentren	87
7.2.4.1	Fehlerbetrachtung der EPR-Messung	90
7.2.4.2	Bemerkungen zur Bestimmung absoluter Spinkonzentrationen	92
7.2.5	EPR-Tomographie	93
7.2.6	Ergebnisse	100
7.3	γ-Spektrometrie	101
7.3.1	Experimentelles	101
7.3.2	Ergebnisse	103
7.4	Bestimmung der Gesteinsdosisleistung	105
7.4.1	Die externen und internen Dosisleistungen	105
7.4.2	Berechnungen	110
7.4.3	Ergebnisse:	113
7.5	Kathodenlumineszenz (CL)	113
7.5.1	Einleitung, Apparatives	114
7.5.2	CL-Emissionsbanden von Quarz	115
7.5.3	Digitale Identifikation einzelner Emissionsbanden	120
7.5.4	Korrelationen zwischen der CL und den EPR-Zentren?	125
7.5.5	Beschreibung der CL von Quarz in den Gesteinsproben	126
7.5.6	CL von gesteinsbildendem Feldspat und Kluftquarz	127
7.5.7	Zusammenfassung der CL-Ergebnisse	128
7.6	γ -Bestrahlung und Dosimetrie	130
7.6.1	Sättigungsbestrahlungen	137
7.7	Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA)	139
7.8	Laser-Ablation (LA-ICP-MS)	140
7.9	Porositätsbestimmung ausgewählter Gesteinsproben	144

7.10	Kinetik der Defektzentren	147
7.10.1	Einleitung, theoretische Basis	147
7.10.2	Temperexperimente	150
8	Diskussion der Ergebnisse	160
8.1	Ursachen der metastabilen paramagnetischen Defektzentren	198
8.1.1	Folgerungen	206
9	Zusammenfassung	209
9	Summary	212
10	Ausblick	215
11	Literatur	218
12	Anhang	246
12.1	Abbildungsanhang	246
12.1.1	Konzentrationsprofile von Spurenelementen in Quarzproben der untersuchten Tunnel	246
12.1.2	Dünnschliffphotografien der Gesteinsproben aus dem Bedretto-Fensterstollen	261
12.2	Tabellen	305

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.2–1	Zeeman-Aufspaltung für ein freies Elektron im äußeren Magnetfeld <b>B</b> .	11
Abb. 3.5–1	Feinstruktur für ein System mit Elektronenspin $S = 3/2$ im kubischen (a) und axialen (b) Kristallfeld („verbotene“ Übergänge mit $\Delta M_S = \pm 2$ angedeutet).	16
Abb. 3.5–2	Feinstruktur für ein System mit Spin $S = 5/2$ ( $\text{Fe}^{3+}$ ).	17
Abb. 3.6–1	Hyperfeinstruktur von $\text{Mn}^{2+}$ ( $S = 5/2, I = 5/2$ ) nach MARFUNIN (1979).	18
Abb. 3.7–1	EPR-Pulverspektrum eines paramagnetischen Zentrums mit orthorhombischer Symmetrie: (a) Absorptionskurve, (b) erste Ableitung von (a).	20
Abb. 4.3–1	Projektion der Quarzstruktur (blaue $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) parallel zur c-Achse, die um $5^\circ$ nach vorne auf den Betrachter zu geneigt ist. Beispielsweise Andeutung von Al- und Ti-Defekten (gelb) und eines Kompensator-Ions $\text{Li}^+$ im Strukturkanal.	30
Abb. 4.3–2	$\text{SiO}_4$ -Tetraeder im $\alpha$ -(tief)-Quarz (Linksquarz). Die O-Atome sind paarweise symmetrisch zur $\hat{a}_j$ -Achse (Notation nach WEIL 1984), auf der sich das Si-Atom befindet, in zwei Ebenen angeordnet, die sich fast rechtwinklig schneiden.	31
Abb. 4.4–1	Bildungsschema des $\text{E}'_1$ -Zentrums und des Peroxid-Radikals: (a) normale Bindung in der $\text{SiO}_2$ -Struktur; (b) Bildung einer Sauerstoffleerstelle; (c) $\text{E}'_1$ -Zentrum; (d) $\text{O}_2^-$ im Zwischengitter und (e) Peroxid-Zentrum (nach GRISCOM 1990).	39
Abb. 5.1	Geologische Übersicht des südwestlichen Gotthardmassivs (Schweizer Zentralalpen).	42
Abb. 6.2–1	Querschnitt des Furka-Basistunnels. Darstellung vereinfacht nach KELLER & SCHNEIDER (1982), 1,5fach überhöht.	66
Abb. 6.2–2	Querschnitt des Bedretto-Fensterstollens. Darstellung vereinfacht nach KELLER & SCHNEIDER (1982), nicht überhöht.	68
Abb. 6.2–3	Querschnitt des Gotthard-Strassentunnels (Los Süd). Darstellung vereinfacht nach KELLER et al. 1987, nicht überhöht.	70
Abb. 7.2–1	Gemessene und simulierte Pulverspektren paramagnetischer Defektzentren: (a) $[\text{AlO}_4]^0$ simuliert, (b) $[\text{TiO}_4]^-$ simuliert, (c) $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ simuliert, (d) $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ simuliert., (e) Probe R450 des Bedretto-Fensters, (f) Probe 111/92 des Eldzhurtinsky-Granits, (g) Spektrum des $\text{E}'_1$ -Zentrums in der Probe Menz (0,1 mW), (h) Spektrum des OHC-Zentrums in Probe Menz (30 mW), (i) OHC-Zentrum simuliert.	79
Abb. 7.2–2	Gemessene und simulierte Pulverspektren paramagnetischer Defektzentren. (a) Spektrum des $\text{E}'_1$ -Zentrums der Probe Menz mit OHC-Restsignatur, (b) Simulation des $\text{E}'_1$ -Zentrums, (c) $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrum der mit 500 Gy $\gamma$ -bestrahlten Probe R1200, (d) Simulation des $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrums.	80

---

Abb. 7.2–3	Abhängigkeit der Signalintensität des punktförmigen Kalibrierstandards von der vertikalen Position der Probe im Resonator und von zwei verschiedenen äusseren Quarzprobenröhrchen (rote u. blaue Linie).	88
Abb. 7.2–4	Skizze eines spektral-räumlichen Experiments mit einem Pseudoobjekt der Dimension $\Delta B \times L$ , die gestrichelten Linien zeigen Ecken und Zentrum bei einem Projektionswinkel $\alpha$ (nach MALTEMPO et al. 1991a).	96
Abb. 7.2–5	EPR-Tomographie der Probe R1900 in unterschiedlicher Projektionsweise.	98
Abb. 7.2–6	EPR-Tomographie der Probe R2574 in unterschiedlicher Projektionsweise.	98
Abb. 7.2–7	EPR-Tomographie der Probe GNS640 in unterschiedlicher Projektionsweise.	99
Abb. 7.2–8	EPR-Tomographie der Probe Menz in unterschiedlicher Projektionsweise.	99
Abb. 7.3–1	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum $^{232}\text{Th}$ -Gehalt.	103
Abb. 7.3–2	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum $^{238}\text{U}$ -Gehalt	104
Abb. 7.3–3	$\text{K}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum U-Gehalt	104
Abb. 7.4–1	Quarz-Feldspat-Glimmer-Gefüge z.B. im Rotondo-Granit (Kap. 5.2.1.5.1).	107
Abb. 7.4–2	Simulation der $\beta$ -Radioaktivität mit der GEANT4 Software in einer willkürlichen Anordnung von Sphären, die eine Sandprobe repräsentieren (aus: GUÉRIN 2018).	108
Abb. 7.5–1	Korrelation von CL-Banden A1 bis A4 mit der Konzentration von Al, Ti sowie $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren (Kap. 7.5.2).	246
Abb. 7.5–2	Dünnschliff der Probe R-1725 (Rotondo-Granit) unter dem Mikroskop. (a) Durchlicht mit gekreuzten Polarisatoren, (b) CL-Bild.	120
Abb. 7.5–3	CL-Spektren von Quarz aus dem Bedretto-Fensterstollen.	123
Abb. 7.5–4	Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks mit der relativen Intensität der $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).	247
Abb. 7.5–5	Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks mit der relativen Intensität der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).	248
Abb. 7.5–6	Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks zur Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).	249
Abb. 7.5–7	Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks zur Ti-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).	250
Abb. 7.5–8	Korrelation der Summen-CL-Signalintensität im roten bzw. blauen Spektralbereich mit der relativen Intensität der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren bzw. der Ti-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).	251

- Abb. 7.5–9 Korrelation der Summen-CL-Signalintensität im roten bzw. blauen Spektralbereich mit der relativen Intensität der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren bzw. der Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4). 252
- Abb. 7.5–10 Korrelation der Summen-CL-Signalintensität aller Peaks mit der relativen Intensität der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - bzw.  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren und der Ti- bzw. Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4). 253
- Abb. 7.6–1 Absorbierte Gammadosis in Abhängigkeit von der Position der Fricke-Dosimeterlösung in der Bestrahlungskammer des Ringschiebersystems. 132
- Abb. 7.6–2 Intensitäten der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren (a-c) und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren (d-f) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis in Gy. Durchgezogene Linien sind angefittete Spline-Funktionen. Gestrichelte Linien sind Fits der Logistic- bzw. Boltzmann-Funktion. Intensitäten in willkürlichen Einheiten [a.u.] 135
- Abb. 7.7–1 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Süd) – Teil 1. 254
- Abb. 7.7–2 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Süd) – Teil 2. 255
- Abb. 7.7–3 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens für SEE-Elemente, chondritnormiert (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Süd). 256
- Abb. 7.7–4 Vergleich von LA-ICP-MS-Analysen mit INAA-Analysen für einige Quarzproben. 257
- Abb. 7.7–5 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Gotthard-Strassentunnels (Sicherheitsstollen) (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Süd/ Airolo). 258
- Abb. 7.7–6 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Furkabasistunnels von Oberwald bis Kreuzungstelle Bedretto-Fenster (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Oberwald). 259
- Abb. 7.7–7 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Furkabasistunnels von Realp bis Kreuzungstelle Bedretto-Fenster (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende

---

	Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Realp (E) bzw. Oberwald (O)).	260
Abb. 7.8–1	$^7\text{Li}$ Signale in Quarz und Standard. Variation der Konzentration von Li (in cps) in drei verschiedenen Quarzkörnern aus der Granitprobe R-1900 des Bedretto-Fensterstollens im Vergleich zum Standard NIST SRM-612.	143
Abb. 7.8–2	$^{49}\text{Ti}$ Signale in Quarz und Standard. Variation der Konzentration von Ti (in cps) in drei verschiedenen Quarzkörnern aus der Granitprobe R-1900 des Bedretto-Fensterstollens im Vergleich zum Standard NIST SRM-612.	143
Abb. 7.10–1	Temperkurven der $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte der Quarzproben R-2074 und R-4800 bei 300 °C über 500 Minuten.	150
Abb. 7.10–2	Temperkurven der $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte bei 300 °C.	151
Abb. 7.10–3	Fit für einen Zerfall 1.Ordnung (Trendlinie für R-2887 und R-450) bei 300 °C.	152
Abb. 7.10–4	Fit für einen Zerfall 2.Ordnung (Trendlinie für R-2304, R-450 und Menz) bei 300 °C.	153
Abb. 7.10–5	Fit für eine diffusionsgesteuerte Kinetik (Wurzel-t-Abhängigkeit), Trendlinien für R-450, R-2304 und Menz bei 300 °C.	153
Abb. 7.10–6	Aufbau des Ofens für die Hochtemperaturbestrahlung (Beschreibung siehe Text)	155
Abb. 7.10–7	$^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlungen ausgewählter Proben mit 1000 Gy bei verschiedenen T (30–350 °C) im Bestrahlungssofen: a) R-450, b) R-1725, c) R-2887, d) R-4800 und e) Menz.	156
Abb. 7.10–8	Temperexperimente bei 75 °C. Proben 1a,b Menz, 2a Menz III, 3a,b R-2304, 4a,b R-450, 5a 48d1, 6a,b R-2887.	159
Abb. 8–1	Abhängigkeit der Konzentration des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums in Quarz aus Bohrprofilen der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in Windisch-Eschenbach, Oberpfalz und des Eldzhurtinskiy-Granites, Russland, von der <i>in-situ</i> Gesteinstemperatur.	161
Abb. 8–2	<i>In-situ</i> -Gesteinstemperaturen im Bedretto-Fensterstollen	163
Abb. 8–3	Gesamtradioaktivität im Bedretto-Fensterstollen	164
Abb. 8–4	Signalintensität der $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Bedretto-Fensterstollen	164
Abb. 8–5	Signalintensität der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Bedretto-Fensterstollen	165
Abb. 8–6	Bedretto-Fensterstollen, Signalintensitäten der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung	166
Abb. 8–7	Korrelation der auf die Gesamtdosisleistung normierten, natürlich akkumulierten $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrenkonzentration zur künstlich erzeugten Zentrenkonzentration bei 1000 Gy $\gamma$ -Bestrahlung.	167

Abb. 8–8	Korrelation der auf die Gesamtdosisleistung normierten, natürlich akkumulierten $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrenkonzentration zur künstlich erzeugten Zentrenkonzentration bei 1000 Gy $\gamma$ -Bestrahlung.	167
Abb. 8–9	Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{\text{rel}}$ ) der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren.	168
Abb. 8–10	Gesamtradioaktivität im Furka-Basistunnel.	172
Abb. 8–11	Signalintensität der $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Furka-Basistunnel.	173
Abb. 8–12	Signalintensität der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Furka-Basistunnel.	173
Abb. 8–13	Furka-Basistunnel, Signalintensitäten der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung.	174
Abb. 8–14	Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{\text{rel}}$ ) der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren in Quarz des Furka-Basistunnels.	175
Abb. 8–15	Gesamtradioaktivität im Gotthard-Strassentunnel.	176
Abb. 8–16	Signalintensität der $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Gotthard-Strassentunnel.	177
Abb. 8–17	Signalintensität der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Gotthard-Strassentunnel.	177
Abb. 8–18	Gotthard-Strassentunnel, Signalintensitäten der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung.	178
Abb. 8–19	Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{\text{rel}}$ ) der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren in Quarz des Gotthard-Strassentunnels.	179
Abb. 8–20	Lage der Tunnelprofile innerhalb der von N nach S zunehmenden Metamorphose in den Schweizer Alpen.	182
Abb. 8–21	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Al-Konzentration in Gestein bzw. Quarz des Bedretto-Fensterstollens	187
Abb. 8–22	$\text{TiO}_2$ - und Ti-Konzentration in Gestein bzw. Quarz des Bedretto-Fensterstollens.	188
Abb. 8–23	Konzentration der substituierten Al- und Ti-Atome in Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens.	190
Abb. 8–24	Abhängigkeit zur Bestimmung der Bildungstemperatur von Quarz aus dem substituierten Al-Gehalt.	191
Abb. 8–25	Substituiertes Al ( $[\text{AlO}_4]^0$ ) im Verhältnis zur Al-Konzentration aus INAA-Analysen	192
Abb. 8–26	Substituiertes Ti ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ) im Verhältnis zur Ti-Konzentration aus INAA-Analysen.	193
Abb. 8–27	Substituiertes Al ( $[\text{AlO}_4]^0$ ) und Al aus INAA-Analysen im Verhältnis zur Li-Konzentration aus LA-ICP-MS-Messungen.	194

---

Abb. 8–28	Substituiertes Ti ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ) und Ti aus INAA-Analysen im Verhältnis zur Li-Konzentration aus LA-ICP-MS-Messungen.	194
Abb. 8–29	Abkühlungsalter der $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defektzentren.	198
Abb. 12–1	Probe R-345, Glimmerschiefer mit feinkörnigen Quarzbändern, Hornblende führend.	261
Abb. 12–2	Probe R-345, Glimmerschiefer mit feinkörnigen Quarzbändern, Hornblende führend. Detailvergrößerung aus Abb. 12–1.	262
Abb. 12–3	Probe R-450, augenführender Biotitgneis, Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend.	263
Abb. 12–4	Probe R-450, augenführender Biotitgneis, Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend. Detailvergrößerung aus Abb. 12–3.	264
Abb. 12–5	Probe R-599, Biotitschiefer mit wenig Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend.	265
Abb. 12–6	Probe R-599, Biotitschiefer mit wenig feinkörnigem Quarz in dünnen Lagen. Hornblende führend. Detailvergrößerung aus Abb. 12–5.	266
Abb. 12–7	Probe R-700, heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis mit feinkörnigem Quarz.	267
Abb. 12–8	Probe R-700, heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis mit feinkörnigem Quarz. Detailvergrößerung aus Abb. 12–7.	268
Abb. 12–9	Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz.	269
Abb. 12–10	Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz, Detailvergrößerung aus Abb. 12–9, siehe gelbe Markierung dort.	270
Abb. 12–11	Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz. Detailvergrößerung aus Abb. 12–9, siehe rote Markierung dort.	271
Abb. 12–12	Probe R-1200, Rotondo-Granit, heller mittel- und gleichkörniger, biotitführender Granit.	272
Abb. 12–13	Probe R-1200, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–12, siehe rote Markierung dort.	273
Abb. 12–14	Probe R-1417, Rotondo-Granit, Quarze relativ feinkörnig.	274
Abb. 12–15	Probe R-1725, Rotondo-Granit, mit größeren rekristallisierten, ehemals primären magmatischen Quarzkörnern.	275
Abb. 12–16	Probe R-1900, Rotondo-Granit.	276
Abb. 12–17	Probe R-1900, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung eines rekristallisierten Quarzkorns aus Abb. 12–16, siehe rote Markierung dort.	277
Abb. 12–18	Probe R-2074, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern, siehe z.B. rote Markierung.	278
Abb. 12–19	Probe R-2074, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern. Detailvergrößerung aus Abb. 12–18, siehe rote Markierung dort.	279



---

Abb. 12–20	Probe R-2304, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern.	280
Abb. 12–21	Probe R-2574, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Primärkörnern.	281
Abb. 12–22	Probe R-2760, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Primärkörnern.	282
Abb. 12–23	Probe R-2887, Augengneis, vergneister Bereich im Rotondo-Granit.	283
Abb. 12–24	Probe R-3098, Lamprophyr, feinkörniger xenomorpher Quarz in der Grundmasse.	284
Abb. 12–25	Probe R-3438, Rotondo-Granit mit Quarzkristallaggregaten zwischen Feldspatkristallen.	285
Abb. 12–26	Probe R-3438, Rotondo-Granit, Quarzkristallaggregat, Detail aus Abb. 12–25, rot markiert.	286
Abb. 12–27	Probe R-3438, wie Abb. 12–26, im linear polarisierten Licht. Spröbruch erkennbar.	286
Abb. 12–28	Probe R-3659, Rotondo-Granit mit Quarzkornaggregaten zwischen Feldspatkristallen.	287
Abb. 12–29	Probe R-3659, Rotondo-Granit, Quarzkörner in Kalifeldspatrisen. Detailvergrößerung aus Abb. 12–28, dort rot markiert.	288
Abb. 12–30	Probe R-3800, Rotondo-Granit.	289
Abb. 12–31	Probe R-4060, Rotondo-Granit.	290
Abb. 12–32	Probe R-4060, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–31, dort rot markiert.	291
Abb. 12–33	Probe R-4379, Rotondo-Granit, feinkörnige aplitische Form.	292
Abb. 12–34	Probe R-4379, Rotondo-Granit, feinkörnige aplitische Form, Detailvergrößerung aus Abb. 12–33, dort rot markiert.	293
Abb. 12–35	Probe R-4478, Rotondo-Granit.	294
Abb. 12–36	Probe R-4698, Rotondo-Granit.	295
Abb. 12–37	Probe R-4698, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–36, dort rot markiert.	296
Abb. 12–38	Probe R-4800, Rotondo-Granit, gangartige Konzentration von Quarzkörnern, die den ganzen Dünnschliff durchsetzt.	297
Abb. 12–39	Probe R-4800, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–38, dort rot markiert.	298
Abb. 12–40	Probe R-4878, Rotondo-Granit.	299
Abb. 12–41	Probe R-4878, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–40, dort rot markiert.	300
Abb. 12–42	Probe R-5100, Rotondo-Granit.	301

Abb. 12–43	Probe R-5100, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–42, dort rot markiert.	302
Abb. 12–44	Probe R-5220, Rotondo-Granit.	303
Abb. 12–45	Probe R-5220, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus Abb. 12–44, dort rot markiert.	304

---

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 4.1	Einteilung der in Quarz untersuchten paramagnetischen Zentren	34
Tab. 5.2–1	Mineralbestand der oberkarbonischen Granitstöcke	44
Tab. 6.1a	Probentabelle Bedretto-Fensterstollen	305
Tab. 6.1b	Probentabelle Furka-Basistunnel	306
Tab. 6.1c	Probentabelle Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen)	307
Tab. 6.1d	Probentabelle von Quarzkristallen aus Klüften und Oberflächenproben, sowie Vergleichsproben	307
Tab. 7.2–1	Zusammenstellung der Parameter wichtiger Defektzentren	310
Tab. 7.2.3–1	Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums	81
Tab. 7.2.3–2	Ermittelte und simulierte EPR-Parameter der $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentren und simulierte EPR-Parameter des $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentrums	83
Tab. 7.2.3–3	Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^0$ -Zentrums	84
Tab. 7.2.3–4	Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des $\text{E}'_1$ -Zentrums	86
Tab. 7.2.3–5	Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des OHC-Zentrums	87
Tab. 7.2.5–1	Tomographie-Aufnahmeparameter und Probencharakter der untersuchten Quarzproben	95
Tab. 7.2.6–1	Natürlich akkumulierte Konzentration der $[\text{AlO}_4]^0$ -Defektzentren der Quarzproben	312
Tab. 7.2.6–2	Konzentration der natürlich akkumulierten $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defektzentren der Quarzproben	318
Tab. 7.2.6–3	Konzentration der Fe-Defektzentren der Quarzproben	324
Tab. 7.2.6–4	Konzentration der OHC- und $\text{E}'$ -Zentren	325
Tab. 7.3.2–1	Meßergebnisse der $\gamma$ -Spektrometrie	326
Tab. 7.4–1	Konzentrationsanteile der radioaktiven Elemente aus Gestein (G) und Quarz (Q) zur Gesamtdosisleistung (nach NAMBI & AITKEN (1986))	328
Tab. 7.4–1a	Gesteinsdosisleistung nach RYBACH ( Kap. 7.4.2)	329
Tab. 7.4–2	Externe und interne Konzentrationen von K, Th und U sowie die Abschwächungskoeffizienten für die $\alpha$ - und $\beta$ -Strahlung	112
Tab. 7.5–1	Nachgewiesene Kathodenlumineszenz-Emissionsbanden (CL) in Quarz, Zuordnungsmöglichkeiten	116
Tab. 7.5–2a	CL-Farbe und Quantifizierung der Kathodenlumineszenz-Spektren (analog) von Quarzproben	332
Tab. 7.5–2b	Herkunft der in Tab. 7.5–2a aufgeführten Proben	333
Tab. 7.5–3	Numerische Analyse der digitalen Kathodenlumineszenzspektren	334
Tab. 7.6–1	Defektzentrenintensitäten der zuvor ausgeheizten $[\text{AlO}_4]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ -Dosen	338

Tab. 7-7-1	Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben	346
Tab. 7.8-1	Messungen von Spurenelementen in Quarzproben mit Laser-Ablation (LA-ICP-MS)	368
Tab. 7.9-1	Mittlere Häufigkeit von Trockendichten, Wasseraufnahmen und Nutzporositäten	145
Tab. 7.9-2	Porositätswerte der Gesteinsproben aus dem Bedretto-Fensterstollen	145
Tab. 8.1	Gesamtgesteinanalyse Rotondo-Granit (Tunnelproben)	370
Tab. 8.2	Konzentration von im Quarzgitter substituiertem Al und Ti	189

---

**Abkürzungsverzeichnis**

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
µR/h	Mikroröntgen pro Stunde
Å	Angström
A	Ampere
a.u.	arbitrary units
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
AES	Atomemissionsspektrometrie
AN	Akademija Nauk (Russische Akademie der Wissenschaften)
APT	Atom probe tomography
Bq/kg	Becquerel pro Kilogramm
bzw.	beziehungsweise
CL	Kathodolumineszenz
cm	Zentimeter
D	Dosisleistung
d.h.	das heißt
dB	Dezibel
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
Dr.	Doktor
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Elektronenspinresonanz
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
eV	Elektronenvolt
evtl.	eventuell
FS	Feinstruktur
g	Gramm
GHz	Gigahertz
GRSL	Grünlicht-stimulierte Lumineszenz
GY	Gray
HF	Hyperfein-Wechselwirkung

HFS	Hyperfeinstruktur
HMI	Hahn-Meitner-Institut
HWB	Halbwertsbreite
HZ	Hertz
I	Intensität
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
IFG	Institut für funktionale Grenzflächen
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
INT	Institut für Nanotechnologie
IR	Infrarot
IRSL	Infrarot stimulierte Lumineszenz
J	Joule
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
kbar	Kilobar
keV	Kiloelektronenvolt
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
km	Kilometer
KTB	Kontinentale Tiefbohrung
LA-ICP-MS	Laser Ablation Inductively-Coupled-Plasma-Mass Spectrometry
m/s	Meter pro Sekunde
MA	Modulationsamplitude
MeV	Megaelektronenvolt
MF	Mikrowellenfrequenz
mg	Milligramm
mGy/a	Milligray pro Jahr
micro-CT	Micro-Computertomographie
min	Minute
ml	Milliliter
MLCFA	Maximum-Likelihood-Common-Factor-Analysis
mm/s	Millimeter pro Sekunde

---

MP	Mikrowellenleistung (microwave power)
mT	Millitesla
mW	Milliwatt
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
n.b.	nicht beobachtet
nb	nicht bestimmt (in Tabellen)
NBOHC	non-bridging oxygen hole center
nm	Nanometer
nn	Nicht nachweisbar
Nr.	Nummer
N-S	Nord-Süd
OHC	oxygen hole center
OSL	Optisch Stimulierte Lumineszenz
PID	proportional-integral-derivative
ppm	parts per million
Prof.	Professor
Qz	Quarz
rel.	Relativ
RFA	Röntgenfluoreszenzspektrometrie
s	Sekunde
s.s.	sensu strictu
SD	Standardabweichung
Sdev	Standardabweichung
SEE	Seltene Erden Elemente
SHF	Superhyperfein-Wechselwirkung
SHFS	Superhyperfeinstruktur
sog.	sogenannte
St.	Sankt
STE	self-trapped exciton
SW-NO	Südwest-Nordost
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
TBR	Trockenbestrahlungsvorrichtung im Reflektor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

TL	Thermolumineszenz
u.a.	unter anderem
u.N.	unter Nachweisgrenze
V	Volt
v.N.	von Tunneleingang Nord
W	Watt
WNW-OSO	West Nordwest-Ost Südost
W-O	West-Ost
WSW	West-Südwest
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil



## 1 Problemstellung

Bisher waren systematische Untersuchungen der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) nichtsedimentärer Quarze hauptsächlich aus *senkrechten* Gesteinsprofilen von der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB, Oberpfalz) und einem Bohrprofil im Eldzhurtinskiy-Granit (Russland) bekannt. Hier wurden die thermische Stabilität der paramagnetischen Zentren und deren Abhängigkeit von der natürlichen Bestrahlung sowie von der *geothermischen Tiefenstufe* (Zunahme der Temperatur mit zunehmender Tiefe der Bohrung) untersucht (SCHERER ET AL. 1993, 1994; PLÖTZE et al. 1994; PLÖTZE 1995). Nun schien es notwendig, weitere Profile zu untersuchen, um die Einflussfaktoren der paramagnetischen Zentrenzeugung genauer zu beobachten und die Erkenntnisse für nichtsedimentäre Profile zu erweitern. Hierbei waren geologisch und petrographisch gut dokumentierte *horizontale* Profile von erhöhtem Interesse, in denen der Effekt der geothermischen Tiefenstufe soweit wie möglich reduziert ist.

Die Messung strahleninduzierter paramagnetischer Zentren an Quarzproben aus gut dokumentierten Bohrprofilen (KTB, Eldzhurtinskiy-Granit) sowie von Tunnelprofilen der Schweizer Alpen erlauben eine quasi „*in-situ*“ Untersuchung dieser Gesteinskörper, d.h. Temperatur, Gesteinsstrahlung und geologisch-chemisches Umfeld sind innerhalb eines gewissen Zeitrahmens unter definierten Bedingungen. Messungen an Oberflächenproben mehr oder weniger horizontaler Profile sind zwar einfacher, aber ihre Interpretation ist schwieriger, denn sie zeigen vielfältige Beeinflussungen durch starke Temperaturschwankungen, kosmische Strahlung, Sonnenlicht (Bleichungseffekte) sowie Verwitterungsprozesse und eignen sich daher nicht für die hier durchgeführten Betrachtungen.

Bei der KTB und insbesondere beim jungtertiären, nicht metamorphen Eldzhurtinskiy-Granit, wo im Wesentlichen die geothermische Tiefenstufe und Abkühlung des intrudierten Granits die Spinkonzentration bestimmt, ermöglichen Proben bei verschiedenen „*in-situ*“ Temperaturen eine quantitative Bestimmung von Hebungsraten sowie Abkühlungsraten im Zusammenhang mit wärmeproduzierenden granitischen Körpern (AGEL 1992, SCHERER et al. 1993, 1994, GRÜN et al. 1999). Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden Profile gesucht, in welchen die Temperaturunterschiede an Punkten der Probennahme vergleichsweise gering sind. Auch die Beeinflussung durch die kosmische Strahlung sollte

klein und etwa gleichbleibend sein. Strahlungsgradienten, wie sie beispielsweise in Uranerz führenden Lagerstätten auftreten können, sollten zudem vermieden werden.

Sind diese oft dominierenden Einflüsse gering, dann lassen sich die direkten Auswirkungen der Gesteinsradioaktivität auf die Defektzentren beobachten und die Korrelationen der EPR-Daten mit den Strahlungswerten in Bezug auf petrologische Prozesse wie z.B. die Gesteinsmetamorphose. Komplexe Abhängigkeiten werden erwartet.

Für die Abhängigkeit der Zentrenkonzentration bei der KTB, wo komplexe, metamorphe Gesteinsformationen durchfahren werden, ist die „*in-situ*“ Temperatur im Bohrkernprofil immer noch der dominante Faktor, obwohl die petrologischen Differenzen im Verlauf des Profils die heute gemessene Spinkonzentration mitbestimmen, wenn auch in geringerem Ausmaß.

Für die Analyse des bis heute kaum untersuchten petrologischen Faktors liegt das Studium gut dokumentierter *horizontaler Profile* auf der Hand, um den Temperaturgradienten mit der Tiefe möglichst auszuschließen. Dies soll nun mit drei angenähert horizontalen Tunnel- bzw. Stollenprofilen durch einen Granitstock mit anschließendem, metamorphem Nebengestein im Gotthardmassiv (Schweiz) versucht werden. Das hier vorgenommene Ziel ist leider auch in diesen Horizontalprofilen nicht restlos erreichbar, da äußere Oberflächeneinflüsse auch in einer gewissen Tiefe unvermeidbar sind (z.B. jahreszeitlich-hydrologische usw.). Wenn man die quantitative EPR für geologische Fragestellungen anwenden möchte, ist man mit dieser Komplexität konfrontiert, und es ist notwendig, den Einfluß der einzelnen Parameter so gut wie möglich zu evaluieren.

## 2 Einleitung

Die prinzipielle Eigenschaft der Kristalle ist eine dreidimensional periodische Anordnung der atomaren Baueinheiten. Diese *ideale* strukturelle Ordnung ist in *realen, natürlich gewachsenen Mineralen* grundsätzlich gestört, eine gewisse Fehlordnung gehört weiterhin auch zum Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts (Eigenfehlordnung). Die Vielfalt der Störungen bzw. Baufehler nennt man Realstruktur. Sie beeinflusst praktisch alle physikalischen Eigenschaften des Minerals. Auch Vorgänge wie Diffusion, Wachstum, Auflösung, Verformung, Phasenumwandlungen und andere Festkörperreaktionen sind von der Realstruktur abhängig.

Man unterscheidet zwei Gruppen von Realstrukturen:

- a) Nicht substanziale. Dazu gehören z.B. innere Spannungen und Felder, Phononen, sowie Elektronenstörstellen und Excitonen. Die Art und Anzahl der Atome in der Elementarzelle bleiben hierbei gegenüber der Idealstruktur unverändert.
- b) Substanziale, wie z.B. Punktdefekte, Fremdatome, sowie Versetzungen, Stapelfehler, Atomcluster und Fremdphaseneinschlüsse. Hierbei wird die Art und Anzahl der Atome in der Elementarzelle verändert oder die Zuordnung der Atome zu bestimmten Elementarzellen ist nicht eindeutig.

Die substantiellen Defekte werden wiederum unterteilt nach ihrer Ausdehnung. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit sind die Punktdefekte, die nur eine atomare Ausdehnung besitzen bzw. nur eine Elementarzelle betreffen. Eine Vielzahl der genannten Realstrukturphänomene kommt gemeinsam im Kristall vor. Sie bedingen sich z.T. gegenseitig und treten miteinander in Wechselwirkung.

Punktdefekte sind selbst im thermodynamischen Gleichgewicht immer im Kristall vorhanden. Man unterscheidet (a) Leerstellen (Vakanzen) von Kationen und Anionen, sogenannte Schottky-Defekte, (b) Leerstellen im Kationen- bzw. Anionengitter und zugehörige Kationen bzw. Anionen auf Zwischengitterplätzen, sogenannte Frenkel-Defekte, (c) Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen, sogenannte „Anti-Schottky“-Defekte, (d) Platztausch zwischen Anionen und Kationen, sogenannte Anti-Struktur-Defekte (*anti-site-defects*) und (e) Einbau von Fremdatomen, -ionen oder -molekülen auf Gitterplätzen (Substitution) bzw. Zwischengitterplätzen.

Das Gitter reagiert auf die Defekte mit einer elastischen Relaxation sowie einer Veränderung der Elektronenstruktur. Stets vermindert sich auch die Lagensymmetrie der Nachbaratome eines Defektes infolge der gestörten Nahordnung.

Die Störung der Elektronenstruktur des Gitters unterliegt quantenmechanischen Gesetzen und besitzt daher besondere energetische Zustände (Energieniveaus), die sich durch charakteristische spektroskopische Eigenschaften auszeichnen. Punktdefekte werden im Zusammenhang mit an Ihnen lokalisierten physikalischen Vorgängen, wie Lichtabsorption und –emission, Erzeugung und Rekombination von Ladungsträgern usw. allgemein als *Zentren* bezeichnet.

Punktdefekte entstehen auf verschiedene Weise. Der Einbau von Fremdatomen, Leerstellen und Zwischengitteratomen ins Kristallgitter der Minerale reflektiert die thermodynamischen Zustandsbedingungen, wie Druck  $P$ , Temperatur  $T$ , Elementkonzentrationen, Fugazitäten (z.B.  $f_{O_2}$ ,  $f_{H_2O}$ ) usw. bei der Kristallbildung im Gesteinskörper. Sie entstehen auch durch mechanische Beeinflussung, Diffusion sowie durch den Beschuss energiereicher Teilchen (Strahlendefekte) und besitzen eine gewisse Beweglichkeit im Gitter. Ihre Stabilität kann über große Zustandsbereiche hinweg bis hin zu Phasenumwandlungen bzw. zum Schmelzpunkt gegeben sein. Dies trifft insbesondere auf im Kristallgitter substituierte Spurenelemente zu.

Bei der Anwendung der Paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR), identisch mit Elektronenspinresonanz (ESR) für geologisch-mineralogische Fragestellungen unterscheidet man im Wesentlichen zwischen stabilen und metastabilen paramagnetischen Defektzentren. Die Gruppen der stabilen paramagnetischen Zentren umfassen z.B. als Spur eingebautes  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  und andere paramagnetische Ionen. Diese Zentren sind thermisch sehr stabil und spiegeln das chemische Milieu bei der Kristallisation des Minerals wider. Sie werden durch Vorgänge nach der Kristallisation kaum beeinflusst.

Anders hingegen verhalten sich die metastabilen paramagnetischen Zentren: Sie sind thermisch instabil und besitzen eine meist mineralspezifische Zerstörungstemperatur  $T_s$  (Schwellentemperatur), die z.T. sehr niedrig ( $< 100\text{ °C}$ ) sein kann (PETROV et al. 1990b, AGEL et al. 1991, AGEL 1992, IKEYA 1993, SCHERER et al. 1994). Sie werden z.B. durch natürliche radioaktive Strahlung des Gesteins, durch kosmische Strahlung oder durch

künstliche Bestrahlung gebildet. Die Effizienz der Dosis nimmt mit zunehmendem  $T$  ab und verschwindet oberhalb  $T_S$  vollständig.

Ionisierende Strahlung, wie Röntgenstrahlung,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung, kosmische Strahlung, Neutronen sowie Kernspaltfragmente besitzen Quanten bzw. Partikel mit sehr hoher Energie ( $10^2$ – $10^8$  eV und höher), die Atome zu ionisieren vermögen. Durchdringt diese Strahlung einen Kristall, so wird ihre Energie teilweise oder ganz auf den Kristall übertragen. Je geringer die Energie der Strahlung, desto intensiver ist die Energieübertragung, d.h. hochenergetische Strahlung wird im Allgemeinen weniger stark absorbiert bzw. hat eine größere Reichweite im Kristall als eine niederenergetische.

Es gibt mehrere Arten der Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Materie. Geladene Teilchen reagieren durch elastische und unelastische Stöße mit Hüllenelektronen bzw. Atomkernen und werden dabei abgebremst. Im Vordergrund stehen jedoch die bei unelastischen Stößen bewirkten Wechselwirkungen, wie die Ionisationsbremsung durch unelastische Zusammenstöße mit den Hüllenelektronen (vor allem bei schweren geladenen Teilchen, wie  $\alpha$ -Partikeln und Spaltprodukten) und die Strahlungsbremmung bei unelastischen Stößen von Elektronen mit Atomkernen.

Zwischen den Photonen der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlung und Atomen treten ebenfalls mehrere Arten der Wechselwirkung auf. Partner der Photonen sind die Elektronen der Atomhülle, die Coulombfelder im Atom und die Nukleonen des Atomkerns. Die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse sind (a) der Photoeffekt, bei welchem Hüllenelektronen durch vollständige Absorption von Photonen entfernt werden, d.h. es findet Sekundärelektronenemission statt, (b) der Comptoneffekt, der die elastische Streuung eines Photons an „quasifreien“ Hüllenelektronen (welche entfernt werden) beschreibt und (c) die Paarbildung, d. h. die Erzeugung eines Elektron-Positron-Paares im Coulombfeld des Atomkerns (Reaktionsschwelle bei 1,022 MeV). Photoeffekt und Comptoneffekt sind die dominierenden Wechselwirkungsprozesse im Gestein.

Die natürliche Radioaktivität, die im Wesentlichen aus der durch die radioaktiven Elemente im Gestein emittierten  $\alpha$ -Partikel,  $\beta$ -Strahlung und  $\gamma$ -Strahlung besteht, erzeugt atomare Defekte oder Elektronendefekte in Festkörpern, sogenannte Strahlendefekte. Partikelstrahlung erzeugt hauptsächlich Defekte, Leerstellen und Zwischengitteratome entlang einer Partikelspur (*track*).  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung erzeugen durch Ionisation freie Elektronen und Elektronenlöcher, die durch das Kristallgitter diffundieren können, bis sie entweder unter

Emission von Licht (Lumineszenz) rekombinieren oder von Potentialmulden, d.h. Ladungsdefiziten durch Gitterbaufehler, wie z.B. Leerstellen bzw. substitutionelle Fremdatome, festgehalten werden. Diese Strahlendefekte können eine relativ große Stabilität, d.h. eine hohe Lebensdauer von einigen Millionen Jahren besitzen.

Die Anzahl der durch die natürliche radioaktive Strahlung verursachten Defekte in einem Mineral nimmt mit der Zeit zu und ist ein Maß für die akkumulierte natürliche Strahlendosis  $D_a$ , die ein Mineral seit seiner Bildung oder der letzten Nullstellung seines Systems erhalten hat. Das Mineral stellt also ein natürliches Strahlendosimeter dar. Bei Kenntnis der natürlichen Dosisleistung  $D$  kann man aus der akkumulierten Dosis das Bestrahlungsalter  $t$  des Minerals bestimmen, gemäß

$$t = D_a/D \quad (2.1)$$

Die Konzentrationen der verschiedenen strahleninduzierten Zentren wachsen solange während der Bestrahlungsdauer, bis alle vorhandenen Defekte belegt sind und ein Sättigungszustand erreicht wird. Unter Annahme eines Modells mit einer konstanten, endlichen Anzahl besetzbarer Defekte ergibt sich eine exponentielle Sättigungsfunktion.

Die Konzentration der strahleninduzierten Zentren lässt sich insbesondere mit der Thermolumineszenz (TL), der Optisch Stimulierten Lumineszenz (OSL) sowie der EPR erfassen. Die gemessenen Signalintensitäten sind der Anzahl der besetzten Elektronen-/Loch-Fallen proportional. Die Signalintensität  $I$  nimmt in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer  $t$  zu.

$$I = S \times D \times \tau_1 \times [1 - e^{-t/\tau_1}] \quad (2.2)$$

Hier ist  $S$  die Dosisempfindlichkeit des Signals  $I$ , wobei  $S = I/D_a$ ,  $D$  die Dosisleistung [ $\text{Gy} \cdot \text{a}^{-1}$ ],  $a$  eine Zeiteinheit [Jahr] und  $\tau_1$  die erforderliche Zeit, um  $(1 - e^{-1}) = 63,2\%$  der vorhandenen Fallen zu besetzen.

Die oben genannten dosimetrischen Methoden EPR, TL und OSL basieren auf den mit wachsendem Alter zunehmenden Strahlenschäden in Mineralen. Sie unterscheiden sich lediglich durch das physikalische Phänomen, mit dem dieser Schaden nachgewiesen wird (WAGNER 1995). Die Mineralprobe wird somit als Dosimeter verwendet. Bei der TL werden

durch sukzessives Erwärmen der pulverisierten Probe das Entleeren von Zentren und die damit verbundene Rekombination von Elektronen an Loch-Zentren angeregt. Dabei wird die Anregungsenergie der Rekombinationszentren in Form von Licht frei (Lumineszenz), welches mit empfindlichen Photomultipliern gemessen wird. Das Lumineszenzlicht wird durch die Temperatur, bei der es auftritt und seine Wellenlänge charakterisiert. Bei der OSL werden durch Einstrahlung von Licht bestimmte Zentren zur Rekombination und Lumineszenz angeregt. Durch die Wahl der Wellenlänge des Anregungslichtes (IRSL bei infraroter, GRSL bei grüner Stimulation) können bestimmte Zentren selektiv angeregt werden.

EPR- und Lumineszenzspektroskopie unterscheiden sich im Wesentlichen darin, dass die EPR die Zentren zerstörungsfrei beobachtet, während die Lumineszenzmethoden die entsprechenden Zentren teilweise löschen und das Material verändern. Die EPR erfasst allerdings nur paramagnetische Zentren, während bei der Lumineszenz auch diamagnetische Zentren eine Rolle spielen können. Die Einsatzgebiete der Methoden sind daher unterschiedlich und ergänzen sich zum Teil.

In dieser Arbeit sollen insbesondere die EPR und die CL angewandt werden, um metastabile, paramagnetische Defektzentren in Quarz von Profilen des Gottardmassivs (Schweizer Zentralalpen) zu analysieren.

### 3 Theoretische Grundlagen der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR)

Die theoretischen Grundzüge der paramagnetischen Elektronenresonanz (electron paramagnetic resonance, EPR), die auch als Elektronspinresonanz (ESR) bezeichnet wird, wurden zuerst in den 30er Jahren beschrieben (VAN VLECK 1932, GORTER 1936a,b, GORTER & DEKRONIG 1936). Die Technik wurde danach zuerst von ZAVOISKY (1944) angewandt und anschließend weiterentwickelt (ZAVOISKY 1945, FRENKEL 1945). Die theoretischen und apparativen Grundlagen der Methode werden in zahlreichen Lehrbüchern und Beiträgen von Fachzeitschriften ausführlich eingeführt. Hier sei besonders auf die Monographien von PAKE (1962), ALTSCHULER & KOSYREV (1964), BLJUMENFELD, WOJEWODSKI & SEMJONOW (1966), SCHNEIDER & PLATO (1971), POOLE & FARACH (1972), MARFUNIN (1979), KIRMSE & STACH (1985), ABRAGAM & BLEANEY (1986), CALAS (1988), PILBROW (1990), ATHERTON (1993), sowie WEIL, BOLTON & WERTZ (1994) hingewiesen. Einen Schwerpunkt der EPR-Anwendung zur Analyse von Punktdefekten, die hier von besonderem Interesse sind, legt die Publikation von SPAETH, NIKLAS & BARTRAM (1992).

#### 3.1 Einleitung

In dieser Arbeit wird für den Begriff paramagnetische Elektronenresonanz bzw. Elektronen-spinresonanz die Abkürzung EPR verwendet. Die EPR ist eine Methode der Hochfrequenzspektroskopie. Mit ihr ist es möglich, Festkörper, Flüssigkeiten und Gase zu untersuchen, deren gemeinsame Eigenschaft die Präsenz ungepaarter Elektronenspins in diamagnetischer Umgebung darstellt. Zu diesen Materialien zählen Leiter, Halbleiter, Radikale, Übergangsmetallkomplexe (z.T. wichtige anorganische Farbpigmente) und Komplexe seltener Erden.

Die Untersuchung paramagnetischer Spezies (z.B. Übergangsmetallkomplexe, Defektelektronen-Zentren) in diamagnetischen Festkörpern dient hauptsächlich dazu, Informationen über deren strukturelle Eigenschaften zu gewinnen. Dies ist insbesondere für Minerale von Bedeutung, da schon geringe Mengen paramagnetischer Zentren zu umfassenden Veränderungen der Mineraleigenschaften beitragen können. Ein Vorteil der EPR liegt hierbei in der großen Nachweisempfindlichkeit auf sehr geringe Konzentrationen paramagnetischer Zentren. MARFUNIN (1979) gibt eine Nachweisempfindlichkeit von  $10^{14}$  Spins/g, also im ppb-Bereich an. Nach IKEYA (1978) ist die Nachweisgrenze  $10^{10}$  Spins absolut. Das Optimum liegt bei einer Konzentration von 0,001-0,1 % (MARFUNIN 1979).



Anwendungen der EPR zur Untersuchung von Mineralen liegen unterschiedliche Fragestellungen zugrunde, die sich prinzipiell in drei Gruppen einteilen lassen:

- a) Identifikation paramagnetischer Zentren und Bestimmung der Symmetrie und Parameter ihres Kristallfelds, sowie Ermittlung der lokalen Symmetrie des strukturellen Defekts, dessen Valenzzustands und Koordination, der Natur der Bindung zu den benachbarten Atomen, Ladungskompensationsmechanismen usw. Gezielte Dotierung synthetischer Kristalle mit paramagnetischen Ionen kann auch verwendet werden, um nur schwer zugängliche kristallphysikalische Daten natürlicher Kristalle indirekt abzuleiten.
- b) Die Bestimmung der Konzentration paramagnetischer Zentren.
- c) Untersuchung von Strahlungseinflüssen sowie von mechanischen und thermischen Einwirkungen auf Minerale (Defektbildung und deren Rekombination bzw. Ausheilung). Dazu gehört auch die Datierung von Gesteinen und Sedimenten, sowie archäologischer und paläontologischer Funde.

Gegenüber anderen Methoden bestehen Einschränkungen und Nachteile der EPR insbesondere darin, dass paramagnetische Spezies (Elemente mit ungepaarten Elektronen, paramagnetische Zentren, anorganische Radikale) in einem relativ geringen Konzentrationsbereich vorhanden sein müssen. Bei höheren Konzentrationen ( $> 0,1\%$ ) verändert sich durch Wechselwirkungen der paramagnetischen Zentren miteinander (Spin-Spin-Wechselwirkung) die Resonanzlinienform und damit die spektrale Information.

Eine weitere Einschränkung besteht darin, dass nur bestimmte paramagnetische Ionen, z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , bei Raumtemperatur gemessen werden können, während andere Ionen, z.B.  $\text{Ti}^{3+}$ , oder auch andere Valenzzustände der genannten Ionen Messungen bei Temperaturen deutlich unterhalb der Raumtemperatur erfordern. Dies liegt an der entsprechend kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit, die eine starke Linienverbreiterung der EPR-Signale bei Raumtemperatur zur Folge haben kann. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Interpretation der Spektren, die oft eine zeitaufwendige, komplizierte rechnerische Spektrensimulation benötigen.

Bei EPR-Spektren von Einkristallen ist ein wesentlicher Teil der Information in der Abhängigkeit der Orientierung des Kristalls zum angelegten Magnetfeld enthalten (siehe unten). Um diese Information auszuwerten, sind systematische Aufnahmen von Spektren bestimmter Kristallorientierungen zu den Richtungen des Spektrometersystems hilfreich (schrittweise Rotation des Kristalls um eine bestimmte Kristallachse). Wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit genügen bei diesen Messungen geringe Probenmengen (1–10 mg). Bei Spektren polykristalliner Proben ist der Informationsgehalt geringer und die benötigte Probenmenge größer (10–100 mg). Dennoch können auch solche Spektren präzise Daten über Konzentration, Struktur, Ionenladung, Bindungszustand und Ladungsausgleich in den paramagnetischen Zentren liefern.

### 3.2 Die Resonanzbedingung

Im einfachsten Fall eines „freien“ Elektrons, d.h. eines Elektrons ohne Bahnmoment, trägt nur der Elektronenspin  $\mathbf{S}$  zum Gesamtmoment bei. In der quantenmechanischen Schreibweise hat  $\mathbf{S}$  die Form eines Drehimpuls-Operators mit dem Betrag  $(S(S + 1))^{1/2}$  und den Eigenwerten (Spin-Quantenzahlen)  $M_s$ , welche in ganzen Schritten Werte von  $-S$  bis  $+S$  annehmen können ( $-S \leq M_s \leq +S$ ,  $\Delta M_s = 1$ ), d.h. es gibt  $2S + 1$  Werte von  $M_s$ . Für ein freies Elektron mit  $S = 1/2$  gibt es somit zwei Möglichkeiten,  $M_s = \pm 1/2$ .

Der Spin  $\mathbf{S}$  erzeugt ein magnetisches Moment des Elektrons, bezeichnet mit dem Operator  $\mu_e$ , gemäß der Proportionalität

$$\mu_e = -g_e \beta_e \mathbf{S} \quad (3.1)$$

In (3.1) ist  $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$  das Bohr Magneton mit der Elektronenladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und der Proportionalitätskonstante  $g_e$  für das freie Elektron, auch Landé-Faktor oder  $g$ -Faktor genannt. Dieser besitzt den Wert  $g_e = 2,002319$ . Wird ein äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  angelegt, so kann man die Wechselwirkungsenergie mit

$$E = -\mu_e \cdot \mathbf{B} \quad (3.2)$$

definieren. Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (3.3)$$

beschreibt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit  $\mathbf{B}$ . Es ergibt sich ein Energiebetrag von  $E = g_e \beta_e M_s B$ , d.h. die Energie spaltet in zwei Niveaus auf mit  $E_{+1/2} = +\frac{1}{2} g_e \beta_e B$  und  $E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B$ . Für das magnetische Moment  $\mu_e$  eines Elektrons ergeben sich damit zwei Orientierungsmöglichkeiten in  $\mathbf{B}$  (Abb. 3.2-1). Die Energiedifferenz der Niveaus beträgt  $\Delta E = g_e \beta_e B$ . Sie ist der Feldstärke ( $B$ ) des angelegten Magnetfelds ( $\mathbf{B}$ ) proportional.

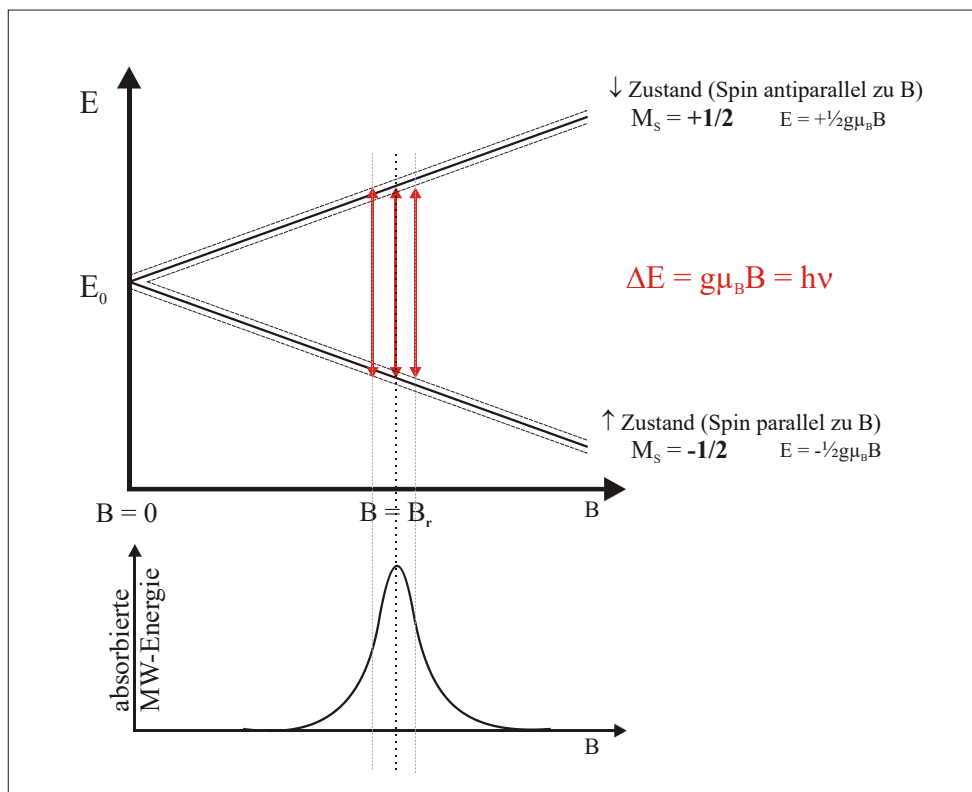


Abb. 3.2-1: Zeeman-Aufspaltung für ein freies Elektron im äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$ .

Durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Feldes mit der Energie, die  $\Delta E = g_e \beta_e B$  entspricht, können magnetische Dipol-Übergänge ( $\Delta M_s = 1$ ) zwischen verschiedenen Elektronenspin-Niveaus in  $\mathbf{B}$  (Zeeman-Niveaus), hier im Mikrowellenbereich, induziert werden, und die Elektronenspinresonanz (EPR) tritt ein. Dieser Vorgang kann auch als Spinumklappung (spin-flip) beschrieben werden.

Die Resonanzbedingung für ein freies Elektron lässt sich daher als

$$E_{+1/2} - E_{-1/2} = \Delta E = h\nu = g_e \beta_e B \quad (3.4)$$

schreiben, wobei  $h$  das Wirkungsquantum von Planck,  $\nu$  die Frequenz [Hz] der Mikrowellenstrahlung und  $B$  die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes bedeuten.

### 3.3 Der Spin-Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$ , auch als Energieoperator bezeichnet, beschreibt die Gesamtenergie eines quantenmechanischen Systems. Dieses wird durch  $\mathcal{H}$  vollständig charakterisiert. Die stationären Zustände des physikalischen Systems werden durch die Eigenfunktionen von  $\mathcal{H}$  repräsentiert. Die Eigenwerte von  $\mathcal{H}$  sind die möglichen Energiewerte oder Energieniveaus des quantenmechanischen Systems, hier des untersuchten paramagnetischen Zentrums. EPR-Messungen an Einkristallen ergeben für den gemessenen  $g$ -Faktor Werte, die gewöhnlich von dem des freien Elektrons  $g_e$  abweichen und von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld abhängen. Verantwortlich hierfür sind Wechselwirkungen des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  mit den umgebenden Atomen, die durch die Symmetrie des Kristalls und paramagnetischen Zentrums sowie deren Orientierung zum angelegten Magnetfeld verursacht werden (ABRAGAM & PRYCE 1951). Eine allgemeinere Formulierung von  $\mathcal{H}$  für ungepaarte Spins im Kristallfeld berücksichtigt daher die Energiebeiträge aller möglichen Wechselwirkungen:

$$\mathcal{H} = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i + \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{I}_i - \beta_n \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}) + \dots \quad (3.5)$$

mit

$\mathcal{H}$  = Hamiltonoperator für die Energie des Spins,

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274078 \times 10^{-24} \left[ \frac{J}{T} \right] = \text{Bohr Magneton},$$

$\mathbf{S}$  = Operator des Elektronenspins,

$\mathbf{g}$  =  $\mathbf{g}$  - Tensor des Elektronenspins (Landé Aufspaltungsfaktor),

$\mathbf{B}$  = Operator für das Magnetfeld,

$\mathbf{D}$  = Elektron-Quadrupol-Tensor für die Spin-Spin-Wechselwirkung,

$N$  = Anzahl der Kerne, die zur Wechselwirkung beitragen,

$\mathbf{A}_i$  = Hyperfein-Kopplungstensor des  $i$ -ten Kerns mit  $\mathbf{S}$ ,

$\mathbf{I}_i$  = Kernspin des  $i$ -ten Kerns,

$\mathbf{P}_i$  = Kernquadrupol-Tensor für Wechselwirkungen mit  $\mathbf{I}_i$  ( $I_i > 1/2$ ),

$\beta_n$  = Kernmagneton  $\frac{e\hbar}{2m_p} = 5,050824 \times 10^{-27} \left[ \frac{J}{T} \right]$  mit der Protonenmasse  $m_p$  und

$\mathbf{g}_i$  = Kern-Zeeman-Tensor für Wechselwirkung von  $\mathbf{I}_i$  mit  $\mathbf{B}$

Ein Parametersatz der symmetrischen  $3 \times 3$ -Tensoren  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{A}_i$ ,  $\mathbf{P}_i$  und  $\mathbf{g}_i$  beschreibt die Lage und Anzahl der Energieniveaus (und somit die Lage und Anzahl der Resonanzsignale betreffenden Übergänge im EPR-Spektrum) eines ungepaarten Spins in der Kristallstruktur bei einem bestimmten Magnetfeld  $\mathbf{B}$  und definierter Orientierung. Für jeden dieser Tensoren gibt es eine Orientierung zum Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , bei der er diagonal ist (Hauptachsenrichtungen).

### 3.4 Der Landé Aufspaltungsfaktor

Der Term  $\beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$  beinhaltet die Wechselwirkung des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  mit dem eigenen Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$ , der von der Form des Orbitals abhängt, in dem sich das ungepaarte Elektron aufhält. Dadurch wird die  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{B}$ -Kopplung von einer richtungsabhängigen  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  Kopplung (= Feinstruktur) überlagert, was  $\mathbf{g}$  ebenfalls richtungsabhängig macht und zu einer geringen Abweichung von  $g_e$  des freien Elektrons führt.

Das auch als Aufspaltungs- oder Landé-Faktor bezeichnete dimensionslose  $\mathbf{g}$  charakterisiert formal die Lage eines Signals (Resonanzübergang) im EPR-Spektrum und ist daher charakteristisch für das zu untersuchende paramagnetische Zentrum. Er gibt das Verhältnis zwischen dem Betrag des magnetischen Moments und dem Betrag des Drehimpulses an. Unter Voraussetzung der Spin-Bahn-Kopplung ( $\mathbf{L}$ - $\mathbf{S}$ -Kopplung) im Sinne der Russel-Saunders-Kopplung ergibt sich

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.6)$$

mit

$S$  = maximale Quantenzahl von  $\mathbf{S}$ ,

$L$  = maximale Quantenzahl des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$ ,

$J$  = maximale Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$ ,

Wenn der Gesamtdrehimpuls nur durch den Spinanteil beeinflusst wird, ist  $J = S$  ( $L = 0$ ) und man erhält den Faktor des freien Elektrons  $g_e = 2$ . Ein genauere Wert von  $g_e = 2,002319314(7)$  (ATKINS 1983, MAYER-KUCKUK 1997) wird mittels relativistischer Korrekturen der Quanten-Elektrodynamik gewonnen.

In klassischer Betrachtung orientiert sich der Spin bei Abwesenheit anderer magnetischer Felder nach der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Die in den Verbindungen vorhandenen inneren Felder (Kristallfeld, Achsensystem  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ ) verändern die Symmetrie der Elektronenverteilung und beeinflussen damit den Bahndrehimpuls. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung wird  $\mathbf{g}(x,y,z)$  durch das Spin- und Orbitalmoment bestimmt und ist durch einen symmetrischen, auf Hauptachsen  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$  transformierbaren Tensor zweiter Ordnung mit den Eigenwerten  $g_{XX}, g_{YY}$  und  $g_{ZZ}$  beschreibbar:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & g_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Demzufolge lässt sich aus EPR-Messungen von Einkristallen mittels  $\mathbf{g}$  die Symmetrie des Kristallfeldes am Ort des paramagnetischen Zentrums gewinnen. Dies erfolgt durch Einkristallmessungen mit systematischer Veränderung der Orientierung des Kristalls zur angelegten Magnetfeldrichtung. Hiermit können die Diagonalelemente  $g_{XX}, g_{YY}$  und  $g_{ZZ}$  von  $\mathbf{g}$  bestimmt werden.

Die Resonanzbedingung lässt sich auch schreiben als

$$\Delta E = h\nu = \beta_e g(\theta, \varphi) B \quad (3.8)$$

wobei  $\theta$  der Winkel zwischen  $\mathbf{Z}$  von  $\mathbf{g}$  und dem angelegten Magnetfeld  $\mathbf{B}$  und  $\varphi$  der Winkel zwischen  $\mathbf{X}$  von  $\mathbf{g}$  und der Projektion von  $\mathbf{B}$  auf die Ebene  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}$  darstellt ( $\mathbf{g}$  geometrisch dreiachsiges Ellipsoid). Der „g-Faktor“  $g(\theta, \varphi)$  in (3.8) entspricht dem Wert von  $\mathbf{g}$  in Richtung von  $\mathbf{B}$ .

Es können drei verschiedene Fälle auftreten:

- 1) Kubische Symmetrie:  $g_{XX} = g_{YY} = g_{ZZ} = g_{\text{iso}}$ ,  $\mathbf{g}$  ist isotrop (skalare Größe),

2) Axiale Symmetrie:  $g_{XX} = g_{YY} = g_{\perp} \neq g_{ZZ} = g_{\parallel}$  und  $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ ,

3) Orthorhombische Symmetrie:

$$g_{XX} \neq g_{YY} \neq g_{ZZ} \text{ und}$$

$$g^2 = g_{ZZ}^2 \cos^2 \theta + g_{XX}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{YY}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi,$$

In den Fällen 2) und 3) ist der  $g$ -Faktor somit von der Orientierung des Kristalls zum angewandten Magnetfeld abhängig.

Der effektive Wert  $g_{\text{eff}}$

$$g_{\text{eff}} = \left( \frac{h}{\beta} \right) \times \left( \frac{\nu}{B} \right) = 71,4489 \times \frac{\nu}{B} \left[ \frac{\text{GHz}}{\text{mT}} \right] \quad (3.9)$$

charakterisiert die Lage einer bestimmten Signalspitze im EPR-Spektrum für eine bestimmte Orientierung des Kristalls zu  $\mathbf{B}$  und ist nicht identisch mit einem Eigenwert von  $\mathbf{g}$ .

### 3.5 Feinstrukturaufspaltung

Sind an einem paramagnetischen Zentrum mehr als ein ungepaarter Spin beteiligt ( $S > \frac{1}{2}$ ), so können diese miteinander in Wechselwirkung treten. Die Spin-Spin- und Spin-Bahn-Kopplung kann hier zu einer Aufspaltung der Spinniveaus auch ohne äußeres Magnetfeld führen (Nullfeld-Aufspaltung). Die Aufspaltungsenergie wird dann durch den Term  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$  mit der Spin-Spin-Matrix  $\mathbf{D}$  beschrieben. Diese Wechselwirkung hängt empfindlich von der Symmetrie des Kristalls ab.

Das Auftreten mehrerer Linien im EPR-Spektrum eines Spinsystems mit  $S > \frac{1}{2}$ , welche nur durch die Kristallfeldaufspaltung, also Nullfeldaufspaltung ohne äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  entstehen, wird als Feinstruktur (FS) des EPR-Spektrums bezeichnet. Der Abstand der Linien ist ein direktes Maß für die Stärke der FS-Wechselwirkung. Es können  $2S$  FS-Linien mit charakteristischen Intensitätsverhältnissen für alle Spinsysteme mit  $S < 2$  im nichtkubischen Kristallfeld (b) und für  $S \geq 2$  in beliebigem Kristallfeld beobachtet werden (*Abb. 3.5–1*). Bei kubischer Zentralsymmetrie wird für Systeme mit  $S < 2$  nur eine Linie beobachtet, da sich alle Linien isotrop (degeneriert) überlagern (a).

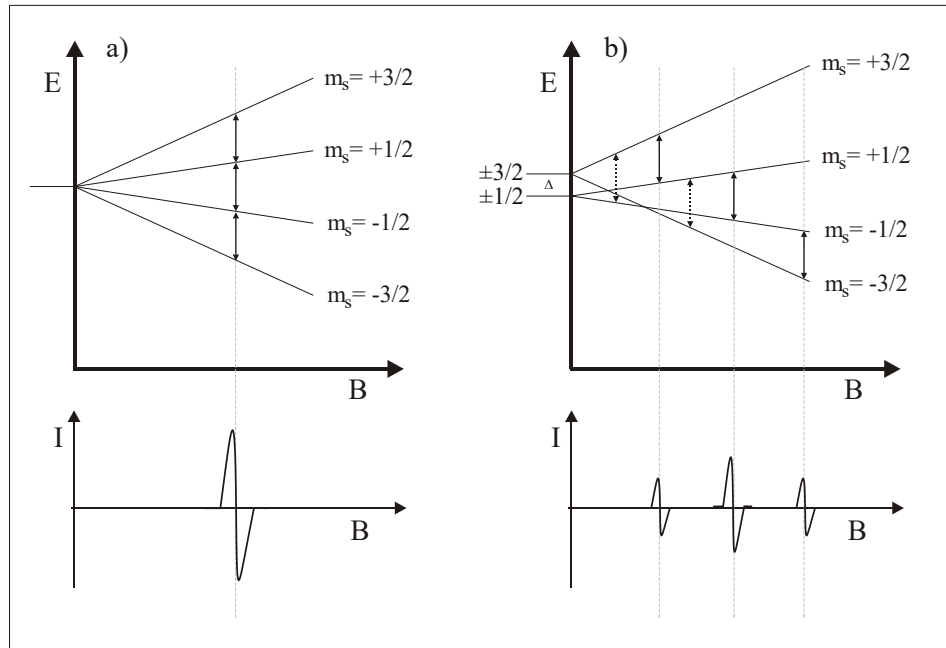


Abb. 3.5-1: Feinstruktur für ein System mit Elektronenspin  $S = 3/2$  im kubischen (a) und axialen (b) Kristallfeld („verbotene“ Übergänge mit  $\Delta M_s = \pm 2$  angedeutet).

Oft werden die Feinstrukturterme  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$  auch als sphärische Operatoren  $\sum_{k,q} \mathbf{B}_k^q \mathbf{O}_k^q$

(ABRAGAM & BLEANEY 1986) oder in der Schreibweise kartesischer Parameter

$\mathbf{D}[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \mathbf{E}(S_x^2 - S_y^2)$  ausgedrückt, wobei

$\mathbf{B}_k^q$  = Parameter des Spinoperators  $\mathbf{O}_k^q$ ,

$\mathbf{D}$  = axialer Feinstrukturparameter im kartesischen System,

$\mathbf{E}$  = rhombischer Feinstrukturparameter im kartesischen System,

$S$  = effektiver Spin.

Für verschiedene Spinzustände existieren sphärische Operatoren verschiedener Ordnung. Für  $S < 2$  ( $k \leq 2$ ) enthält der Term nur sphärische Operatoren der 2. Ordnung, für  $S \geq 2$  (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , usw.) benötigt man zusätzlich Operatoren 4. Ordnung ( $k \leq 4$ ) und für  $S \geq 3$ , d.h. mehr als 5 ungepaarte Elektronen, kommen Operatoren der 6. Ordnung ( $k \leq 6$ ) hinzu. Die Terme 4. und 6. Ordnung sind bei nichtkubischer Zentralsymmetrie meist vernachlässigbar, da sie gegenüber dem Term 2. Ordnung sehr klein sind.

Häufig werden Parametersätze  $\mathbf{b}_k^q$  statt der Parameter  $\mathbf{B}_k^q$  benutzt, die sich durch einen von  $k$  abhängigen, konstanten Faktor unterscheiden (MARFUNIN 1979):

$$\mathbf{b}_2^q = 3\mathbf{B}_2^q, \mathbf{b}_4^q = 60\mathbf{B}_4^q, \mathbf{b}_6^q = 1260\mathbf{B}_6^q.$$

Durch Umrechnung erhält man die kartesischen Parameter



$$D = 3\mathbf{B}_2^0 \text{ und } E = \mathbf{B}_2^2.$$

Aus dem Verhältnis  $E/D = \lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1/3$ ) lässt sich die lokale Symmetrie des Kristallfeldes am Ort des paramagnetischen Zentrums ermitteln (TROUP & HUTTON 1964). Zeigt das Kristallfeld Axialsymmetrie, so ist  $E = 0$  und damit  $\lambda = 0$ . Mit zunehmendem  $\lambda$  steigt der orthorhombische Charakter der Symmetrie an, bis bei  $\lambda = 1/3$  reine orthorhombische Symmetrie vorliegt.

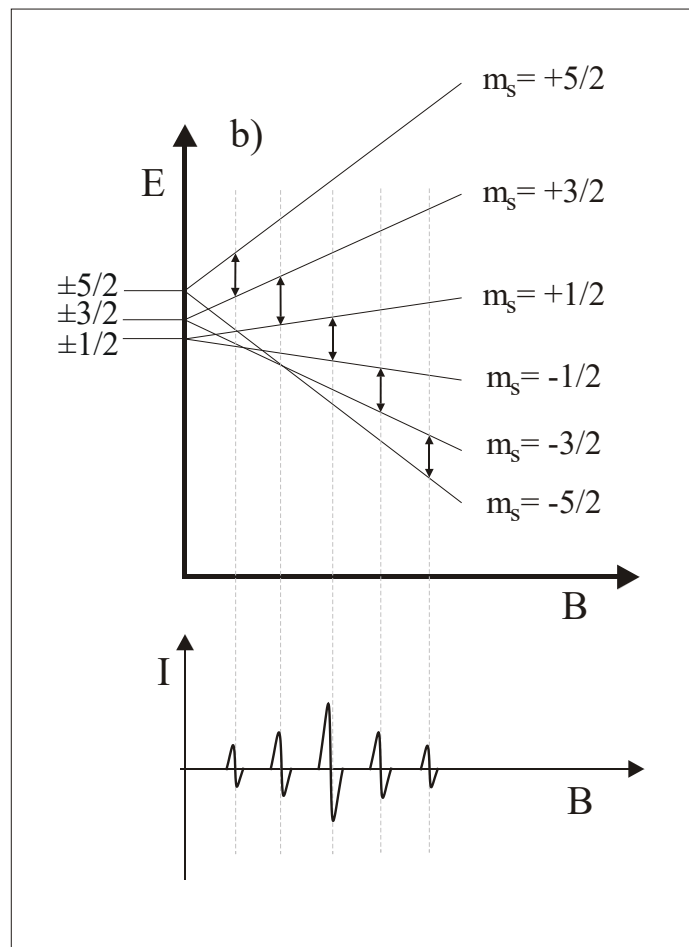


Abb. 3.5–2: Feinstruktur für ein System mit Spin  $S = 5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

### 3.6 Hyperfeinstruktur (HFS) und Superhyperfeinstruktur (SHFS)

Der Term  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i$  im Summenausdruck der Gleichung (3.5) wird auch als Term der Hyperfeinstruktur (HFS) bezeichnet. Er beschreibt den Energiebeitrag der Wechselwirkung von  $\mathbf{S}$  der ungepaarten Elektronen mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  eines Atoms. Wenn dieses den wechselwirkenden Elektronenspin  $\mathbf{S}$  selbst trägt, handelt es sich um eine sogenannte Hyperfein- oder HF-Wechselwirkung. Sie ist in der Regel sehr klein gegenüber der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung und führt zu einer weiteren Aufspaltung der Zeeman-

Niveaus in jeweils  $2I+1$  ( $I$  = maximale Quantenzahl des Kernspins  $I$ ) Unterniveaus, d.h. eine Vervielfachung der Resonanzlinie im Spektrum in  $2I+1$  annähernd äquidistante Linien gleicher Intensität, den HFS-Linien (Abb. 3.6–1).

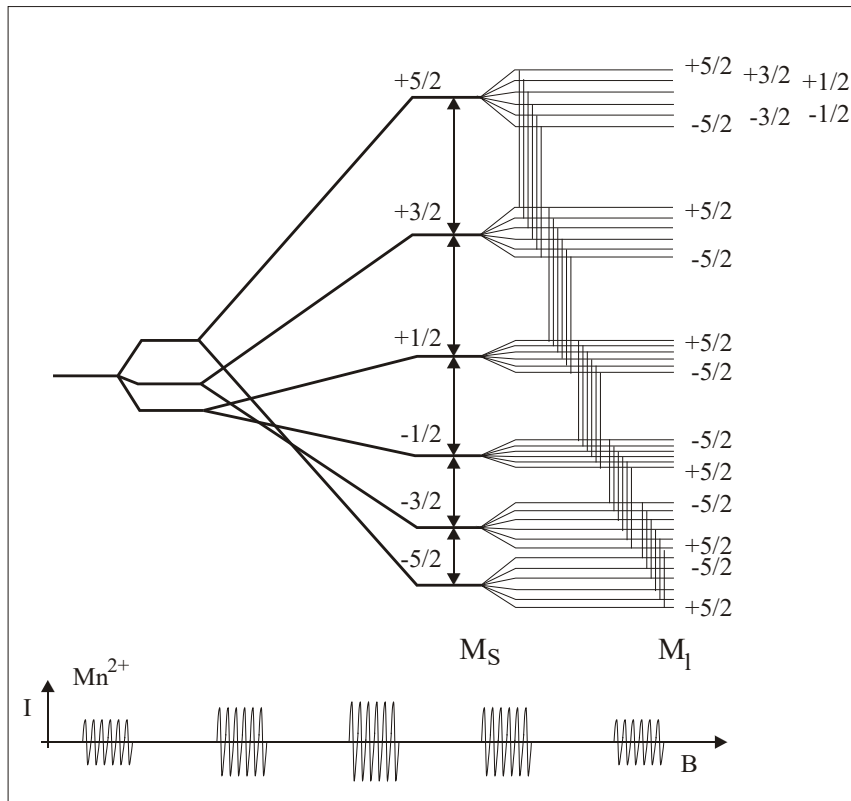


Abb. 3.6–1: Hyperfeinstruktur von  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2, I = 5/2$ ) nach MARFUNIN (1979).

Die Stärke der HF-Aufspaltung, d.h. der Abstand der Linien im EPR-Spektrum, wird durch die Tensoren  $A_i$  beschrieben und zeigt das Ausmaß der Kopplung zwischen Elektronenspin  $S$  und Kernspin  $I$ . Diese ist abhängig von der räumlichen Verteilung der ungepaarten Elektronen in Kernnähe und setzt sich im Allgemeinen aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil zusammen. Besetzt das Elektron ein  $s$ -Orbital, ist die Elektronendichte am Kern hoch; seine isotrope Dichte verringert sich exponentiell mit wachsendem Abstand vom Kern, daher ist die HF-Kopplung stark und ebenfalls isotrop. Sie wird auch isotrope HF-Kopplung oder Fermi- bzw. Kontakt-Wechselwirkung genannt. Hinzu kommt eine anisotrope Wechselwirkung, falls sich die ungepaarten Elektronen in  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Orbitalen aufhalten. Sie kann als klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Elektron und Kern beschrieben werden und ist abhängig von der Richtung und Entfernung zwischen Elektron und Kern, was die Winkelabhängigkeit der HF-Aufspaltung im EPR-Spektrum bewirkt. Die anisotrope HF-Wechselwirkung nimmt mit zunehmender Annäherung an den Kern deutlich zu ( $1/r^3$ -Abhängigkeit,  $r$  = Abstand Kern-Elektron) und zeigt sich umso stärker, je größer

die effektive Kernladungszahl ist und je näher die betrachtete Elektronenschale am Kern liegt. Die anisotrope HFS ist nur an Festkörpern zu beobachten; sie wird in Flüssigkeiten herausgemittelt. Isotrope HFS kann auch in Flüssigkeiten beobachtet werden.

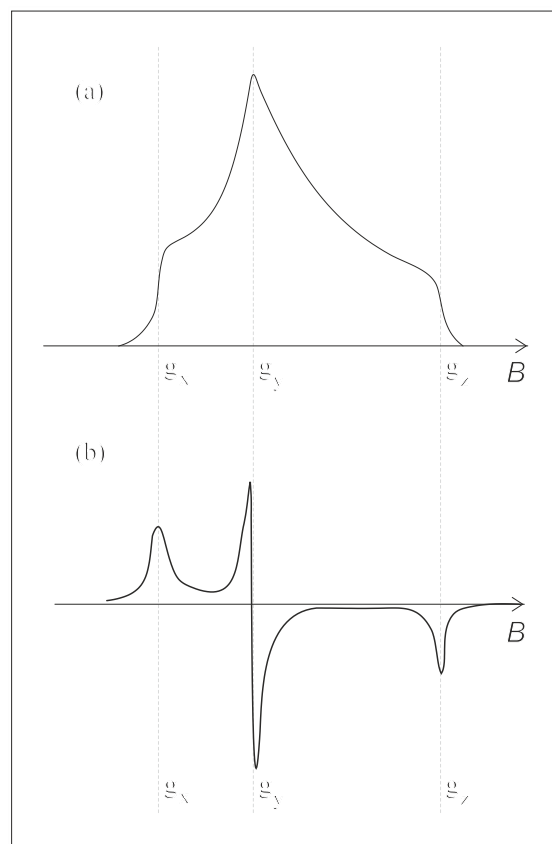
Findet die Wechselwirkung des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  ungepaarter Elektronen mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  eines oder mehrerer Kerne ( $N$ ) benachbarter Atome statt, wird diese als Superhyperfein-Wechselwirkung (SHF) mit resultierender Superhyperfeinstruktur (SHFS) bezeichnet. Sie kann zu einer zusätzlichen Aufspaltung in  $2N+1$  SHF-Linien führen. Gute Auflösung der SHFS im EPR-Spektrum wird innerhalb der ersten Koordinationssphäre erreicht. Hierbei ist eine HF-Aufspaltung  $A$  günstig, die mit zunehmender Distanz von Elektron und benachbarten Kernen höherer Koordinationssphären stark abnimmt, d.h. die HF-Kopplung verringert sich stark. Liegen Wechselwirkungen von zu vielen Kernen vor, überlagern sich die EPR-Signale und die SHFS kann nicht mehr aufgelöst werden, dies trägt dann zur Linienverbreiterung der EPR-Signale bei.

Die Terme für die Kernquadrupol-Wechselwirkung und für die Kern-Zeeman-Wechselwirkung tragen nur in geringem Ausmaß zum EPR-Spektrum bei und können in der Regel vernachlässigt werden. Bei Kernen mit  $I > \frac{1}{2}$  führt deren nichtsphärische Ladungsverteilung zu einem Kern-Quadrupolmoment, die Quadrupol-Wechselwirkung führt zu Verschiebungen der HF-Niveaus und zum Auftreten verbotener Übergänge mit Unterschieden in der Kernspinquantenzahl  $\Delta m_I = \pm 1, \pm 2$ . Die Wechselwirkung von  $\mathbf{I}_i$  mit dem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$  (Kern-Zeeman-Wechselwirkung) liegt in einer vergleichbaren Größenordnung und führt daher zu einer geringfügigen Verschiebung der HF-Niveaus.

### 3.7 Spektren polykristalliner Proben (Pulverspektren)

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt. Die statistische Orientierungsmannigfaltigkeit der Kristallkörnchen (polykristallines Substrat) liefert Pulverspektren, welche die Integration über die Einkristallspektren aller möglichen Orientierungen darstellen (KNEUBÜHL 1960, AASA 1970, AASA & VÄNNGARD 1975). Die daraus folgende Signalreduktion und Linienverbreiterung führt zu einer geringeren Nachweisempfindlichkeit. Es werden daher Substanzmengen von 10 mg bis 100 mg benötigt.

Die Erzeugung eines Pulverspektrums kann aus geometrischen Betrachtungen einer Kugelsphäre abgeleitet werden. Es wird eine Wahrscheinlichkeit der Lage der Hauptachsen statistisch verteilter Mikrokristalle ermittelt, die einen bestimmten Winkel  $\theta$  zur Magnetfeldrichtung innerhalb einer definierten Kugelsphäre einnehmen. Daraus ergibt sich für einen anisotropen  $g$ -Faktor eine charakteristische Form der überlagerten Pulver-Absorptionslinien bzw. deren 1. Ableitung (siehe *Abb. 3.7-1*). Detaillierte Beispiele zur Ableitung der Pulverspektren finden sich in WEIL, BOLTON & WERTZ (1994), IKEYA (1994) und POOLE (1983). Das Pulverspektrum spiegelt hauptsächlich die Diagonalelemente der  $g$ -Matrix in den Hauptachsenrichtungen wieder.



*Abb. 3.7-1:* EPR-Pulverspektrum eines paramagnetischen Zentrums mit orthorhombischer Symmetrie: (a) Absorptionskurve, (b) Erste Ableitung von (a).

### 3.8 Resonanzbedingung und Relaxation

Wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, wird Energie aus dem eingestrahlenen Mikrowellenfeld absorbiert. Dabei werden die entsprechenden Spinübergänge am paramagnetischen Zentrum induziert. Die Art der Energieabsorption ist von verschiedenen Faktoren abhängig, z.B. der Art des paramagnetischen Zentrums, der Struktur des Materials, welches

die paramagnetischen Zentren beherbergt, der Temperatur und der Intensität der eingestrahlten Mikrowellenenergie.

Betrachtet man ein einfaches Spinsystem, so ist seine Energieabsorption direkt proportional zur Differenz der Besetzungszahlen  $N_{+1/2}$  und  $N_{-1/2}$  des angeregten Zustands ( $E_{+1/2}$ ) bzw. des Grundzustands ( $E_{-1/2}$ ). Sind beide Zustände gleich besetzt, findet keine Nettoabsorption statt. Ist jedoch die Anzahl der Spins im Grundzustand im Vergleich zum angeregten Zustand größer, so erfolgt eine Absorption.

Im thermischen Gleichgewicht wird das Verhältnis der Besetzungszahlen durch die Boltzmann-Statistik beschrieben:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{\frac{E_{+1/2} - E_{-1/2}}{kT}} = e^{\frac{g\beta_e B}{kT}} \quad (3.10)$$

mit dem Bohr Magneton  $\beta_e$ , der Boltzmann Konstante  $k$  ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K), der Energie des Spinzustandes von  $E_{+1/2}$ , bzw.  $E_{-1/2}$ , der Temperatur  $T$  und dem Magnetfeld  $B$  des Systems.

Die vom Spinsystem absorbierte Energie ist weiterhin davon abhängig, ob sie wieder abgegeben werden kann. Dies bewirken die so genannten Relaxationsmechanismen: *Spin-Gitter-Relaxation* und *Spin-Spin-Relaxation*. Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird die bei der Resonanzabsorption aufgenommene Energie strahlungslos über die Spin-Orbital-Kopplung als elastische Welle (Phonon) an das Gitter abgegeben, womit das thermische Gleichgewicht wieder hergestellt wird. Die Zeitkonstante dieses exponentiellen Prozesses nennt man *Spin-Gitter-Relaxationszeit* oder longitudinale Relaxationszeit  $t_1$ . Bei der Spin-Spin-Relaxation mit der *Spin-Spin-Relaxationszeit* oder transversalen Relaxationszeit  $t_2$  wird die absorbierte Energie an andere Spinsysteme übertragen, wobei eine Umordnung der relativen Orientierung der Spins in eine Zufallsverteilung erfolgt. Für die Gesamtrelaxation gilt eine kombinierte Relaxationszeit  $t_r = t_1 \times t_2 / (t_1 + t_2)$ , für welche hauptsächlich die im jeweiligen System kürzere Relaxationszeit,  $t_1$  oder  $t_2$ , maßgebend ist.

Die Relaxationsprozesse bestimmen die *Linienbreiten* der EPR-Signale (Relaxationsverbreiterung). Bei geringen Konzentrationen paramagnetischer Zentren dominiert der Einfluss von  $t_1$ . Höhere Konzentrationen bewirken eine stärkere Spin-Spin-Wechselwir-

kung. Starke Spin-Gitter-Relaxation ( $t_1$  klein) bedingt große Linienbreite, schwache ( $t_1$  groß) hingegen schmale Linien. Wenn  $t_2 < t_1$  kann die daraus folgende starke Linienverbreiterung die spektrale Information fast vollständig auslöschen, so dass im Extremfall eine Resonanzlinie kaum nachweisbar ist.

Der Mechanismus der Kopplung zwischen Spin und Gitter sowie der Spins untereinander führt zu einer charakteristischen *Temperaturabhängigkeit* der Relaxationszeiten.  $t_1$  und  $t_2$  sind umgekehrt proportional zur Temperatur. Systeme mit starker Spin-Gitter-Relaxation sind daher oft nur bei tiefen Temperaturen ( $77\text{ K} > T > 4,2\text{ K}$ ) messbar.

*Sättigungseffekte* treten auf, wenn Gleichbesetzung der Energieniveaus stattfindet. Im Normalfall ist die mittlere Übergangszeit  $t_{\bar{u}}$  für die Übergänge zwischen den Energieniveaus groß im Vergleich zur mittleren Relaxationszeit  $t_r$ . Somit bleibt die Besetzungsverteilung im thermischen Gleichgewicht, und eine EPR-Messung mit kontinuierlicher Energieabsorption ist möglich. Die Leistung des eingestrahlten Mikrowellenfeldes ist daher auf Werte begrenzt, für die diese Bedingung erfüllt ist. Bei höherer Leistung kommt es zur Gleichbesetzung. Es wird keine Energie mehr absorbiert und Signalsättigung tritt ein.

Es muss daher gelten:

$$\sigma = t_r/t_{\bar{u}} \ll 1 \quad (3.11)$$

mit

$\sigma$  = Sättigungsparameter

$t_r$  = Relaxationszeit

$t_{\bar{u}}$  = Übergangszeit

Das Sättigungsverhalten sich überlagernder Zentren ist oft unterschiedlich und erlaubt somit eine Trennung der Linien bei der Spektrenregistrierung. Betrachtungen zu Relaxationsmechanismen findet man in GORDY (1980) und SLICHTER (1990).

Die *Linienform* des Absorptionssignals wird im Allgemeinen durch eine Lorentzform beschrieben. Zusätzlich zur Relaxationsverbreiterung können Effekte durch Inhomogenitäten im Kristall (z.B. Spannungen, Mosaikbau), Inhomogenitäten des Magnetfeldes, nicht aufgelöste HFS-Wechselwirkungen usw. hinzukommen und eine inhomogene Linienverbreiterung bewirken. Die resultierende Linienform ist dann eine meist gaußförmige statistische Überlagerung einer Vielzahl individueller Resonanzlinien und kann daher mit einer Gauß-

kurve beschrieben werden. EPR-Spektren von Mineralen enthalten Signale, die eine Mischung aus Lorentz- und Gaußkurve darstellen.

Die Intensität eines EPR-Signals entspricht der absorbierten Mikrowellenleistung und ist durch die Fläche unter der Absorptionskurve gegeben. Sie ist, abgesehen von den Messparametern, abhängig von der Konzentration der paramagnetischen Zentren, der Relaxationszeit sowie der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zeeman-Niveaus.

### 3.9 Prinzip der EPR-Messung

Das Messprinzip basiert auf der Resonanzabsorption elektromagnetischer Strahlung im Bereich der Mikrowellenfrequenzen durch magnetische Momente in einem äußeren, angelegten Magnetfeld. Man unterscheidet die Frequenzen des X-Bandes (9,5 GHz), K-Bandes (24 GHz), Q-Bandes (35 GHz) und V-Bandes (70 GHz). Auch andere Frequenzbereiche werden für spezielle Anwendungen genutzt.

EPR-Spektrometer bestehen aus verschiedenen Komponenten: Eine *Mikrowellenbrücke* liefert die erforderliche Mikrowelle, die durch ein *Klystron* oder eine *Gunn-Diode* erzeugt wird. Die Mikrowelle wird über eine Abgleichvorrichtung zur Einstellung der optimalen Leistung für den Detektor und einen Hohlleiter zum *Hohlraumresonator* geleitet, in dem sich die zu messende Probe befindet. Der Resonator (Rechteck- oder Zylinderresonator) liegt zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten mit möglichst homogenem Magnetfeld. In ihm wird durch Reflexion an den Stirnseiten eine stehende Welle erzeugt. Aus der Verteilung der elektrischen und magnetischen Felder im Resonator ergibt sich für die Probenposition als günstigster Ort der Bereich maximaler magnetischer Feldstärke. Die vom Resonator reflektierte und durch die Absorption der Probe variierte Mikrowellenstrahlung gelangt über eine T-förmige Brücke zur *Detektordiode*, die durch Mikrowellenstrahlung vorgespannt wird. Dadurch kann gezielt das Absorptionssignal nachgewiesen und das Rauschen der Detektordiode minimiert werden. Das Spektrum wird bei konstanter Mikrowellenfrequenz durch Variieren des Magnetfeldes aufgenommen. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit (Verbesserung des Signal/ Rauschverhältnisses) wird eine *Frequenzmodulation* des Magnetfeldes (meist mit 100 kHz) und „lock-in-detection“ angewendet, weshalb das Signal die Form der ersten Ableitung der Intensität nach der Magnetfeldstärke hat. Das analoge Messsignal wird anschließend über einen Analog/Digital-Wandler digitalisiert und mittels eines Rechners registriert und abgespeichert.

## 4 Quarz

### 4.1 Einleitung

Quarz ist die am häufigsten vorkommende Modifikation von  $\text{SiO}_2$ . Er tritt in einer Tief- und Hochtemperaturform, dem sogenannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quarz (Tief- und Hochquarz) auf. Unter Normalbedingungen ist der trigonale  $\alpha$ -Quarz stabil, der sich erst bei einer Temperatur  $T$  von  $573\text{ }^\circ\text{C}$  displaziv in den hexagonalen  $\beta$ -Quarz umwandelt. Dieser wiederum ist bis  $870\text{ }^\circ\text{C}$  stabil (metastabil auch über  $870\text{ }^\circ\text{C}$ ) und wandelt sich dann rekonstruktiv in Hochtridymit um. Bei  $1.470\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich daraus schließlich Hochcristobalit, der bei  $1.715\text{ }^\circ\text{C}$  in die Schmelzphase übergeht. Spurenelementgehalte bewirken deutliche Temperaturverschiebungen der Phasenübergänge. Weitere wichtige Modifikationen sind die Hochdruckphasen Coesit und Stishovit, die in höchstdruckmetamorphen Gesteinen (Coesit) und Impaktkratern (Coesit und Stishovit) vorkommen. Bekannt sind zurzeit zwölf unterschiedliche  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, die natürlich vorkommen, sowie zwei durch Synthese erhaltene Modifikationen (STRUNZ & TENNYSON 1982). Das Si-Atom ist in den kristallinen Modifikationen mit Ausnahme der Höchstdruckmodifikation Stishovit (oktaedrische Koordination) überall tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben.

Quarz ist neben Feldspat das häufigste gesteinsbildende Mineral und existiert in allen Bildungsbereichen, d.h. in sedimentären, magmatischen und metamorphen Gesteinen sowie in hydrothermalen Lagerstätten. Es ist ein sogenanntes „Durchläufermineral“. Seine hohe mechanische und chemische Stabilität sind zwei wesentliche Faktoren, die zur hohen Verbreitung dieses Minerals in der Lithosphäre beitragen. Quarz hat die Dichte 2,65 und die Mohs-Härte 7.

Insbesondere bewirken Gehalte von Li, Al, Ti, Fe sowie H und  $\text{H}_2\text{O}$ , z.T. in Wechselwirkung mit radioaktiver und kosmischer Strahlung sowie Wärme, eine Vielzahl von Farbvarietäten, wie beispielsweise Rosenquarz, Zitrin und Amethyst (LEHMANN 1975, 1977, MASCHMEYER & LEHMANN 1983, ROSSMAN 1994, RYKART 1989). Auch der Einbau dispers verteilter Mikromineraler sowie das Auftreten von Quarz in mikro- bis kryptokristalliner Form erzeugt eine Vielzahl von Farb- und Formvarietäten (z.B. Blauquarz durch den Tyndall-Effekt an eingelagerten Rutil- bzw. Turmalinnädelchen, Chalcedon- und Jaspisgruppe). Außerdem kennt man Wachstumsvarietäten (hauptsächlich hydrothermal gebil-



dete), die durch Schwankungen von  $T$ ,  $pH$  und Elementkonzentrationen der quarzbildenden Lösungen entstanden sind (z.B. Kappenquarz, Fensterquarz). Eine weitere Variabilität der morphologischen Erscheinungsform des Quarzes ergibt sich aus einer Vielzahl von Möglichkeiten der Verzwillingung, wobei verschiedene Zwillingsgesetze miteinander kombiniert werden können. Die Kombination aller genannten Effekte ergibt ein Kaleidoskop vielfältiger Formen und Farben.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um gesteinsbildenden  $\alpha$ -Quarz, der im Korn bzw. Dünnschliff stets farblos oder leicht grau getönt erscheint. Zusätzlich wurden noch einige Proben von Quarz in Klüften, hydrothermalen Gängen sowie synthetischer Quarz gemessen. Sämtliche Proben sind in *Tabelle 6–1* beschrieben.

## 4.2 Spurenelemente in Quarz

Die chemische Zusammensetzung von Quarz ist in erster Linie ein Resultat der Bildungsbedingungen und reflektiert daher zu einem gewissen Teil die geologische Geschichte des Minerals bzw. des den Quarz enthaltenden Gesteins. Die Spurenelement-Gehalte werden von geochemischen und strukturellen Eigenschaften der Elemente sowie vom Elementangebot und den Kristallisationsbedingungen wie Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Redox-Potential  $Eh$ ,  $pH$  und Sauerstofffugazität  $f_{O_2}$  gesteuert.

In neuerer Zeit konnten durch moderne Analysemethoden wie Atomemissionsspektrometrie (AES), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA), Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) in Verbindung mit AES und Massenspektrometrie (ICP-MS) sowie Laser-Ablation (LA-ICP-MS) und Instrumentelle Neutronenaktivierung (INAA), die eine präzise Bestimmung der Spurenelementgehalte und O-Isotopenzusammensetzung erlauben, detaillierte Erkenntnisse über die chemische Charakteristik von Quarz gewonnen werden.

Quarz ist in der Regel von chemisch relativ reiner Zusammensetzung, da die Möglichkeiten der Substitution des Siliziums auf Gitterplätzen aufgrund des kleinen  $Si^{4+}$ -Ionenradius (0,42 Å) und der hohen Wertigkeit gering sind. Bisher konnten  $Al^{3+}$  (0,51 Å),  $Ti^{4+}$  (0,64 Å),  $Ge^{4+}$  (0,53 Å),  $Fe^{3+}$  (0,64 Å),  $Ga^{3+}$  (0,62 Å) und  $P^{5+}$  (0,35 Å) als Substituenten nachgewiesen werden (z.B. BLANKENBURG et al. 1994, GÖTZE 2009,). Da für einige dieser Substituen-

ten ein Ladungsausgleich notwendig ist, kann dieser über zusätzliche Kationen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  etc.) erfolgen, die auf Zwischengitterplätzen in den Strukturkanälen parallel der c-Achse eingebaut werden können. Die Spurenelementgehalte sind meist gering ( $< 100\text{--}1000$  ppm). Häufig sind Li, Al, Fe, Na, K, Mg und Ti; untergeordnet wurden noch Be, B, Ga, Ge, Mn, Ni, Cu, Nb, Ag, H, OH,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_4$  nachgewiesen (IKEYA et al. 1986, GERLER 1990, KRONENBERG 1994). Das am häufigsten vorkommende Spurenelement ist Al, welches in natürlichem Quarz Konzentrationen von  $< 13$  ppm bis 1,5 % aufweisen kann (SMITH & STEELE 1984). Meist liegen die Al-Gehalte bei einigen 100 ppm oder niedriger. Für Na wurden Konzentrationsbereiche von 9 bis 1420 ppm, für K von 3 bis 290 ppm ermittelt (SMITH & STEELE 1984). Beim Einbau von Spurenelementen z.B.  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  für  $\text{Si}^{4+}$  sowie  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  oder  $\text{Na}^+$  auf Zwischengitterplätzen zog Dennen (1966) das Prinzip der Erhaltung der Ladungsneutralität in Erwägung, also einem Gleichgewicht zwischen auf Si-Position substituierten, relativ unbeweglichen  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ - Ionen und im Zwischengitterbereich befindlichen  $\text{H}^+$ -Ionen sowie einwertigen Spurenelementkationen, die z.B. bei erhöhten Temperaturen im Gitter diffundieren können (KRONENBERG 1994).

GERLER (1990) führte umfangreiche chemisch/statistische Untersuchungen an Quarzproben unterschiedlicher Herkunft und deren Einschlüssen durch. In über 230 Quarzproben konnten 40 Spurenelemente mehr oder weniger häufig nachgewiesen werden. Davon waren lediglich Cl, Br und J nahezu ausschließlich in Flüssigkeitseinschlüssen angereichert. Nach statistischer Analyse aller Messdaten konnte er die Variabilität der Spurenelementkonzentrationen auf drei Faktoren zurückführen:

- (a) Eine Gruppe von stark positiv miteinander korrelierenden Variablen stellen die Elemente Cl, Br, Na, Ca, Sr und Mn und der Einschlusswassergehalt dar, deren Unterschiede hauptsächlich durch Flüssigkeitseinschlüsse verursacht werden.
- (b) Eine zweite Variablengruppe hoher Ähnlichkeit enthält die Elemente Ga, Ge, As und Sb, die negativ mit der Bildungstemperatur und positiv mit der Einschlussalinität korrelieren. Dies weist auf eine Abhängigkeit von physikochemischen Parametern im Kristallisationsraum ( $T$ ,  $pH$ ,  $f_{\text{O}_2}$ ) und der damit verknüpften Stabilität von Fluoro- und/oder Chlorokomplexen hin. Die Konzentrationen werden von Fremdmineral- oder Fluideinschlüssen nicht (z.B. für Ge) oder nur wenig beeinflusst.

(c) Diese Variablengruppe umfasst die Elemente K, Rb, Cs, Fe, Cr, Co, Al, Ba, Sc, W, U, die Lanthaniden und andere, seltener bestimmbare Spurenelemente. Diese Elemente reichern sich beim Aufmahlen der Quarze zum Teil in der feinsten Fraktion an, was auf eine vorherrschende Bindung an (sub)mikroskopische Fremdmineralpartikel hinweist, obwohl Al, Fe und Co auch im Quarzgitter eingebaut werden können. Faktorenanalytische Betrachtungen zeigen, dass die Variabilität der Spurenelementgehalte von Quarz hauptsächlich durch Fremdmineral- und Fremdphaseneinschlüsse verursacht werden.

Quarze derselben Herkunft bzw. gleicher Genese zeigten in diesen Untersuchungen prinzipiell einheitliche Spurenelementmuster, was die „Fingerprint-Qualität“ solchen Spureninventars in der Regel bestätigt.

Für metamorphe Quarzmobilisate weist GERLER (1990) eine sehr variable Spurenelementführung nach, die von der Geochemie des Nebengesteins abhängig ist. Signifikant erhöhte Ti-Konzentrationen sind hierbei auffällig. Sonst gibt es keine spezifischen Elementanreicherungen. Granitische und granitogene Quarze zeigen laut GERLER (1990) insgesamt stark erhöhte Spurenelementkonzentrationen, wobei hohe U-Konzentrationen und überwiegend niedrige Th/U-Verhältnisse charakteristisch sind.

BLANKENBURG et al. (1994) geben eine Übersicht über den Spurenelementgehalt unterschiedlichster Quarzproben. Für Granitquarze werden dort mittlere U-Gehalte von 1,2 ppm ( $n = 30$ ) und mittlere Th-Gehalte von 5,2 ppm ( $n = 15$ ) berichtet.

Pegmatitquarze zeigen niedrige K/Rb- und K/Cs-Verhältnisse, jedoch relativ hohe Ge-Konzentrationen sowie hohe Cl/Br- und As/Sb-Verhältnisse (GERLER 1990).

Nach GERLER (1990) steigen die Spurenelementgehalte der Quarze im Allgemeinen mit dem H<sub>2</sub>O-Gehalt an, wofür Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit verantwortlich gemacht werden. Durch schnelles Wachstum werden vermehrt Spurenelemente eingebaut wie auch Gitterdefekte erzeugt. Periodisches Wachstum ist durch ausgeprägte Zonierung erkennbar. Dem Einbau von Aluminium in Quarz werden geothermische Abhängigkeiten zugeschrieben (BAMBAUER 1961). Eine lineare Beziehung zwischen der Bildungstemperatur und dem Al-Gehalt wurde bei synthetischen Quarzen beobachtet (DENNEN et al. 1970),

doch scheint die Verwendbarkeit der Al-Konzentration als zuverlässiges Geothermometer problematisch zu sein.

Nach PERRY (1971) wird der Al-Gehalt im Quarz eines kontaktmetamorphen Quarzits, der Disthen und Sillimanit enthält, mit der Entfernung vom Kontakt geringer. Eine Übereinstimmung mit dem geothermometrischen Tripelpunkt der  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Modifikationen Disthen-Andalusit-Sillimanit wurde jedoch nicht gefunden.

Nach den Untersuchungsergebnissen von GERLER (1990) korrelieren die Homogenisierungs-Temperaturen der Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz nicht mit dem Al-Gehalt. Das von DENNEN et al. (1970) vorgeschlagene „Aluminium in Quarz Geothermometer“, welches einen linearen Zusammenhang zwischen dem Al-Gehalt im Quarz und der Kristallisationstemperatur der Form  $T [^\circ\text{C}] = 3,6 \times \text{Al} [\text{ppm}] + 33$  postuliert, konnte nicht bestätigt werden. Die Brauchbarkeit dieser Abhängigkeit war bereits mehrfach in Frage gestellt worden (SCOTFORD 1975, STAVROV et al. 1978).

Deren Anwendbarkeit ist scheinbar auf das im Gitter eingebaute Al beschränkt, während der gesamte Al-Gehalt zusätzlich den Anteil von nicht substitutionellem Al (z.B. Mineraleinschlüsse, Flüssigkeitseinschlüsse) berücksichtigt.

Die EPR-Untersuchungen von AGEL & PETROV (1990) und PETROV et. al. (1990a) an Quarzproben der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) und des Rattlesnake-Granits bestätigen die von DENNEN et. al. (1970) gegebene Gesetzmäßigkeit.

Nach den Arbeiten von KOSHCHUG et al. (1992), die auf der hydrothermalen Rekristallisation von Quarz in Lösungen verschiedener Zusammensetzung basieren, wird der Al-Gehalt bei  $T$  zwischen 250–400 °C und  $P$  zwischen 0,1–0,3 GPa hauptsächlich durch  $T$  und die chemische Zusammensetzung der Fluide bestimmt.

Der Al-Einbau bei der Kristallisation von Quarz aus natürlichen Schmelzen ist möglicherweise vom Wasserangebot während der Kristallisation abhängig (MÜLLER 2000).

Die physikalischen (insbesondere mechanischen) und chemischen Eigenschaften von Quarz werden in erheblichem Ausmaß auch von H-Gehalten beeinflusst, obwohl diese in der Regel

gering sind (KRONENBERG et al. 1986, KRONENBERG 1994). H-Defektzentren besetzen unterschiedliche Gitterpositionen im Quarz und dienen als Ladungskompensatoren für eingebaute Spurenkationen. Mikrocluster von molekularem Wasser und Fluideinschlüsse sind häufig und werden während des Kristallwachstums, Deformations- und Ausheilungsprozessen im Quarz eingebaut. Der H-Gehalt in klaren einschlussfreien Quarzkristallen variiert von  $10^1$  bis  $10^2$  ppm ( $H/10^6$  Si) und wird von Punktdefekten dominiert. In Milchquarz, Amethyst, Zitrin und schnell gewachsenen synthetischen Kristallen können Konzentrationen bis hin zu  $10^3$ – $10^5$  ppm auftreten (KRONENBERG 1994). Noch höhere Gehalte (bis 1–2 Gew. %) finden sich in mikrokristallinen Varietäten durch Einbau von molekularem Wasser während des Wachstums bei geringem  $T$ .

Die Natur der H-Defekte konnte durch EPR-Untersuchungen weitestgehend charakterisiert werden (HALLIBURTON et al. 1981, NUTTALL & WEIL 1981a, b, GOSHEN et al. 1983, ISOYA et al. 1983, WEIL 1984).

### 4.3 Kristallstruktur von $\alpha$ -Quarz

Da das EPR-Spektrum grundsätzlich von der Struktur des Kristalls und dessen Orientierung zum angelegten, äußeren Magnetfeld abhängt, ist eine knappe Beschreibung von Symmetrie, Gitter und Struktur zweckmässig. Die Kristallstruktur von Quarz ist in *Abb. 4.3–1* projiziert. *Abb. 4.3–2* zeigt die für das Verständnis der EPR-Spektren notwendigen Angaben der Abstandsverhältnisse des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders. Im trigonalen  $\alpha$ -(tief)-Quarz (enantiomorphe Kristallklasse 32, Raumgruppe  $P3_12$  bzw.  $P3_22$ ) besetzen die Siliziumatome eine dreizählige kristallographische Position mit der Punktsymmetrie 2 und die Sauerstoffatome eine 6-zählige kristallographische Position ohne Symmetrie (Punktsymmetrie 1). Die dreizähligen Schraubenachsen parallel zur **c**-Achse führen durch keine besetzte Position, die polaren, zweizähligen Drehachsen senkrecht zu **c** jedoch durch jene des Si.

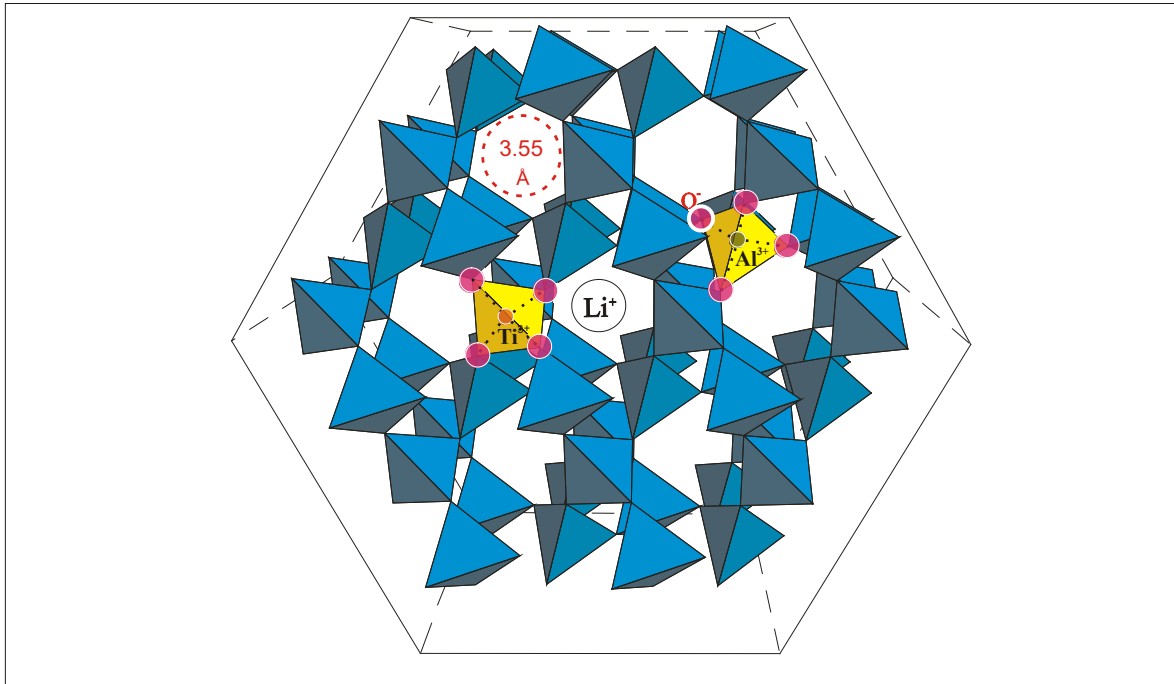


Abb. 4.3-1: Projektion der Quarzstruktur (blaue  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) parallel zur  $c$ -Achse, die um  $5^\circ$  nach vorne auf den Betrachter zu geneigt ist. Beispielweise Andeutung von Al- und Ti-Defekten (gelb) und eines Kompensator-Ions  $\text{Li}^+$  im Strukturkanal.

Jedes Si bildet mit seinen  $3sp^3$ -Hybridorbitalen durch Überlappung mit den  $2p$ -Valenzorbitalen von O ein  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Dieses ist entsprechend der Punktsymmetrie von Si nicht exakt regulär. Die Si-O-Abstände zu den Tetraederecken sind somit paarweise etwas unterschiedlich ( $1,619 \text{ \AA}$ , bzw.  $1,622 \text{ \AA}$ ). Die Tetraeder sind über ihre Ecken (O-Brücken) zu Sechseringen verknüpft, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Durch diese Ringe führt längs der  $c$ -Achse eine erste Gruppe von verhältnismäßig geräumigen Strukturkanälen (kleinste O-O-Durchmesser:  $3,55 \text{ \AA}$ ), in denen sich um jeweils  $c_0/6$  von einander entfernt liegende Zwischengitterplätze mit verzerrt tetraedrischer und verzerrt oktaedrischer O-Koordination befinden. Dort kann bei der Substitution eines  $\text{Si}^{4+}$  Ions mit einem Ion anderer Wertigkeit eine Ladungskompensation erfolgen, z.B. mit einem Alkaliion oder Proton ( $\text{H}^+$ ). Parallel zu den zweizähligen polaren Drehachsen  $\hat{a}_j$  ( $j = 1,2,3$  (Notation nach WEIL 1984)) senkrecht zu  $c$ , auf welchen sich Si-Atome befinden, liegen die zweizähligen zentralen Achsen einer zweiten Gruppe von Strukturkanälen (kleinste O-O-Durchmesser:  $3,29 \text{ \AA}$ ). Der Abstand der Zwischengitterplätze zu Si ist wegen der nicht regulären Tetraeder unterschiedlich. Er beträgt  $2,31 \text{ \AA}$ , bzw.  $2,61 \text{ \AA}$  (Abb. 4.3-2).

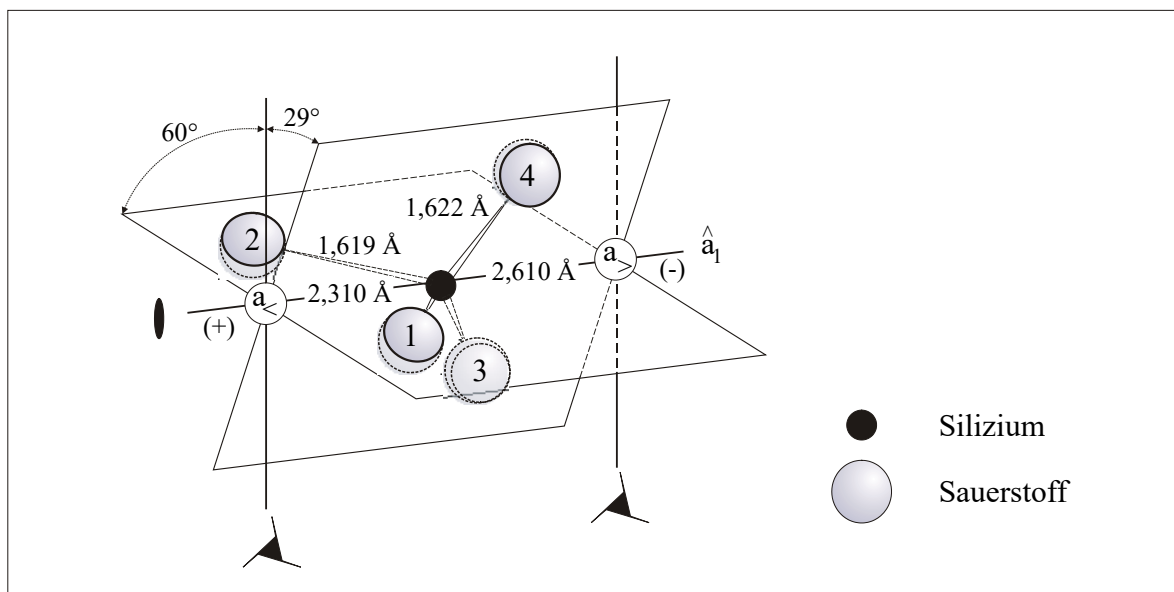


Abb. 4.3–2:  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im  $\alpha$ -(tief)-Quarz (Linksquarz). Die O-Atome sind paarweise symmetrisch zur  $\hat{a}_1$ -Achse (Notation nach WEIL 1984), auf der sich das Si-Atom befindet, in zwei Ebenen angeordnet, die sich fast rechtwinklig schneiden. O-1 und O-2 haben mit 1,619 Å die kürzeren Bindungslängen zu Si als O-3 und O-4 mit 1,622 Å. Es existieren daher näher ( $a_{<}$ ) und weiter entfernte ( $a_{>}$ ) Zwischengitterplätze (Positionen von  $M^+$ -Kompensatoren) in den großen Strukturkanälen entlang der c-Achse (nach DICKSON et al. 1991).

Elektrostatisch würde man bei reinen  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen reguläre Koordinationspolyeder erwarten. Vergleicht man in einer einfachen Betrachtung die Elektronegativitäten, so entspricht die Differenz von 1,7 näherungsweise einem Ionenbindungscharakter von etwa 40 %. Der hohe kovalente Bindungsanteil ist wohl der Grund für die nicht ganz regulären  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder (Punktsymmetrie 2), sowie den O – Si – O Bindungswinkel von  $144^\circ$  an Stelle von  $180^\circ$ , die zu der schraubenförmigen Verknüpfung der Tetraeder führen. Der Bindungscharakter von  $\alpha$ -Quarz ist jedoch umstritten (GIBBS et al. 1994).

Wird ein äußeres (bipolares) Magnetfeld  $\mathbf{H}$  angelegt, ergeben sich unterschiedliche Orientierungen von  $\mathbf{H}$  zur Umgebung der (ohne  $\mathbf{H}$ ) kristallographisch gleichwertigen Gitterplätze im Kristall, je nach Zähligkeit der kristallographischen Position, zu welcher die Plätze gehören. Bei einer allgemeinen Richtung von  $\mathbf{H}$  zum Kristall (Klasse 32) stellen sich 3 unterschiedliche, gleich häufige Orientierungen der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu  $\mathbf{H}$  ein. Im Fall einer Position ohne Symmetrie, z.B. jener von O, sind es 6 unterschiedliche, gleich häufige Orientierungen.

Nimmt  $\mathbf{H}$  eine spezielle Richtung ein, kann sich die Zahl der unterschiedlichen Orientierungen reduzieren. Wenn  $\mathbf{H}$  z.B. parallel zur c-Achse liegt, sind alle  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sowie alle Plätze einer Position ohne Symmetrie (z.B. jener von O) zu  $\mathbf{H}$  gleich orientiert. Liegt  $\mathbf{H}$

senkrecht zu  $c$  und gleichzeitig parallel zu einer zweizähligen Drehachse, bilden sich 2 zu  $H$  unterschiedlich orientierte Gruppen von innerhalb der Gruppe zu  $H$  gleich orientierten  $[SiO_4]$ -Tetraedern mit einem Häufigkeitsverhältnis 2:1. Bei der Position ohne Symmetrie sind es 3 unterschiedliche, gleich häufige Gruppen. Liegt  $H$  senkrecht zu  $c$ , aber nicht parallel zu einer zweizähligen Drehachse, gibt es 3 unterschiedlich orientierte, gleich häufige Gruppen von  $[SiO_4]$ -Tetraedern, bzw. 6 unterschiedlich orientierte, gleich häufige Gruppen von unter sich gleich orientierten Plätzen bei einer Position ohne Symmetrie.

#### 4.4 Die relevanten paramagnetischen Defektzentren in Quarz

Die Struktur des idealen  $\alpha$ -Quarzes enthält keine ungepaarten Elektronen und zeigt daher auch keine EPR-Signale. Quarz ist somit eine diamagnetische Mineralmatrix, welche geringe Mengen paramagnetischer Zentren ideal verdünnt. Wechselwirkungen solcher Zentren miteinander sind deshalb generell schwach. Weiterhin besitzt nur ein kleiner Anteil der enthaltenen Si- und O-Isotope einen Kernspin, der mit den paramagnetischen Zentren in Wechselwirkung treten kann (4,7 %  $^{29}Si$  mit  $I = \frac{1}{2}$  bzw. 0,037 %  $^{17}O$  mit  $I = \frac{5}{2}$ ). Man erhält somit in der Regel relativ schmale, gut aufgelöste Signale. Tatsächlich enthalten die Realstrukturen von natürlichem und synthetischem Quarz eine Vielzahl von Fehlstellen sowie unterschiedliche, substituierte und interstitielle Verunreinigungen. Einige davon sind selbst paramagnetisch (z.B.  $Fe^{3+}$ ), andere erhalten durch äußere Faktoren, wie Bestrahlung oder mechanische Beeinflussung einen ungepaarten Spin. Bei letzteren kann anschließendes Tempern oder optisches Bleichen den diamagnetischen Zustand wieder herstellen. Prinzipiell dienen gewisse Zentren als sogenannte Donatoren (z.B.  $[AlO_4/M^+]^0$ ), d.h. sie geben Elektronen, H-Atome und/oder kleine mobile Kationen ab, die von anderen Zentren, den Akzeptoren (z.B.  $[TiO_4]^0$ ) aufgenommen werden können. Zur Beschreibung der Zentren werden hier die Notationen nach MACKEY (1963) und WEIL (1984) verwendet.

Zwei verschiedene Typen von Defekten, die zu paramagnetischen Zentren führen können, sind in Quarz zu berücksichtigen:

a) *Eigendefekte in Form von Leerstellen an O- oder Si-Positionen und/oder arteigenen Zwischengitteratomen (z.B. O)*. Solche Defekte können im Gitter mit ungepaarten Elektronen assoziiert sein.

b) *Fremddefekte durch den Einbau von Fremdatomen*. In diese Gruppe gehört die Substitution von  $Si^{4+}$  durch ein Kation  $X$  assoziiert mit einem nicht gepaarten Elektron, eventuell mit



Ladungskompensation an einem benachbarten Zwischengitterplatz. Für das so entstandene Zentrum wird die Notation  $[XO_4/M^p]^q$  benutzt, wobei  $p$  für die Ionenladung und  $q$  die Ladung des Zentrums steht. Ist die Ladung von  $X$  um eine Einheit geringer als jene von  $Si^{4+}$  (z.B.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), können als  $M$  z.B.  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $H^+$ ,  $Li^+$  oder  $Na^+$  in den Zwischengitterplatz eingebaut werden. Zur Defektgruppe b) zählt auch der Ersatz von  $Si^{4+}$  z.B. durch  $Ge^{4+}$  oder  $Ti^{4+}$  gepaart mit einem Elektronendefekt („Loch“). Das so entstandene Zentrum kann auch als „ $Ti^{3+}$ “ bzw. „ $Ge^{3+}$ “ bezeichnet werden. WEIL (1984) ersetzt in seinem Schema  $X$  durch  $D$ , wenn das betreffende, nicht paramagnetische *Vorzentrum* (Precursor) durch Bestrahlung Elektronen abgibt (Donator, z.B.  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ), oder durch  $A$ , wenn es Elektronen einfängt (Akzeptor, z.B.  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ).

Paramagnetische Zentren als Folge von Fremd- oder Eigendefekten können im  $T$ -,  $P$ -Bereich des thermodynamischen Stabilitätsfelds von  $\alpha$ -Quarz unveränderlich bleiben („*stabile*“ Zentren) oder sich mit der Zeit verändern, d.h. sie können sich wandeln, insbesondere wenn sich  $T$  mit der Zeit erhöht oder wenn sie radioaktiver Strahlung ausgesetzt sind („*metastabile*“ Zentren). Beim Einbau von paramagnetischen Ionen oder Atomen wie  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^0$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Ag^0$ ,  $Ni^+$ ,  $Fe^{3+}$  usw. in das Kristallgitter ergeben sich in der Regel stabile Zentren. Dennoch kann sich die Wertigkeit der eingebauten Ionen oder Atome durch ionisierende Bestrahlung ändern (AMANIS et al. 1975).

In Quarz eingebaute Fremdphasen bewirken ebenfalls Signale im EPR-Spektrum. So werden die oft zu beobachtenden breiten EPR-Absorptionen bei  $g_{\text{eff}} = 2$  auf magnetitartige und die bei  $g_{\text{eff}} = 3,6$  auf hämatitartige Eisenoxidpartikel zurückgeführt. Das ebenfalls oft nachweisbare  $^{55}Mn^{2+}$  mit  $g_{\text{eff}} \approx 2,0$  gibt Hinweis auf submikroskopische Mn-haltige Fremdphaseneinschlüsse, wie z.B. Karbonate. Fremdphasen in Quarz wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

Metastabile Zentren von Elektronen- und Defektelektronen sind in Quarz am häufigsten. Sie können durch natürliche oder experimentelle radioaktive Strahlung erzeugt, aber auch durch  $T$ , Licht oder mechanische Beanspruchung wieder gelöscht werden. Typische Beispiele werden z.B. von AGEL (1992), IKEYA (1993) und WALTHER (1995) aufgeführt.

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich im Detail mit der Vielzahl von in Quarz vorkommenden paramagnetischen Zentren. Hier wird vor allem auf die Übersichtsartikel

von POOLE et al. (1978), WEIL (1984, 1993) und HALLIBURTON (1989) hingewiesen. Diese Artikel geben eine umfassende Darstellung der Ergebnisse nach 1980, so dass sich im Folgenden wiederholte Zitate dieser drei Übersichten erübrigen. Das Studium von Zentren in Quarz findet vielerlei Anwendungen in Mineralogie, Geologie, Lagerstättenkunde und Archäologie, im letzteren Fall insbesondere im Zusammenhang mit Datierung und Dosimetrie (GRÜN 1989 und IKEYA 1993). Zahlreiche experimentelle Daten an Quarz im Zusammenhang mit geologischen Anwendungen finden sich in den Publikationen von PAVLISHIN 1983, MOISEEV 1985, MOISEEV & MELNIKOV 1985, MATYASH et al. 1987, PETROV 1992 und den darin enthaltenen Referenzen. Die Beschreibungen der Parameter (z.B.  $g$ -Werte) für identische Zentren weichen in der Literatur zum Teil etwas voneinander ab, was auf unterschiedliche Eichung und/oder nicht identische Inhomogenitäten des angelegten Magnetfelds zurückgeführt werden könnte.

Tab. 4.1: Einteilung der in Quarz untersuchten paramagnetischen Zentren

Modifiziert nach den Tabellen in den Berichten von HAFNER an die Deutsche Forschungsgemeinschaft<sup>a</sup>

Stabilität	Paramagnetisches Zentrum	Struktureller Defekt: Fremdatom		Struktureller Defekt: Strukturelles Atom	
		Substitution für $\text{Si}^{4+}$	Zwischengitter (Kanal)	O-Leerstelle	O auf Zwischen-gitterplatz
metastabil	Elektronenzentrum ( $+ e^-$ )	$[\text{TiO}_4]^-$ $[\text{TiO}_4/M^+]^0$ $[\text{GeO}_4]^-$ $[\text{GeO}_4/M^+]^0$	$M^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+$	Familie der E'-Zentren: $[\text{SiO}_3]^{3-}$	
	Elektronenlochzentrum: ( $- e^-$ )	$[\text{AlO}_4]^0$ $[\text{FeO}_4]^0$	Familie der OHC-Gruppe <sup>c</sup>		siehe unter Fremdatomen
stabil	paramagnetisch ohne Ladungsaufnahme	$[\text{FeO}_4/M^+]^0$ $[\text{FeO}_4]^-$ <sup>b</sup>	$M^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Fe}^{3+}$		

<sup>a</sup> zu diesen Berichten hat insbesondere L.V. BERSHOV vom IGEM, Akademia Nauk (Sowjetische Akademie der Wissenschaften) über seine Zusammenarbeit im Rahmen des bilateralen Abkommens zwischen der DFG und der AN beigetragen.

<sup>b</sup> Die Gitterposition für das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion im unkompensierten  $[\text{FeO}_4]^-$  ist nicht eindeutig geklärt. Symmetrieanalysen sprechen für die Substitution auf dem Si-Platz (WEIL 1993, 1994).

<sup>c</sup> Hier wird der Benennung OHC (O-gebundene Lochzentren) im weiteren Sinne (IKEYA 1993) der Vorzug gegeben. In der Literatur, insbesondere der russischen, finden sich viele Benennungen (z.B. O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>3-</sup>, O<sub>2</sub><sup>3-</sup>-M<sup>+</sup>). In den Übersichtsartikeln von WEIL (1984, 1993) und HALLIBURTON (1989) werden die russischen Arbeiten ignoriert.

#### 4.4.1 Al-Zentren

Als erstes paramagnetisches Zentrum in  $\alpha$ -Quarz wurde  $[\text{AlO}_4]^0$  beschrieben (GRIFFITHS et al. 1954, 1955).  $\text{Al}^{3+}$  substituiert  $\text{Si}^{4+}$ , verbunden mit Ladungskompensation durch Ionen (z.B.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) auf Zwischengitterplätzen im benachbarten Strukturkanal. Das hierbei gebildete diamagnetische Vorzentrum  $[\text{AlO}_4/M^+]^0$  kann mit der EPR nicht beobachtet werden, es sei denn,  $M^+$  ist paramagnetisch (z.B.  $\text{Ag}^{2+}$  oder  $\text{Ni}^+$ ). Dieses Vorzentrum dient als Elektronen-(und Alkaliionen-)Donator. Ionisierende Strahlung entfernt ein Elektron (gleichbedeutend mit dem Einfang eines Elektronenlochs) aus einem nicht bindenden  $2p$ -Orbital eines  $\text{O}^{2-}$  des  $[\text{AlO}_4]^-$  Tetraeders. Der resultierende Spin beträgt daher  $S = 1/2$ . Das eingefangene Elektronenloch macht die Ladungskompensation durch das  $M^+$ -Ion überflüssig, das Zentrum wird somit bei Raumtemperatur instabil. Durch Wegdiffusion des Kompensatorions im Strukturkanal bilden sich stabile  $[\text{AlO}_4]^0$ -Lochzentren (MARKES & HALLIBURTON 1979, NUTALL & WEIL 1981a). Es gibt verschiedene  $[\text{AlO}_4]^0$ -Spezies, die sich in der jeweiligen Stelle des Elektronenlochs an den paarweise verschiedenen  $\text{O}^{2-}$  im  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder unterscheiden. Im Bereich  $35 < T \leq 100$  K existiert neben dem  $[\text{AlO}_4]^0$ -Grundzustand ein angeregter Zustand, das  $[\text{AlO}_4]_{\text{ex}}^0$ -Zentrum, bei dem sich die größte Spindichte des Lochs in einem der kürzeren Al-O-Abstände des Tetraeders befindet. Bei Raumtemperatur ist das Al-Signal aufgrund der exponentiell zunehmenden Linienbreite nicht messbar (SCHNADT & SCHNEIDER 1970), da das Loch zwischen allen vier O an den Tetraederecken springen kann und seine Energie nicht mehr scharf definiert ist (SCHNADT & RÄUBER, 1971).

Neben dem  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum, das vielleicht das bekannteste Al-Zentrum in Quarz ist und wohl die Hauptursache für die Färbung von Rauchquarz darstellt (GRIFFITHS et al. 1955, O'BRIEN 1955, KOUMVAKALIS 1980, MEYER et al. 1984, ROSSMAN 1994), existieren noch weitere Al-Defekte, auf die hier nicht eingegangen wird.

#### 4.4.2 Ti-Zentren

Isoelektronisches  $\text{Ti}^{4+}$  substituiert ein  $\text{Si}^{4+}$  im Quarzgitter, womit ein diamagnetisches Vorzentrum  $[\text{TiO}_4]^0$  entsteht. Die Elektronenaffinität (Ionisationspotential) des  $\text{Ti}^{4+}$  ist jedoch deutlich größer als von  $\text{Si}^{4+}$ , was den Einfang eines durch ionisierende Strahlung erzeugten

Elektrons zur Folge haben kann. Das so gebildete Elektronenzentrum  $[\text{TiO}_4]^-$  ist gleichbedeutend mit  $\text{Ti}^{3+}$  (ISOYA & WEIL 1979, ISOYA et al. 1988). Dieses Zentrum ist nur bei Temperaturen  $\leq 120$  K stabil (BAILEY & WEIL 1992, BAILEY et al. 1992). Bei höheren Temperaturen werden dort die durch thermische Aktivierung diffundierenden  $M^+$ -Ionen eingefangen, und es bilden sich lokal ladungskompensierte Zentren der Form  $[\text{TiO}_4/M^+]_{l,s}^0$ , mit  $M^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+$  oder  $\text{Na}^+$ , wobei  $\text{Li}^+$ , möglicherweise aus Stabilitätsgründen, als der häufigste Kompensator auftritt (WRIGHT et al. 1963, OKADA et al. 1971, RINNEBERG & WEIL 1972, ISOYA et al. 1988, AGEL 1992). Die Indizes l und s beziehen sich auf die Position des Kompensator-Ions nahe der längeren (long) oder kürzeren (short) Ti–O-Bindung des Tetraeders. Nach BAILEY & WEIL (1992) sind die s-Typen bei  $T > 130$  K stabil, während die l-Typen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zerfallen. AGEL (1992) konnte mit experimenteller  $\gamma$ -Bestrahlung die zunächst gebildeten kompensierten Ti-Zentren mit höheren Dosen (bis  $5 \times 10^7$  Gy) wieder in unkompensierte  $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentren überführen, was ihn einen spezifischen, nicht näher untersuchten Diffusionsmechanismus der  $M^+$ -Kationen vermuten ließ.

EPR-Untersuchungen an künstlich bestrahlten Rosenquarzen erlauben zwar die Identifikation von  $\text{Ti}^{3+}$  auf  $\text{Si}^{4+}$ -Gitterposition. Die Ti-Zentren scheinen jedoch bei der Farbgebung natürlicher, unbestrahlter Rosenquarze keine Rolle zu spielen (WRIGHT et al. 1963, SMITH et al. 1978, BAILEY et al. 1992).

#### 4.4.3 Ge-Zentren

Diamagnetische  $[\text{GeO}_4]^0$ -Zentren entstehen durch Substitution des  $\text{Si}^{4+}$  mit  $\text{Ge}^{4+}$  und sind den Ti-Zentren sehr ähnlich.  $\text{Ge}^{4+}$  hat wie  $\text{Ti}^{4+}$  eine stärkere Elektronenaffinität als  $\text{Si}^{4+}$  und bildet daher ebenfalls eine Elektronenfalle. Durch ionisierende Strahlung freigesetzte Elektronen werden eingefangen unter Bildung des paramagnetischen Zentrums  $[\text{GeO}_4]^-$ , welches nur bei tiefen Temperaturen (77 K) stabil ist. Bei Raumtemperatur können die z.B. von Al-Zentren abgegebenen  $M^+$ -Ionen dort unter Bildung ladungskompensierter, stabiler  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$  und  $[\text{GeO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentren gebunden werden (ANDERSON & WEIL 1959, MACKEY 1963, BALITSKIY et al. 1969, WEIL 1971, ANDERSON et al. 1974). Bei den Alkali-kompensierten Ge-Zentren können die Ladungskompensatoren entweder nahe bei den längeren (nominellen) Si-O-Bindungen oder nahe bei den kürzeren (nominellen) Si-O-Bindungen des

GeO<sub>4</sub>-Tetraeders sein (DICKSON et al. 1991). Die Ge-Zentren sind optisch instabil und werden relativ schnell gebleicht.

#### 4.4.4 Fe-Zentren

Mehrere Oxidationsstufen von Eisen sind paramagnetisch. Die Fe<sup>3+</sup> - und Fe<sup>4+</sup>-Ionen sind mit der EPR gut zu beobachten. Der Einbau von Fe<sup>3+</sup> in Quarz führt zu unkompenzierten [FeO<sub>4</sub>]-Zentren (SCALA & HUTTON 1976, MOMBOURQUETTE et al. 1986, 1989, MOMBOURQUETTE & WEIL 1987, ROSSMAN 1994). Wird Si<sup>4+</sup> (Ionenradius 0,42 Å) mit Fe<sup>3+</sup> (Ionenradius 0,64 Å) ersetzt, erleidet das Tetraeder wegen des größeren Fe<sup>3+</sup>-Radius eine orthorhombische Verzerrung (AGEL 1992). Ob das Fe<sup>3+</sup> an einer Si-Position sitzt oder eine pseudotetraedrische Zwischengitterposition einnimmt, ist bislang nicht restlos geklärt worden (HUTTON 1964, LEHMANN & MOORE 1966, MATARRESE et al. 1969, COOK & MATARRESE 1969, LEHMANN 1971a, 1971b, STEGGER & LEHMANN 1989a, 1989b). Ladungskompensierte Fe-Zentren [FeO<sub>4</sub>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup> mit M = Na, Li, H kommen in vielen Varietäten vor (BARRY & MOORE 1964, BARRY et al. 1965, HUTTON & TROUP 1966, LEHMANN 1967, HALLIBURTON et al. 1989, MOMBOURQUETTE et al. 1989, STEGGER & LEHMANN 1989a, 1989b, AGEL 1992, WEIL 1994). Fe-Zentren werden hauptsächlich für die Farbe von Amethyst verantwortlich gemacht. So wurde die mit Bestrahlung erzeugte Bildung von Fe<sup>4+</sup>-Lochzentren assoziiert mit Fe<sup>2+</sup>-Elektronenzentren als Farbursache von Amethyst vorgeschlagen (COHEN & HASSAN 1974, COHEN 1975, 1985, ADEKEYE & COHEN 1986, STEGGER & LEHMANN 1989a). Zwar wurden verschiedene Modelle zur Wechselwirkung der auf verschiedenen Gitterpositionen eingebauten Fe-Ionen vorgestellt, aber der genaue Mechanismus ist noch nicht restlos geklärt. Einen Überblick findet man in ROSSMAN (1994). In der vorliegenden Arbeit konnten Spuren von Fe-Zentren in einigen Quarzproben nachgewiesen werden.

#### 4.4.5 E'-Zentren

Einfache Punktdefekte in Quarz sind eingefangene Elektronen, die sich an Leerstellen von O in aufgebrochenen Si–O–Si Bindungen setzen. Die O-Vakanzen können mit 0, 1, oder 2 Elektronen besetzt werden. Die 1-Elektron-Variante ist paramagnetisch und wird in Quarz als E'<sub>1</sub>-Zentrum bezeichnet. Das Elektron befindet sich hier in einem freien, „dangling“, sp<sup>3</sup>-Hybridorbital eines der beiden Si, die stark asymmetrisch relaxiert sind, d.h. ein Si bewegt sich von der O-Vakanz weg, das andere auf diese zu (GRISCOM 1979, HALLIBURTON

1985). Das  $E'_1$ -Zentrum kann also auch als  $[\text{SiO}_3]^{3-}$  bezeichnet werden (*Abb 4.4-1*). In der Literatur werden auch  $E'$ -Zentren beschrieben, an denen ein H ( $E'_2$ ,  $E'_4$ ) beteiligt ist, wobei sich  $E'_2$  und  $E'_4$  lediglich in ihrem Relaxationsverhalten unterscheiden (RUDRA et al. 1985). Weiterhin finden sich die Zentren  $E'_\alpha$ ,  $E'_\beta$  und  $E'_\gamma$  in amorphen Bereichen von  $\text{SiO}_2$  (WEEKS 1963, WEIL 1984, 1993).

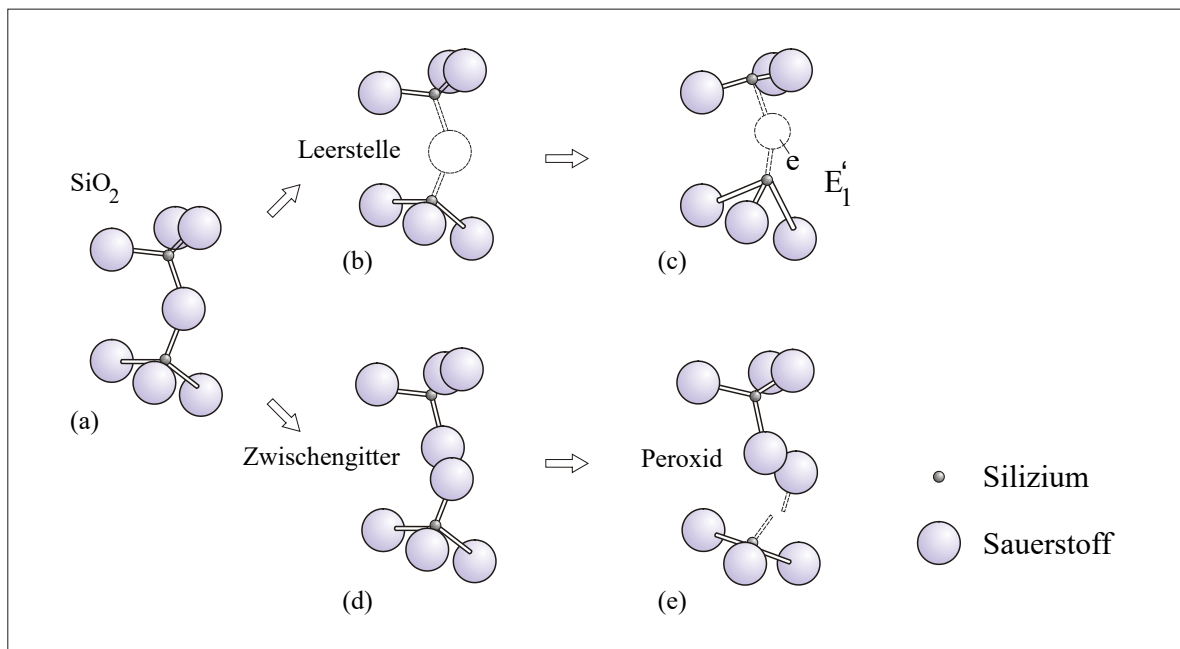
Das  $E'_1$ -Zentrum kann bei Raumtemperatur mit  $\gamma$ -Bestrahlung zwar in amorphem, aber nicht in kristallinem  $\text{SiO}_2$  erzeugt werden. Immerhin ist es möglich, dieses Zentrum mit  $\gamma$ -Bestrahlung auch in kristallisiertem Quarz zu erzeugen, wenn O-Leerstellen oder Versetzungen vorher mit mechanischer Deformation gebildet worden sind. Hauptsächlich entsteht es in natürlichem Quarz durch  $\alpha$ -Bestrahlung (MCMORRIS 1970). Das Zentrum ist wegen seiner hohen Temperaturstabilität (360–380 °C) für die Altersbestimmung besonders geeignet (IKEYA 1993).

Die Signalintensität des  $E'_1$ -Zentrums nimmt nach Tempern der Quarzprobe bei Temperaturen über 200 °C zu, während in gleichem Maße die Signale der Al-Zentren schwächer werden (JANI et al. 1983). Das mittels Temperversuchen bestimmte Intensitätsmaximum wird, nach den meisten Autoren übereinstimmend, bei etwa 300 °C erreicht. Diese charakteristische Temperatur konnte durch eigene Experimente bestätigt werden. Weiterhin wurde beim Zerkleinern von Quarz im Mörser mit zunehmender Mahldauer ein Anstieg des  $E'$ -Signals gefunden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Beobachtungen von ARENDS et al. (1963), BUHAY et. al. (1988) und TOYODA et al. (1993).

### 4.4.6 OHC-Zentren

Werden Si–O–Si-Bindungen aufgebrochen, können O-Atome freigesetzt werden, die an anderer Stelle zu „Peroxy-Bindungen“ ( $\text{Si–O}_2\text{–Si}$ ) führen. An diesen entstehen durch Locheinfang sogenannte OHC -Zentren (oxygen-related-hole-center). Neben dem einfachen Peroxy-Zentrum ( $\text{Si–O}_2^+\text{Si}$ ) existieren weitere Varianten (BERSHOV et al. 1978, BAKER & ROBINSON 1983), z.B. mit dem Einbau von H-Atomen ( $\text{Si–O}^+\text{OH Si}$ ), die als „nicht bindende OHC-Zentren“ (NBOHC) bezeichnet werden (GRISCOM 1990). In kristallinem Quarz konnten mit  $\gamma$ -Bestrahlung keine Peroxy-Zentren erzeugt werden.  $\alpha$ -Rückstoskerne und  $\alpha$ -Strahlen können jedoch solche Zentren in der Natur erzeugen (WEEKS 1956). Die Tatsache,

dass das komplementäre  $E'_1$ -Zentrum ( $E'_1$  und OHC sind ein Frenkel-Paar) ebenfalls nicht durch herkömmliche  $\gamma$ -Dosen erzeugt wird, zeigt, dass das Peroxy-Zentrum nicht durch ionisierende Bestrahlung gebildet wird. Die Intensitätssteigerung des  $E'_1$ -Zentrums durch Bestrahlungen mit sehr hohen  $\gamma$ -Dosen könnte jedoch darauf hinweisen, dass die Peroxy-Zentren an Versetzungen entstehen (IKEYA 1993). *Abb. 4.4-1* zeigt das Bildungsschema von  $E'_1$ - und OHC-Zentren.



*Abb. 4.4-1*: Bildungsschema des  $E'_1$ -Zentrums und des Peroxid-Radikals: (a) normale Bindung in der  $\text{SiO}_2$ -Struktur; (b) Bildung einer Sauerstoffleerstelle; (c)  $E'_1$ -Zentrum; (d)  $\text{O}_2^-$  im Zwischengitter und (e) Peroxid-Zentrum (nach GRISCOM 1990).

### 5 Regionale Geologie des Untersuchungsgebietes

#### 5.1 Einleitung

Die heutigen Alpen sind das morphologische Ergebnis der konvergierenden afrikanischen und eurasischen Platten. Die Hauptphasen der alpidischen Gebirgsbildung begannen im frühen Tertiär. Der Zusammenschub machte sich jedoch erst im Eozän-Oligozän bemerkbar. Er verursachte ein Unterführen der eurasischen unter die afrikanische Platte und somit eine Krustenverdickung in der alpinen Region (TRÜMPY 1980, VALASEK et al. 1991).

Die in den Schweizer Zentralalpen gelegenen *Aar-* und *Gotthardmassive* bilden je zwei gepresste, steil gestellte, zum Teil nach Nordost übergekippte Körper. Das Aarmassiv blieb auf mehr oder minder autochthoner Position, wurde aber kräftig gehoben. Seine Strukturen wurden dabei steil gestellt und am Nordostrand in zahlreiche, sich leicht überfahrende kristalline Lappen zerlegt. Das Gotthardmassiv wurde im Miozän (SCHMID et al. 1996) an das Aarmassiv angeschoben und wich nach oben aus. Dabei wurden seine Gesteinskörper fächerartig aufgestellt, teilweise verschuppt und einer Dislokationsmetamorphose unterworfen. Wie zuerst schon von Milnes (1974) postuliert, werden Gotthard- und Tavetschmassiv mittlerweile als subpenninische Deckenstapel betrachtet (SCHMID et al. 2004). PFIFFNER (2015, S. 208-215) stellt das Gotthardmassiv sogar ins Infrahelvetikum. Sowohl im Gotthard- als auch im Aarmassiv findet man in den Kerngebieten mehrere mehr oder weniger parallel angeordnete, längliche Granitstöcke herzynischen Alters, die in vorherzynische Gneise und Schiefer vorwiegend sedimentären Ursprungs eingelagert sind. Diese Stöcke sind im Aarmassiv zusammenhängend, während sie im Gotthardmassiv als kleinere, zumindest an der Oberfläche zum Teil nicht miteinander verbundene Körper erscheinen. Aar- und Gotthardmassiv sind durch ein schmales mesozoisches, heute wenig metamorphes Sedimentband von einander getrennt. Für das hier besprochene Gebiet ist die etwa 600–700 m mächtige *Urseren-Zone* zwischen Furka- und Oberalppass ein Abschnitt dieses Bands. Am Südwestrand wird das Gotthardmassiv wiederum von einer mesozoischen, im Gegensatz zur Urseren-Zone durchgreifend metamorphen Sedimenthülle, der *Bedretto-Zone*, gegen das von südwestlicher Richtung an das Gotthardmassiv angeschobene *Penninikum* abgegrenzt. Die Gesteine des Massivs selbst, die alle älter als mesozoisch sind, werden allgemein als „*Altkristallin*“ bezeichnet.



## 5.2 Das Gotthardmassiv

Das Gotthardmassiv erstreckt sich in der Länge von Lugnez (Graubünden) über etwa 80 km bis Grenchols (Wallis). Seine größte Breite liegt im Bereich zwischen dem Urserental (Uri) und Airolo (Tessin), also im hier untersuchten Gebiet, und beträgt etwa 12 km. Die wohl erste petrografische Beschreibung des Massivs stammt von v. FRITSCH (1873). Sie ist in den vergangenen 13 Dekaden von vielen Geochemikern, Geologen, Geophysikern, Mineralogen und Petrografen systematisch und gründlich überarbeitet worden. Frühe Felduntersuchungen der von der vorliegenden Dissertation betroffenen Region (*Abb. 5–1*) sind, zum Teil mit etwas unterschiedlichen Gewichtssetzungen von SONDER (1921), FISCHER (1923), EICHENBERGER (1924a, 1924b, 1926) und AMBÜHL (1929) unternommen worden. Eine zusammenfassende Darstellung mit einem ausführlichen Verzeichnis der vor 1977 veröffentlichten Literatur und Karten findet sich in der von LABHART (1977) verfassten Nr. 36 der SAMMLUNG GEOLOGISCHER FÜHRER. Die dort gegebene geologisch-petrografische Beschreibung darf auch heute noch als in den Grundzügen gültig angesehen werden. Wertvolle, ergänzende Erkenntnisse ergaben sich nach 1977 vor allem aus absoluten Altersbestimmungen und Untersuchungen der granitischen Radioaktivität dieser Region. Im Folgenden werden die von der vorliegenden Arbeit betroffenen Granite, Gneise und Schiefer petrografisch kurz beschrieben. Für die von den verschiedenen Autoren gelegentlich etwas unterschiedlich benannten Gesteinstypen sind hierbei die von LABHART (1977) verwendeten Namen und Schreibweisen übernommen worden.

Geologie und Petrografie des Gotthardmassivs (*Abb. 5–1*) sind komplex. Die von Paragneisen und -Schiefern gebildete, polymetamorphe Hauptmasse des Altkristallins ist weitgehend sedimentären Ursprungs und mindestens paläozoischen (vorherzynischen) Alters, zum Teil möglicherweise älter. Sie bestand ursprünglich vorwiegend aus Sandsteinen, Mergeln und Kalksteinen, die gelegentlich von basischen Intrusionen durchsetzt worden sind. In den zentralen Partien des Massivs finden sich größere, mehr oder weniger konkordant eingegliederte Körper von Gneisen granitischer Zusammensetzung (Orthogneisen) ebenfalls vorherzynischen Alters mit oft unscharfen Grenzen zu den älteren Paragneisen.

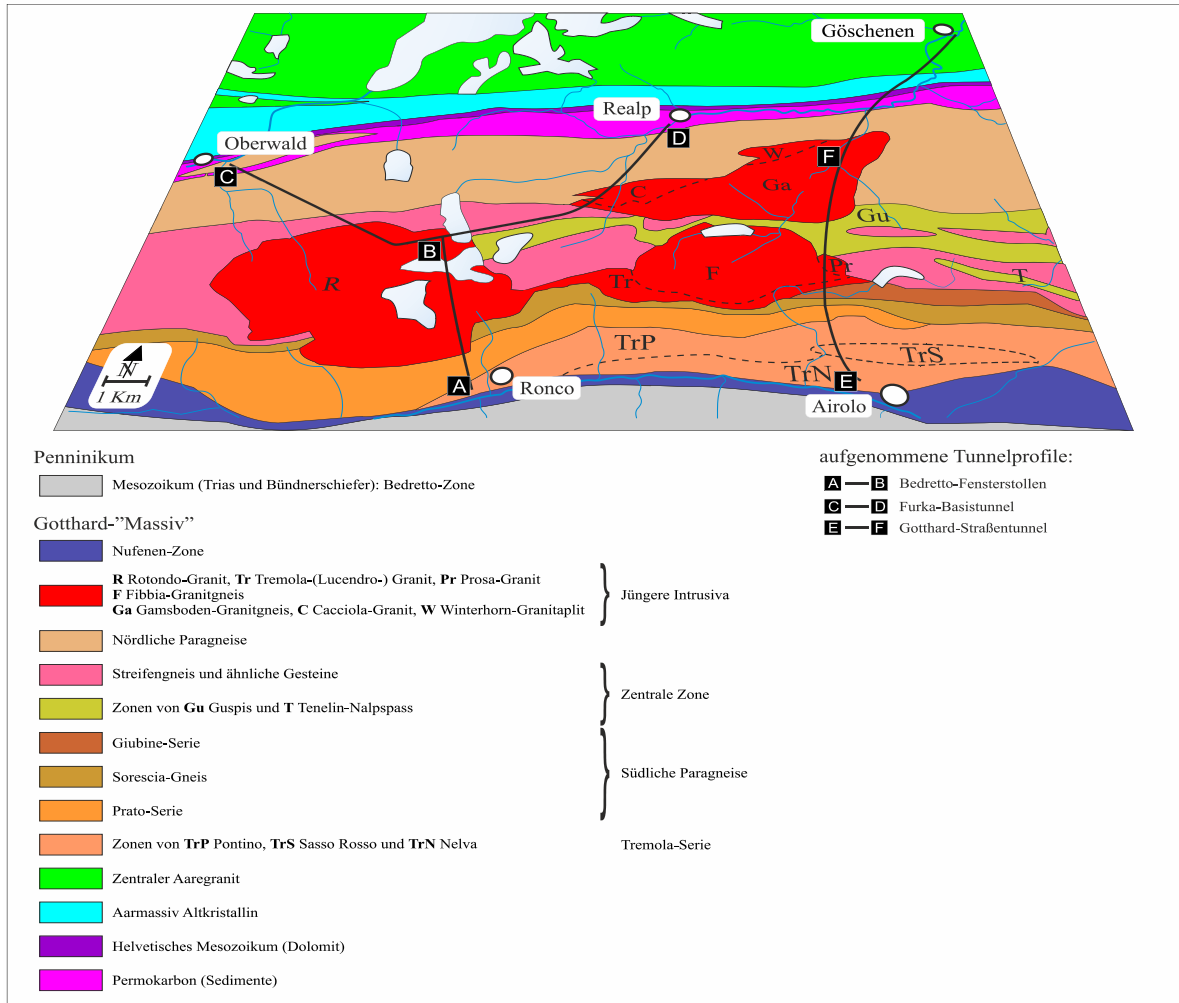


Abb. 5–1: Geologische Übersicht des südwestlichen Gotthardmassivs (Schweizer Zentralalpen). Die dunklen Linien markieren die untersuchten drei Profile. Der Furka-Basistunnel von Oberwald nach Realp zeigt eine nach Süden gebogene Linie mit dem etwa von der Tunnelmitte nach Südosten laufenden Bedretto-Fensterstollen. Der Gotthard-Straßentunnel von Göschenen nach Airolo verläuft annähernd Nord-Süd. Die herzynischen Intrusiva (dunkelrot) liegen eingebettet in „gotthardmassivischem Altkristallin“ (Kartenskizze nach LABHART 1977).

Später d.h. am Ende der herzynischen Orogenese setzte eine starke magmatische Tätigkeit ein, die dazu führte, dass granitische Magmen in mindestens zwei Phasen in das Massiv eindringen und das Nebengestein in schmalen Randzonen teilweise leicht kontaktmetamorph veränderten. In den hier untersuchten drei Profilen sind die Kontakte dieser spätherzynischen Granitstöcke jedoch scharf, nahezu ohne nachweisbare Kontaktmetamorphose. Von den Profilen angeschnitten wurden *Rotondo-Granit*, *Cacciola-Granit*, *Fibbia-Gneis*, *Gamsboden-Gneis*, und ein etwa 100 m breites Band des *Prosa-Tremola-Granits*, der, wie auch der Cacciola-Granit, als Ausläufer des Rotondo-Granits angesehen wird. HEIM (1921, Seite 198) und SONDER (1921) vermuteten richtig, dass die Intrusion dieser Granit- und Gneisgruppe im Zusammenhang mit der herzynischen Gebirgsbildung erfolgt sein könnte. Aufgrund von Feldbeobachtungen schrieb SONDER (1921) dem Rotondo-Granit und seinen

Ausläufern eine etwas jüngere Platznahme zu als jener von Fibbia- und Gamsboden-Gneis. Diese Annahmen wurden von den später bestimmten Zirkonaltern bestätigt (OBERLI et al. 1981, SERGEEV & STEIGER 1993; SERGEEV et al. 1995). Die Unterschiede in der Vergneisung erklärte SONDER als Folge von Stressphasen zwischen den Intrusionen im Zusammenhang mit Dislokationsvorgängen im Rahmen der herzynischen Gebirgsbildung (siehe auch HEIM 1921, 189-204).

Das untersuchte Gebiet wird der alpidisch verursachten Grünschieferfazies (450 °C, 3 kbar) zugeschrieben, die am Südwestrand an der Grenze zum Penninikum möglicherweise 500 °C und 4 kbar erreicht haben könnte (FREI et al. 1980). Es liegt südlich der Mikroklin/Sanidin-Isograde (BERNOTAT & BAMBAUER 1980) und nördlich der Staurolith-Isograde (NIGGLI 1970), siehe *Abb. 8–20*.

Die alpidische Metamorphose macht sich auch in den Rb-Sr-Altern der Biotite von  $(10,5 \pm 3) \times 10^6$  bis  $(15,3 \pm 3,4) \times 10^6$  Jahren bemerkbar (JÄGER et al. 1967, JÄGER 1962). Eine detaillierte Übersicht über die alpidische Metamorphose und deren zeitliche und räumliche Entwicklung finden sich in FREY et al (1999) und HANDY & OBERHÄNSLI (2004) sowie den darin enthaltenen Referenzen.

### 5.2.1 Oberkarbonische Granitstöcke

Die vier im untersuchten Gebiet vorkommenden, hier in alphabetischer Reihenfolge beschriebenen Granitstöcke besitzen einen sehr ähnlichen Mineralbestand, der in *Tabelle 5.2–1* zusammengestellt ist. Bis heute fehlt eine übergreifende, vergleichende Mineral- und Gefügebeschreibung der vier Stöcke. Immerhin sind die einzelnen, zum Teil recht detaillierten Darstellungen der verschiedenen Autoren miteinander durchaus vergleichbar. Die hier zusammengefassten Angaben beziehen sich auf die Feldaufnahmen und Dünnschliffbeschreibungen von HOFMÄNNER (1964), HAFNER (1958) und GRÜNENFELDER & HAFNER (1962). Alle hier betrachteten Gesteine sind in unterschiedlichem Maß alpidisch rekristallisiert und zeigen die u.A. in VOLL (1976) und BAMBAUER et al. (2009) beschriebenen Rekristallisationsphänomene.

Tab. 5.2–1: Mineralbestand der oberkarbonischen Granitstöcke

Granitstöcke	Mineralbestand (in %)
Cacciola-Granit	Quarz (25–40), Plagioklas (25–35), Na-Kaliumfeldspat (25–35), Biotit (0,5–6), Serizit-Muskowit (1–3), Übrige (≈ 3)
Fibbia-Gneis	Quarz (20–30), Kalifeldspat (25–40), Albit (20–30), Biotit (≈ 10), Serizit (5–10), Übrige (< 1)
Gamsboden-Gneis	Quarz (30–50), Plagioklas (19–36), Na-Kaliumfeldspat (14–31), Glimmer (5–17), Übrige (≈ 3)
Rotondo-Granit	Quarz (25–35), Kalifeldspat (20–40), Albit (20–35), Biotit <sup>1)</sup> (5–10), Serizit (selten), Übrige (< 1).

<sup>1)</sup> grünlicher Pleochroismus

Übrige = Epidot, Zoisit, Granat, Apatit, Zirkon, Erz

### 5.2.1.1 Cacciola-Granit (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1)

#### 2 Proben aus dem Furka-Basistunnel

Der kleine Granitkörper (HOFMÄNNER 1964), der an der Oberfläche ein Gebiet von etwa einem Quadratkilometer einnimmt, ist nach Mineralbestand, Struktur und praktisch fehlender Textur dem Rotondo-Granit sehr ähnlich und möglicherweise ein Ausläufer von diesem, obwohl an der Oberfläche keine Verbindung besteht. Seine Kontakte zum Nebengestein sind scharf und mit jenen des Rotondo-Granits vergleichbar.

### 5.2.1.2 Fibbia-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)

#### 2 Proben aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels

Der granitische Gneis (HAFNER 1958) bedeckt an der Oberfläche ein Gebiet von etwa 10 km<sup>2</sup>. Fibbia- und Gamsboden-Gneis führen fast überall 2–4 cm große Mikroklin-Einsprenglinge, die im Cacciola- und Rotondo-Granit (einschließlich Lucendro-Prosa-Tremola-Granit) bis heute nicht gefunden worden sind. Beide Gneise zeigen stets eine deutliche Paralleltexur, die in den beiden Graniten weitestgehend fehlt. Die Texturflächen insbesondere des Fibbia-Gneises weisen eine ausgeprägte Gefügelineation (Striung, HAFNER

1958 Seite 260, KVALE 1957, 1966, WENK 1955 Seite 311) vermutlich alpidischen Alters auf, die von Auge vor allem an den ausgerichteten Biotit- und Serizitkristalloblasten erkennbar ist. Die Kontakte des Fibbia-Gneises zum Nebengestein sind oft weniger scharf als jene der beiden Granite. Sie sind mit den von HOFMÄNNER (1964) für den Gamsboden-Gneis beschriebenen Kontakten vergleichbar.

### **5.2.1.3 Gamsboden-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)**

*5 Proben aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Der von HOFMÄNNER (1964) ausführlich bearbeitete mittel- bis grobkörnige Granitgneis mit den typischen, nie fehlenden 2–3 cm großen Mikroklin-Einsprenglingen umfasst an der Oberfläche ein Gebiet von etwa 12 km<sup>2</sup>. Fibbia- und Gamsboden-Gneis sind sich in vielem ähnlich und könnten in geringer Tiefe durchaus miteinander verbunden sein. Die im Fibbia-Gneis beobachtete Gefügelineation wird von HOFMÄNNER (1964) für den Gamsboden-Gneis nicht vermerkt. Die Kontakte des Gamsboden-Gneises zu den Nebengesteinen sind nicht immer scharf. Am Kontakt kann gelegentlich eine Aufblätterung des Paragneises und Schollenbildung beobachtet werden, wobei die Texturen von Granitgneis, Paragneis und Schollen stets konkordant sind.

### **5.2.1.4 Rotondo-Granit (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1, 6.2–2, 6.2–3)**

*9 Proben aus dem Furka-Basistunnel, 19 Proben aus dem Bedretto-Fensterstollen,  
1 Probe aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Der Granit (HAFNER 1958, GRÜNENFELDER & HAFNER 1962) nimmt an der Oberfläche ein Gebiet von etwa 25 km<sup>2</sup> ein. Zu ihm gehören als nordöstlicher Ausläufer wahrscheinlich auch der Lucendro-Tremola-Granit und der von diesem an der Oberfläche durch ein etwa 1 km breites Stück Fibbia-Gneis getrennte Prosa-Granit als nordöstlichstes Ende (nordöstlich des St. Gotthardpasses). Im Vergleich zu Gamsboden- und Fibbia-Gneis ist er gleichkörniger und massiger. Die typisch porphyrische Struktur und Paralleltexur der beiden Gneise, sowie die im Fibbia-Gneis besonders ausgeprägte alpidische Lineation fehlen. Gneistextur und Gefügelinear brechen am Granitkontakt abrupt ab.

Das Gotthardmassiv liegt innerhalb der alpidischen Chloritoid-Zone (NIGGLI & NIGGLI 1965, FREY & FERREIRO-MÄHLMANN 1999). Der Rotondo-Granit hat jedoch, abgesehen von alpidischer Phengit-Kristallisation auf Scherflächen, seinen voralpidischen Mineralbestand und die magmatischen Strukturen weitgehend beibehalten. Ursprung und Geschichte des Granitgefüges werden kontrovers diskutiert. KVALE (1957, 1966) kam aufgrund umfassender Gefügeuntersuchungen zum Schluss, dass das Granitgefüge im Vergleich zu jenem der Nebengesteine, insbesondere der Fibbia- und Gamsboden-Gneise einer unverändert magmatischen Kristallisation entspreche und der Granit somit postalpidischen (tertiären) Alters sein müsse. GRÜNENFELDER & HAFNER (1962, siehe auch HAFNER, 1958; JÄGER & NIGGLI, 1964) interpretierten das Gefüge als dominant granitisch, mit geringen aber deutlichen Um- und Neukristallisationen alpidischen Alters. STECK (1976) hingegen ging davon aus, dass sämtliches Gefüge alpidisch um- oder neukristallisiert sei. Ob die beobachtbaren Foliationen im Rotondo-Granit, wie z.B. die Einregelung von Körnern und die Streckung von Quarzen (Flattening) spätvaristisch oder alpidisch sind, ist bis heute noch nicht endgültig geklärt (GUERROT & STEIGER 1991, LABHART 2005). LÜTZENKIRCHEN et al. (2011) sieht in der varistischen Deformation die Ursache für die vorhandene schwach ausgeprägte Gefügeregelung, während sich die alpidische Deformation im Wesentlichen in diskreten Scherzonen entwickelte.

An der Oberfläche oberhalb der in dieser Dissertation gewählten Profile, also im Bereich des Chüebodenhorns, Pizzo Rotondo und Gerenhorns ist der Granit weitgehend massig. Gelegentlich findet man schöne, mit nadeligem Rauchquarz gefüllte Klüfte. Im westlichen und nordwestlichen Bereich, z.B. im Gerental (Wallis), ist er tektonisch deutlich stärker beansprucht, und man kann an einigen Stellen Schieferung und Bruchzonen beobachten. Es wird auch von Störzonen berichtet (LÜTZENKIRCHEN 2002).

Während der Rotondo-Granit an der Oberfläche eine ovale Form mit einem Verhältnis Breite/Länge von etwa 1 zu 2 besitzt, ist der Lucendro-Tremola-Granit ein schmales, langgezogenes, über größere Strecken fast gangförmiges Anhängsel. Mineralbestand und Gefüge der Rotondo-Randbereiche und des Lucendro-Tremola-Granits, sowie das Kontaktbild zum Nebengestein sind kaum zu unterscheiden. Nach RYBACH et al. (1962) sind die CaO-, K<sub>2</sub>O- und Na<sub>2</sub>O-Werte etwa gleich. Interessanterweise zeigen die  $\gamma$ -Aktivitäten eine deutliche Abweichung: Die Aktivität des Lucendro-Tremola-Granits entspricht jener des

Rotondo-Kerngebiets und nicht der Randbereiche. Für den Prosa-Granit fehlen entsprechende Messungen. Die U/Pb-Daten von Rotondo- und Tremola-Granit (SERGEEV et al. 1995) ergaben nicht unterscheidbare Kristallisationsalter von  $(294,3 \pm 1,1) \times 10^6$  Jahren (Oberkarbon<sup>1</sup>). JÄGER (1979) ermittelte für die Granitbildung aufgrund von Rb/Sr-Gesamtgesteinsanalysen ein scheinbar jüngeres Alter von  $(269 \pm 11) \times 10^6$  Jahren, wies jedoch auf mögliche interkristalline Austauschvorgänge von Rb und Sr als Folge erhöhter Temperaturen während der nachfolgenden alpidischen Gesteinsmetamorphose hin, die das Isotopenverhältnis beeinflusst haben könnten.

#### 5.2.1.5 Mikroskopisches Bild im Dünnschliff

Obwohl die Dünnschliffbeschreibungen von verschiedenen Autoren stammen, die unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt haben, erlauben sie dennoch sich deckende Erkenntnisse sowohl von Gemeinsamkeiten als auch von Unterschieden in den Gefügestrukturen der vier Granitstöcke.

##### 5.2.1.5.1 Quarz

In den vier Graniten bzw. Granitgneisen werden drei verschiedene Erscheinungsformen beschrieben, die im Dünnschliff zum Teil gleichzeitig auftreten. Dies trifft insbesondere für die Cacciola-, Gamsboden- und Rotondo-Gesteine zu. Im Fibbia-Gneis sind die Unterschiede weniger deutlich.

##### *(1) Größere, vermutlich primäre, eventuell nicht umkristallisierte Formen*

Im Rotondo- und ähnlich im Cacciola-Granit erscheinen eher selten 1–4 mm große, mehr oder weniger isometrische, im Schnitt durch gerade Linien begrenzte, undulös auslöschende, wohl weitgehend idiomorphe Kristallaggregate, die wahrscheinlich magmatische Primärkörner darstellen. Sie zeigen meist deutliche Zeichen der Rekristallisation, wie z.B. Subkornbildung (oft parkettiert oder länglich) und oft auch intensive Kataklyse (*siehe z.B. Abb. 12–13, Abb. 12–19 und Abb. 12–22 im Anhang*). Nach HOFMÄNNER (1964) sind sie im

---

<sup>1</sup> Laut internationaler Chronostratigraphischer Tabelle (v2017/02) jetzt frühes Perm

Cacciola-Granit *entweder* zerbrochen *oder* stark undulös auslöschend. Im Fibbia- und Gamsboden-Gneis scheint diese Quarzform zu fehlen.

### *(2) Kleinere, rundliche bis unregelmäßige Kristalle*

Es handelt sich meist um verzahnte Formen mit Durchmessern von 0,2–2 mm, die selten undulös auslöschen. Dieser häufige Typ ist zum Teil relativ gleichmäßig über das Gesteinsvolumen gestreut und mit anderen Mineralen vermischt, zum Teil in Nestern angehäuft. Er wird im Cacciola-Granit als rundlich, gelegentlich gelappt und verzahnt, im Rotondo-Granit als isometrisch, teilweise im Schnitt von geraden Linien begrenzt, teilweise als in ineinander verzahnt beschrieben (z.B. *Abb. 12–31* u. *12–32 im Anhang*). Die Nester können 1–10 mm groß sein und keine anderen Minerale enthalten. Sie könnten alte, große, durch Kataklyse zertrümmerte oder intensiv deformierte Kristalle darstellen, die später rekristallisiert sind. Im Fibbia- und Gamsboden-Gneis sind die Formen deutlich kristalloblastisch, die Nester parallel zur Gneistextur gelängt oder es haben sich parallel zur Gneistextur Lagen gebildet, die nur aus Quarzkristallen bestehen. Dieser Typ ist insbesondere im Fibbia-Gneis oft als „Sandquarz“ bezeichnet worden.

### *(3) Feinkörnige Kristalle*

Der Typ erscheint in 0,1–0,5 mm großen rundlichen, wenig gelappten, nicht selten (*a*) vermengt mit anderen Mineralen, insbesondere Feldspäten ähnlicher Gestalt und Größe, (*b*) als „Mörtelkränze“ an den Rändern großer Mikrokline z.B. des Gamsboden-Gneises und (*c*) in ausgeheilten Mineral- und Gesteinsrissen (z.B. *Abb. 12–28* u. *12–29 im Anhang*). Im Gamsboden-Gneis wird dieser Typ als nicht selten undulös auslöschend, im Rotondo-Granit als nicht undulös auslöschend beschrieben. Der Anteil an der gesamten Quarzmenge des Gesteins ist klein. Diese Form ist wahrscheinlich eine jüngere Neukristallisation, eventuell die jüngste Quarzgeneration im Gestein.

#### **5.2.1.5.2 Feldspäte**

Die Feldspäte erscheinen im Dünnschliffbereich wie Quarz in verschiedenen Formen, die vermutlich unterschiedliche Bildungsalter besitzen und möglicherweise zu verschiedenen Zeiten im Zusammenhang mit verschiedenen Prozessen kristallisiert oder umkristallisiert



sind. Im *Gamsboden-Gneis* werden mindestens zwei Generationen angenommen: (1) bis zu 2 cm große Mikroklin-Einsprenglinge und kleinere, hypidiomorphe Plagioklaskristalle mit sehr unterschiedlichen Größen; diese Generation ist vermutlich alt. (2) kleine, rundliche, xenomorphe Formen als Gemengteile in der Grundmasse, meist als Zwickelfüllungen zwischen größeren Quarzkristallen; diese Generation wird als jünger angenommen. Im *Fibbia-Gneis* sind verschiedene Generationen von Feldspäten weniger deutlich zu erkennen als in *Gamsboden-Gneis* und *Rotondo-Granit*.

Im *Rotondo-Granit* wurde das Vorkommen von drei verschiedenen Erscheinungsformen beschrieben: (1) 1–5 mm große, oft idiomorphe Kristalle mit vermutlich primär granitischen, später nicht wesentlich veränderten Formen (z.B. *Abb. 12–20 im Anhang*), (2) 0,1–0,5 mm große, z.T. isometrisch gerundete bis xenomorphe Formen, oft gemischt mit Quarz ähnlicher Gestalt, (3) etwa 0,1 mm große isometrisch gerundete, xenomorphe Formen, die „Mörtelkränze“ um größere Kristalle bilden und Risse in diesen ausfüllen (z.B. *Abb. 12–40 u. 12–41 im Anhang*). Bei (2) könnte es sich um Feldspat (und Quarz) in ursprünglich granitischem Grundmassengefüge handeln, wenn auch spätere Umkristallisationen der einzelnen Individuen, zumindest teilweise, nicht ausgeschlossen werden können. Formen der Art (3) sind junge Kristallisationen, die nur einen sehr geringen Anteil am Gefügevolumen haben.

#### (1) Mikroklin

Die bis zu 2 cm großen Mikroklin-Einsprenglinge von *Fibbia-* und *Gamsboden-Gneis* sowie die 1–5 mm großen mehr oder weniger idiomorphen Mikrokline in *Cacciola-* und *Rotondo-Granit* (z.B. *Abb. 12–16 im Anhang*) sind nach Albit- und Periklingesetz einigermaßen scharf gitterartig verzwillingt und deutlich perthitisch entmischt (entmischter Albitanteil (10–30 %)). Im *Fibbia-Gneis* sind die großen Kristalle nach dem Gefügelinear ausgerichtet, offensichtlich neu kristallisierte Porphyroblasten, die oft eingeschlossene Linsen mit einem vermutlich durch Zertrümmerung entstandenen, möglicherweise älteren Mineralgefüge enthalten. Zudem ist nicht selten eine nachträgliche Umsetzung zu reinem Albit festzustellen (Bildung von „Schachbrettalbit“). Auf das Vorkommen von schachbrettartig verzwilligtem Albit ist nur im *Fibbia-Gneis* hingewiesen worden. Im *Gamsboden-Gneis* sind die großen Mikrokline im Gegensatz zum *Fibbia-Gneis* oft nicht parallel zur Gneistextur ausgerichtet. HOFMÄNNER (1964) deutete die von Auge nahezu idiomorph erscheinenden großen Mikrokline als alte Kristalle eines ursprünglichen Granits, also nicht als junge, alpidische Kris-

talloblasten, wie dies für die großen Mikroklina des Fibbia-Gneises angenommen wird. Einen umfassenden Vergleich der Feldspäte von Fibbia- und Gamsboden-Gneis gibt es bis heute nicht. Immerhin scheint es möglich, dass die alpidische Dislokationsmetamorphose in der Region des südwestlicher gelegenen Fibbia-Gneises durchgreifender war, so dass sich im Fibbia-Gneis eventuell aus alten, granitischen Einsprenglingen alpidische Kristalloblasten gebildet haben, während dies im nordöstlicher gelegenen Gamsboden-Gneis offenbar nicht geschah. In den Gefügen der Granitstöcke gibt es eine zweite, xenomorphe, vermutlich neu gebildete Generation von Mikroklin, die mikroskopisch weder erkennbar verzwillingt noch entmischt ist. Im Gamsboden-Gneis wird sie als Füllung zwischen Quarzkristallen in der Grundmasse vorkommend beschrieben.

Die Kristallstrukturen von Mikroklin repräsentieren in allen vier Stöcken durchwegs stationäre Zustände, die keinem Gleichgewicht entsprechen. Die Kristallgitter sind nie maximal triklin, sondern variieren im intermediären Bereich, in einigen Fällen mit scheinbar nahezu monokliner Symmetrie. Die gefundenen Al/Si-Verteilungen über die Gitterplätze sind variabel, auch über Bereiche in einzelnen Kristallen. In diesem Zusammenhang wird auf die wertvollen Messungen von LOIDA (1979) mit Röntgenstrahlung nicht nur an Pulvern, sondern auch an orientierten Teilen innerhalb größerer Kristalle hingewiesen, die viele Proben aus Rotondo-Granit und Gamsboden-Gneis betreffen und somit unmittelbare Vergleichsmöglichkeiten bieten.

### (2) Plagioklas

Der Anorthitgehalt des Plagioklases schwankt in den Granitstöcken zwischen 0 und 6 % und liegt oft bei etwa 2 %. Wie bei Quarz und Mikroklin gibt es auch beim Plagioklas verschiedene Gefügeformen: In *Fibbia-* und *Gamsboden-Gneis* wurden insbesondere zwei Generationen hervorgehoben: (1) durch Kataklyse verbogene und zerlegte, ursprünglich scheinbar idiomorphe Reliktkristalle, die teilweise stark in Zoisit und Serizit zersetzt sind, und (2) neu gebildete Formen von ähnlicher Größe wie Quarz, die nachträglich wieder etwas beansprucht und leicht serizitisiert worden sind. Im *Fibbia-Gneis* wurde ein als neu gebildeter, anorthitfreier „Schachbrett“-Albit in Form von xenomorphen, an den Rändern stark gegliederten Porphyroblasten (Letztbildungen) beobachtet, in denen sich die Gesteinstextur in parallel ausgerichteten Quarz- und Glimmereinschlüssen abzeichnet. Für den *Rotondo-Granit* sind die im ersten Abschnitt des Unterkapitels 5.2.1.5.2 beschriebenen Feldspatformen besonders charakteristisch, wobei Typ (1) idiomorphe, im Dünnschliff meist von

geraden Linien begrenzte Formen umfasst, die wahrscheinlich granitischen, nicht kristalloblastischen Ursprungs sind (z.B. *Abb. 12–16 im Anhang*). Die Zersetzung dieses Typs zu Zoisit und Serizit ist im Durchschnitt wohl merklich geringer als in den beiden Gneisen, was auf einen geringeren Einfluss der retrograden Metamorphose im Granit hinweist (WIMMENAUER 1985).

#### 5.2.1.5.3 Glimmer

*Biotit* und *Serizit* bilden in den beiden *Graniten* kleine, oft xenomorphe, in Nestern ohne Regelung angesammelte Formen (Größe 0,2–0,5 mm). *Biotit* ist gelegentlich teilweise chloritisiert und oft mit Epidot vergesellschaftet. Im Cacciola-Granit scheint die Zersetzung zu Chlorit geringer zu sein als im Rotondo-Granit. In den beiden *Granitgneisen* können zwei Generationen von *Biotit* unterschieden werden: (1) einzelne, nie in Nestern angesammelte Kristalle mit Rutilauscheidungen unter Bildung von Sagenitgeweben (insbesondere für den Gamsboden-Gneis beschrieben), die dem Altbestand des Granitgneises zugeordnet werden, und (2) eher selten teilweise in Chlorit umgewandelte Formen ohne Sagenitgewebe (im Fibbia-Gneis Größe 0,1–1 mm), die teils parallel zur Gneistextur ausgerichtet, teils in Nestern und Linsen angesammelt sind. (2) ist häufiger als (1). Es wird angenommen, dass die Bildung von (2) zu einer jüngeren, wahrscheinlich alpidischen Zeit erfolgte. In den beiden Gneisen findet man im Gegensatz zu den beiden Graniten relativ häufig die Bildung von größeren Muskovitkristallen (im Fibbia-Gneis Größe bis zu 2 mm).

#### 5.2.1.5.4 Granat

Das Mineral ist in allen vier Stöcken fast an jeder Stelle in kleinen Mengen nachgewiesen (*Tabelle 5.2.1*). Eine systematische Untersuchung von Granat im Rotondo-Granit und im Gamsboden-Gneis ist von LOIDA (1979) ausgeführt worden. Granatformen im *Rotondo-Granit* zeigen nicht idiomorphe, korrodierte Kerne mit atollartig ausgebildeten idiomorphen Säumen. Beide Granatteile, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich unterscheiden, sind oft durch ein feines Gefüge von Glimmer, Epidot und Chlorit voneinander getrennt. Granat im *Gamsboden-Gneis* kommt zwar sowohl in idiomorphen, als auch in teilweise resorbierten Formen vor, weist aber nicht die charakteristischen Kern-Randstrukturen des Granats im Rotondo-Granit auf. Es darf angenommen werden, dass die von LOIDA

(1979) gewonnenen Ergebnisse entsprechend auf Cacciola-Granit und Fibbia-Gneis übertragen werden dürfen.

### 5.2.2 Cavanna-Serie

Die Gneise und Schiefer der Cavanna-Serie gehören zum vorherzynischen Altkristallin im südlichen Mantelteil des zentralen Gotthardmassivs und erstrecken sich vom Nufenenpass (Grenze Tessin – Wallis) bis zum St. Gotthardpass (Grenze Tessin – Uri). Teile der Serie setzen sich südwestlich des Nufenenpasses und nordöstlich des St. Gotthardpasses fort. Der mehr oder weniger senkrecht gelagerte, maximal etwa 3 km mächtige Gesteinskörper besteht aus Hüenerstock-Gneis, Sorescia-Gneis und Prato-Serie (von Nordwest nach Südost), die einigermaßen konkordante Kontakte zueinander aufweisen. Alle drei Einheiten werden von unseren Profilen angeschnitten.

Die Gneise und Schiefer sind heterogenen Ursprungs. Für die ursprüngliche, magmatische Kristallisation des aufgrund seines granitischen Mineralbestands als Orthogneis interpretierten Hüenerstock-Gneises wurde von SERGEEV & STEIGER (1993) ein Intrusionsalter von  $439 \times 10^6$  Jahren (Silur) bestimmt. Dieses Alter fällt in den Anfang der kaledonischen Hauptvorgänge (Faltung, Metamorphose und Magmatismus) im oberen Silur.

Nach den Ergebnissen von NUNES & STEIGER (1974) ist die Substanz von Sorescia-Gneis und Prato-Serie zum größeren Teil sedimentär, und die untersuchten Zirkone sind um die  $1,4 \times 10^9$  Jahre alt, zum Teil möglicherweise noch älter, und somit präkambrischen Alters. Die U-Th-Pb-Isotopenverhältnisse der Zirkone in den Paragneisen wurden sowohl während der herzynischen als auch kaledonischen Gebirgsbildung verändert und weisen hiermit auf entsprechende Metamorphosen von Sedimenten vorkaledonischen Alters hin. In der Prato-Serie könnte der herzynische Einfluss größer gewesen sein als der kaledonische.

Rb/Sr-Daten vom Gesamtgestein in der Cavanna-Serie sind nach NUNES & STEIGER (1974) schwierig zu interpretieren, denn sie scheinen nicht unerheblich von der herzynischen Gesteinsmetamorphose beeinflusst worden zu sein, und nochmals durch die alpidischen Vorgänge.

Die nun folgende knappe petrografische Beschreibung dieser Körper (in alphabetischer Reihenfolge) bezieht sich auf die Feldarbeiten und Dünnschliffbeschreibungen von HAFNER (1958), HOFMÄNNER (1964), OBERHOLZER (1954, 1955) und STEIGER (1962).

### 5.2.2.1 Hüenerstock-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–1)

*10 Proben aus dem Furka-Basistunnel*

Der Hüenerstock-Gneis<sup>2</sup> kann zu den im Gotthardmassiv weit verbreiteten Streifengneisen (Orthogneisen) gezählt werden. Es handelt es sich um ein zum Teil grob- bis feinlagiges, zum Teil grobflaseriges bis schlieriges, Gestein, das in Struktur und Textur örtlich sehr variieren kann; über die Distanz wirkt er im Groben dennoch als homogener Körper. Der Gneis besteht aus 15–35 % Quarz, 5–30 % Mikroklin, 15–50 % Albit (Anorthitgehalt 2–10 %), 2–10 % Biotit, 15–25 % Serizit und Muskovit, sowie etwas Epidot, Zoisit, Apatit, Erze und Zirkon. Granat und Karbonate scheinen zu fehlen.

### 5.2.2.2 Prato-Serie (Tab. 6–1, Abb. 6.2–2, 6.2–3)

*6 Proben aus dem Bedretto-Fensterstollen,*

*1 Probe aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Dieser Körper besteht aus einer vielfältigen Wechsellagerung von Gneisen aplitischer Zusammensetzung, Glimmergneisen, Quarziten, Biotitschiefern, Hornblendegneisen, Amphiboliten und meist konkordant, gelegentlich leicht diskordant eingelagerten Pegmatiten, die mit den spätherzynischen Granitintrusionen in keinem Zusammenhang stehen. Die heute hoch metamorphe Hauptsubstanz dürfte sedimentären Ursprungs sein. Die in den Profilen

---

<sup>2</sup> **Hüenerstock-Gneis** (*historisch*): FISCHER (1923, geologische Kartenskizze) fasste den später (HAFNER 1958) den vorherzynischen Gneisen (Streifengneisen) der Cavanna-Serie zugeordneten Gesteinskomplex des Hüenerstocks mit dem spätherzynischen Fibbia-Gneis als Einheit zusammen.

gesammelten Proben stammen aus vier Glimmergneisen, einem Biotitschiefer, einem Hornblendeschiefer und einer Pegmatitlinse.

### 5.2.2.3 Sorescia-Gneis (Tab. 6–1, Abb. 6.2–3)

*1 Probe aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Dieser stets feinlagige Paragneis mit deutlicher Paralleltexur und alpidischer Lineation erstreckt sich vom Gebiet des Lukmanierpasses (Graubünden) mit einer Mächtigkeit von 100–800 m über mehr als 50 km bis ins Goms (Oberwallis). Der Soresciagneis wird oft mit Blick auf Mineralbestand, Textur, symmetrische Stellung als Massiv-Südostmantel mit der nördlichen Paragneis-Zone (Massiv-Nordwestmantel) verglichen, und ein Teil seiner Substanz könnte auch ein vergleichbares Alter aufweisen. Charakteristisch für das im Allgemeinen recht eintönige Gestein sind die meist etwa 2 cm großen, gelegentlich auch größeren, in der Regel polykristallinen, hauptsächlich aus Feldspat und Quarz gebildeten Augen. Der Gneis besteht aus 45 % (Streuung 35–50 %) Quarz, 20 % (Streuung 10–40 %) Albit, 15 % (Streuung 5–25 %) Biotit, 15 % (Streuung 0–25 %) Muskovit, sowie gelegentlich bis zu 10 % Mikroklin, 0–5 % Granat, ferner Chlorit, Epidot, Karbonat. Die Augen enthalten etwa 30–40 % Quarz, 45 % Albit (gelegentlich auch mehr, oft Schachbrettalbit), bis zu 10 % Mikroklin und bis zu 5 % Biotit (einschließlich Serizit).

### 5.2.2.4 Mikroskopisches Bild im Dünnschliff

#### 5.2.2.4.1 Quarz

Es werden hauptsächlich zwei verschiedene Erscheinungsformen beschrieben:

*(1) Einschlussfreie, in der Texturfläche gestreckte, in Zeilen angeordnete kristalloblastische Neubildungen (Größen 0,2–0,5 mm) mit eckigen oder gerundeten Formen, die vielfach undulös auslöschen.*

(2) *Kleine rundliche Formen (Durchmesser < 0,1 mm), die gemischt mit Feldspat gleicher Größe mosaikartige Strukturen bilden.* Bei der zweiten Art, die insbesondere in den Augen des Sorescia-Gneises typisch ist, wird angenommen, dass es sich um kataklastische Trümmer älterer, großer Kristalle handeln könnte, die anschließend zumindest teilweise zu den heutigen Formen neu kristallisiert sind.

#### 5.2.2.4.2 Feldspäte

##### (1) *Mikroclin*

Das Mineral erscheint einerseits in Form von Porphyroblasten in Größen bis zu 7 cm (typisch 1–2 mm), die parallel zur Texturfläche gestreckt sein können und möglicherweise gleichzeitig mit einer jüngeren Quarzgeneration kristallisiert sind. Andererseits existieren auch gleichkörnige Generationen im Gefüge mit Größen ab 0,05 mm (oft um 0,2 mm). Insbesondere Ansammlungen von kleinen, isometrischen Formen mit Durchmessern um 0,05 mm werden als *ältere* Generation angesehen, aus der größere Kristalle durch Sammelkristallisation neu gewachsen sein könnten. Verzwillingungen und/oder Entmischungen von Albit sind in den Formen der gleichkörnigen Generationen oft nicht erkennbar.

Mikroklinkristalle des größeren Typs (Größen 1–2 mm) sind intermediär ( $\gamma^* = 90^\circ 10' - 40'$ ). Die gitterartige Verzwillingung zeigt, wenn optisch sichtbar, meist nur feine Einkristalldomänen. Oft kann weder optisch noch röntgenographisch eine Verzwillingung nach Albit- und Periklin-Gesetz nachgewiesen werden. Die Individuen löschen manchmal etwas undulös aus, was auf eine sehr feine Verzwillingung hinweist. Die perthitische Entmischung ist optisch oft kaum zu erkennen. Der röntgenographisch erfassbar ausgeschiedene Albitgehalt scheint unter 20 % zu liegen. Größere, scheinbar nicht verzwillingte Kristalle können dennoch optisch gut sichtbare, relativ scharf begrenzte Bereiche von entmischem Albit aufzeigen, wobei die Grenzflächen nicht ursprünglich erscheinen. Die in Porphyroblasten gelegentlich beobachteten zahlreichen Einschlüsse hauptsächlich von Glimmer sind wahrscheinlich keine Zersetzungsprodukte, sondern wurden während des Wachstums umschlossen.

### (2) *Plagioklas*

Das Mineral kommt als Albit (Anorthitgehalt 2–10 %, Größe 0,05–1 mm) in zwei verschiedenen Arten vor: 1. als kleine, isometrische Formen zusammen mit Quarz in einem Korngefüge, das vermutlich eine ältere Generation darstellt; 2. als größere, neu gebildete Kristalloblasten. Die Zersetzung des Albits beschränkt sich auf eine mäßige Neubildung von Serizit.

### 5.2.3 Nördliche Paragneis-Zone (Tab. 6.1, Abb. 6.2–1, 6.2–3)

*11 Proben aus dem Furka-Basistunnel,*

*1 Probe aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Die „Nördliche Paragneis-Zone“ (OBERHOLZER 1955) ist ein Teil des nordöstlichen, ursprünglich sedimentären, heute polymetamorphen Mantels des Gotthardmassivs und erstreckt sich von dessen nordöstlichen Ende im Vorderrheintal bis zum südwestlichen Ende bei Grenchols im Oberwallis. In unserem Gebiet gehören zu dieser Zone auch der Gurschen-Gneis (STAPF 1878, LABHART 1977) und die Guspis-Zone, ein schmales Band von Glimmer-Gneisen und Amphiboliten, das sich südöstlich an den Gurschen-Gneis anschließt. Die Grundsubstanz der Nördlichen Paragneis-Zone gehört wahrscheinlich zu den ältesten Gesteinen des Massivs. Die vielerorts petrografisch komplexe Zone ist in den hier untersuchten Profilen vom Furka-Basistunnel und vom Gotthard-Straßentunnel angeschnitten und besteht in deren Bereich hauptsächlich aus Glimmer-Plagioklas-Gneisen. Die Proben E-4086 (Biotitführender Serizitgneis) und S-4800 (Quarzführender Amphibolit) entstammen der Guspis-Zone.

GRÜNENFELDER et al. (1964) bestimmten das U/Pb-Zerfallsalter von Zirkon aus einer Paragneis-Probe (Koordinaten 686,80/162,70) bei Gamssteg an der Gotthardstraße, 5,7 km nordöstlich des Furkabasis-Nordostportals. Die gemessenen (diskordanten) Werte sind  $514 \times 10^6$  Jahre ( $U^{238}/Pb^{206}$ ),  $600 \times 10^6$  Jahre ( $U^{235}/Pb^{207}$ ) und  $932 \times 10^6$  Jahre ( $Pb^{207}/Pb^{206}$ ). Sie wurden als Ergebnis präkambrischer Kristallisationen (vor  $> \sim 6,5 \times 10^8$  Jahren) von sedimentären Mischzirkonen interpretiert. Für Bereiche im östlichen Gotthardmassiv wurde von ARNOLD (1970) eine granulitfazielle Metamorphose vor etwa  $450 \times 10^6$  Jahren angenommen. Die ursprünglichen Sedimente der Nördlichen Paragneis-Zone wären somit älter als



die herzynischen und kaledonischen Gebirgsbildungen mit Hauptphasen im Karbon (vor  $290\text{--}350 \times 10^6$  Jahren) bzw. im Silur (vor  $420\text{--}440 \times 10^6$  Jahren). Schon STAUB (1948) hatte für Teile des Grundgebirges präkambrisches Alter ( $> 540 \times 10^6$  Jahre) angenommen.

### 5.2.3.1 Mikroskopisches Bild im Dünnschliff

Eine zusammenfassende Darstellung von Mineralbestand und Gefüge der Region um den Furka-Basistunnel ist nicht bekannt. Nach OBERHOLZER (1955) bestehen die Glimmer-Plagioklas-Gneise der Nördlichen Paragneis-Zone in dem von ihm kartierten Abschnitt südwestlich des Portals von Oberwald aus 20–70 % Quarz, 10–60 % Plagioklas und 10–30 % Biotit. Muskovit ist praktisch immer anzutreffen, steht aber an Menge hinter Biotit zurück. Die hier wiedergegebene mikroskopische Beschreibung bezieht sich auf Angaben von GRÜNENFELDER et al. (1964) zur Probe des Biotit-Plagioklasgneises, aus dem der für die Altersbestimmung verwendete Zirkon stammt, sowie jene von OBERHOLZER (1955), die sich im Wesentlichen mit GRÜNENFELDER et al. (1964) decken.

OBERHOLZER (1955) und GRÜNENFELDER et al. (1964) gehen übereinstimmend davon aus, dass Strukturen und Texturen der Paragneise dieser Zone voralpidisch metamorph, möglicherweise herzynisch und vorherzynisch polymetamorph sind. Ursprüngliche Sedimentstrukturen sind nicht mehr erkennbar. Die alpidische Überprägung ist schwach (Epi-metamorphose).

#### 5.2.3.1.1 Quarz

Es werden zwei verschiedene Erscheinungsformen beschrieben:

- (1) *Xenomorph verzahnte, nur schwach undulös auslöschende Formen* (Größen 0,1–0,7 mm), die ein gleichkörniges Mosaik in gut in die Texturflächen eingeregelten Lagen oder langgestreckten Nestern bilden.
- (2) *Feinkörnige, undulös auslöschende Kristalle mit unscharf konturierten Grenzen* in feinkörnigem Grundgewebe zusammen mit Plagioklas, Muskovit und Biotit.

### 5.2.3.1.2 Plagioklas

Das Mineral erscheint in zwei verschiedenen Erscheinungsformen:

(1) Isometrische, selten polysymmetrisch verzwilligte Formen von Albit bzw. Albit-Oligoklas. Der Anorthitgehalt schwankt nach GRÜNENFELDER et al. (1964) 6–10 %, nach OBERHOLZER (1955) 5–15 % (selten bis 20 %). Die Korngrößen liegen bei 0,1–0,5 mm, die Kristalle zeigen oft gelappte, xenomorphe Grenzen und besitzen sehr häufig Einschlüsse von zum Teil eingeregeltten Serizitschuppen, gelegentlich von isometrischem Quarz, seltener von kleinen xenomorphen Kalifeldspatkristallen.

(2) Albit in kleinen, einschlussfreien, xenomorphen Formen als Gemenge eines Grundgewebes.

### 5.2.3.1.3 Glimmer

#### (1) Biotit

Die hypidiomorphen, randlich chloritisierten, sonst im Allgemeinen gering zersetzten Kristalle sind 0,02–2 mm (GRÜNENFELDER et al. 1964) bzw. 0,02–2 mm (OBERHOLZER 1955) groß, meist statistisch verteilt und sehr gut eingeregelt. Untergeordnet findet man auch Anhäufungen in Nestern.

#### (2) Muskovit, Serizit

Nach (GRÜNENFELDER et al. 1964) befindet sich Muskovit als selbständiges Mineral unregelmäßig im feinkörnigen Quarz-Plagioklas-Gewebe, Serizit als Füllung der Plagioklase. Nach (OBERHOLZER 1955) zeigt Muskovit oft große, verbogene Lamellen. Er ist häufig mit Biotit parallel verwachsen und vielleicht aus diesem entstanden. Andererseits sind gut gerichtete lange Kristalle am Rand von Serizit begleitet und möglicherweise alpidische Sammelkristallisationen.

#### 5.2.4 Tremola-Serie (Tab. 6–1, Abb. 6.2–2, 6.2–3)

*1 Probe aus dem Bedretto-Fensterstollen,*

*5 Proben aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels*

Die maximal 2,4 km mächtige, hauptsächlich aus metamorphen Sedimenten bestehende Tremola-Serie (HEZNER 1908, HAFNER 1958, STEIGER 1962) bildet den südlichsten Teil des Altkristallins und erstreckt sich über 20 km vom Pizzo del'Uomo südwestlich des Lukmanierpasses bis Ronco im Bedrettal.

Typische Gesteine sind Granat führende Glimmergneise, phyllitische Granat-Glimmerschiefer, schmale Horizonte von Hornblendeschiefern, sowie am Kontakt zur Trias Granat führende Glimmerschiefer und Quarzite. Der heutige Mineralbestand der Tremola-Gesteine ist weitgehend alpidisch geprägt. Er spricht insgesamt für  $P, T$ -Bedingungen, die teilweise der hochtemperierten Epidot-Amphibolitfazies (Epidot-Andesin, Grenze zur Amphibolitfazies), teilweise der tieftemperierten Epidot-Amphibolitfazies (primärer Chlorit, Grenze zur höher temperierten Grünschieferfazies) entsprechen, also dem Bereich der Meso- bis Epizone zuzuordnen sind. Nach der Darstellung von FREY et al. (1980), siehe auch *Abb. 8–20*, wären für die Tremola-Serie alpidische Spitzenwerte  $P \approx 4$  kbar und  $T \approx 500$  °C anzunehmen.

Das Alter der Serie wird kontrovers diskutiert. Ein Minimalalter von etwa  $225 \times 10^6$  Jahren ist durch die Überlagerung triadischer Gesteine gegeben. Wahrscheinlich handelt es sich um mittelpaläozoische Metasedimente (MERCOLLI et al. 1994) mit wechselnder Lithologie, denn der Metamorphosesprung an der Grenze zur nordwestlich anschließenden höher metamorphen Prato-Serie lässt vermuten, dass die Tremola-Gesteine erst nach der kaledonischen Gebirgsbildung abgelagert sein könnten.

Aus seinen Messungen der teilweise gestörten K/Ar-Isotopenverhältnisse von Hornblende schloss STEIGER (1961) auf eine erste Kristallisation (oder Rekristallisation älterer, herzynischer Kristalle?) dieses Minerals in einer frühalpidischen Phase und die Bildung neuer Hornblende-Kristalle in einer späteren alpidischen Phase.

Altersbestimmungen des Gesamtgesteins mit der Rb/Sr-Methode (NUNES & STEIGER 1974) weisen auf eine Metamorphose im Zusammenhang mit der herzynischen Gebirgsbildung hin. Auf diesen präalpidischen, wahrscheinlich niedriggradigen Vorgang folgte die dominante, alpidische Metamorphose.

### 5.2.4.1 Mikroskopisches Bild im Dünnschliff

#### *(1) Quarz*

Die Kristallgrößen in Hornblendegesteinen, Glimmerschiefern und Quarziten betragen 0,02–0,5 mm, in Glimmergneisen bis 2 mm. Das Mineral ist oft parallel zur Schieferung abgeplattet und innerhalb dieser in einer Richtung gestreckt, wobei die Länge das Fünffache der Breite erreichen kann. Teils in sammelkristallisierten, größeren Blasten, teils in kleinen, nahezu isometrischen Körnern, die sich mit Feldspat vermischen. Die nach der Kristallisation der Blasten erfolgte Kataklyse war im Allgemeinen kräftiger als in der Cavanna-Serie. Große Kristalle sind plastisch gewellt, verbogen und sehr häufig zerbrochen. Klastische Formen überwiegen in vielen Gesteinen und überprägen die Gefügelineation des Quarzes, die ursprünglich überall vorhanden war. Es wird zwischen Spätbildungen in Form von 0,5–2 mm großen, wasserklaren Kristallen in Linsen oder Lagen und granoblastischen, oft nur 0,02 mm großen Körnern, zum Teil gemischt mit gleichkörnigem Plagioklas in der Grundmasse unterschieden.

#### *(2) Plagioklas*

In den Gneisen findet sich Albit (bis 5 %) in mehr oder weniger isometrischen Formen mit Durchmessern von 0,03–0,1 mm mit Quarz gemischt in der Grundmasse, aber auch porphyroblastisch bis -klastisch mit Größen bis zu 5 mm. In Karbonat-Glimmergneisen und Hornblendegneisen und -Schiefern ist der Plagioklas deutlich reicher an Kalzium (Andesin).

#### *(3) Glimmer*

Biotit, Muskovit-Serizit erscheinen in den Gesteinen der Tremola-Serie in sehr vielfältiger Form. Ihre Kristalldurchmesser variieren zwischen etwa 0,02 und 6 mm (Biotit und Muskovit). Die Glimmer sind einerseits Hauptträger der alpidischen Gefügelineation, kön-

nen aber auch unregelmäßig, oft in Nestern, auftreten. Biotit ist oft teilweise in Chlorit zersetzt, nicht selten mit Ausscheidung von Rutil.

#### *(4) Chlorit*

Das Mineral erscheint in den Gneisen und Schiefen oft als primäres Mineral mit häufig gut in die Schieferung eingeregelt Plättchen (Durchmesser 0,02–0,2 mm). Chloritschiefer können neben Quarz bis zu 45 % primären Chlorit enthalten. Andererseits sind große Porphyroblasten (mit Durchmessern bis zu 5 mm), die mit Rutilgewebe gefüllt sind, wahrscheinlich Umwandlungsprodukte von Biotit.

#### *(5) Hornblende*

Das Mineral erscheint in der Tremola-Serie in sehr unterschiedlichen Formen und gibt dieser Serie ein charakteristisches Bild. Ihr Vorkommen, das bis zu 80 % des Gesteinsvolumens einnehmen kann, und ihre chemische Zusammensetzung sind von STEIGER 1961, 1962 ausführlich beschrieben worden. Die oft viele cm langen, in Garben parallel zur Texturfläche des Gesteins angeordneten Kristalloblasten bilden sich in Schiefen und Gneisen, die insgesamt nur wenige Prozent Hornblende führen. „Garbenschiefer“ kommen in den hier beschriebenen Profilen nur in Gesteinen der Tremola-Serie vor. Nach STEIGER (1961) führen die Gefüge bis zu drei Hornblendegenerationen nebeneinander, die zu verschiedenen Zeiten kristallisiert sind: (1) eine reliktsche, voralpidische, (2) eine während der alpidischen Hauptdislokation konform mit der Gefügetextur gebildete und (3) eine von (2) abgesetzte, die in einer an die Dislokation anschließenden alpidischen Phase kristallisierte, mit Kristallorientierungen, die sich nicht nach der alpidischen Gesteinstextur ausrichten (siehe Kap. 5.2.4, oben).

Weitere Gemengteile von Gesteinen der Tremola-Serie sind insbesondere Granat, Epidot-Klinozoisit, Karbonate, Disthen, Staurolith.

### **5.3 Kristallisationen von Quarz im zentralen Gotthardmassiv**

Im Gotthardmassiv sind in den vergangenen drei Dekaden viele breit angelegte Messungen der Isotopenverhältnisse von U/Th/Pb, Rb/Sr und K/Ar ausgeführt worden. Dank dieser

Arbeiten sind Alter von Bildung und späteren Metamorphosen der in den Profilen durchfahrenen Formationen heute weitgehend bekannt. Alle Gesteine sind vortriadischen Alters, sowie zwei- bis dreifach dislokationsmetamorph. Weit weniger gut untersucht sind die Alter von Erstbildung, Umkristallisation und Neubildung einzelner Gefügebestandteile des Gesteins, z.B. von Quarz. Obwohl zum Teil schon seit langer Zeit ausführliche Detailbeschreibungen von Mineralbestand und Gefüge vorliegen, ist über den Bezug von Erstkristallisation, Umkristallisation und Neukristallisation im Gefüge zu den bekannten Isotopenaltern bis heute kaum etwas erforscht.

Die ältesten Bestandteile der Nördlichen Paragneis-Zone und der Paragneise der Cavanna-Serie sind vorkaledonisch, möglicherweise präkambrisch. Sie sind somit kaledonisch, herzynisch und alpidisch dislokationsmetamorph.

Der Hüenerstock-Gneis (Streifengneis) ist als kaledonische Intrusion herzynisch und alpidisch dislokationsmetamorph.

Von den spätherzynischen Intrusionen sind Rotondo-Granit und seine Ausläufer (Cacciola, Lucendro, Prosa und Tremola) wahrscheinlich nur alpidisch dislokationsmetamorph, während Fibbia- und Gamsboden-Granitgneis vor der alpidischen Dislokationsmetamorphose schon eine spätherzynische Dislokationsüberprägung erlitten haben.

Die Tremola-Serie besteht hauptsächlich aus vermutlich mittelpaläozoischen Sedimenten, die anschließend dislokationsalpidisch durchgreifend umkristallisiert sind.

Über mögliche Kontaktmetamorphosen, die der kaledonische Hüenerstockgneis und die spätherzynischen Granite und Granitgneise im Nebengestein erzeugt haben könnten, ist wenig bekannt. Die Einwirkungen auf Mineralbestand und Gefüge dürften jedoch bei den spätherzynischen Intrusionen im Gebiet der Profile gering und auf wenige Meter beschränkt sein.

Während der dislokationsalpidischen Metamorphose waren die Spitzenwerte für Temperatur und Druck im Gebiet unserer Profile etwa 450 °C bzw. 3 kbar. Sie könnten im südöstlichsten Teil (Tremola-Serie) 500 °C bzw. 4 kbar erreicht haben. Über Temperatur

und Druck während der kaledonischen und herzynischen Dislokationsmetamorphosen ist, was unsere Profile betrifft, kaum etwas bekannt.

Die Gefüge der untersuchten Proben sind komplex. In den Dünnschliff-Beschreibungen werden von den meisten Autoren mehrere, sehr verschiedene, im cm-Bereich koexistierende Erscheinungsformen beschrieben, die unterschiedliche Kristallisationsgeschichten deutlich machen (*siehe Unterkapitel 5.2.1.5.1, 5.2.2.4.1, 5.2.3.1.1 und 5.6.1*). Am einheitlichsten erscheint Quarz in den Schichten der Tremola-Serie, wo er während der alpidischen Metamorphose möglicherweise durchgehend neu kristallisiert sein könnte.

Nach Voll (1976) soll Quarz der spätherzynischen Granite „nicht rekristallisiert“ in die alpidische Deformation eingetreten sein, jener von Gneisen „recrystallized, polygonized and sutured“. Ferner soll im Gotthardmassiv das Volumen an alpidisch rekristallisiertem Quarz generell von Nord nach Süd stetig ansteigen.

## 6 Gesteins- und Kluftquarzproben

### 6.1 Probenauswahl

Zur Untersuchung kamen Gesteinsproben aus dem für den Bau des Furka-Basistunnels (Oberwald - Realp) erstellten Bedretto-Fensterstollen der Matterhorn-Gotthardbahn, dem Basistunnel selbst und dem wenige Meter östlich neben dem Gotthard-Straßentunnel (Airolo - Göschenen) parallel verlaufenden „Sicherheitsstollen“. *Abb. 5-1* gibt eine Übersicht über die Position der drei Tunnelprofile und die angeschnittenen Gesteinsserien. Bei den Proben handelt es sich hauptsächlich um gesteinsbildenden Quarz aus Graniten, granitischen Gneisen, Paragneisen, Schiefer und Hornblende führenden Gesteinen, sowie Quarzkristalle aus Klüften im Gotthardmassiv und Quarz aus Gesteinen anderer Herkunft zu Vergleichszwecken (die Proben *Quarz Cavradi*, *Quarz synthetisch* und *Quarz Minas* wurden hier nur chemisch analysiert). Sämtliche Proben sind in *Tab. 6-1* im Anhang aufgeführt.

Die während der Bohrungen von der Gruppe STEFAN HAFNER<sup>3</sup> in Marburg geschlagenen Proben E-, G-, O-, R-, und S- (*Tab. 6-1, a-c*) von je mindestens 2 kg sind so ausgewählt worden, dass sie die entsprechenden Profile nach Möglichkeit in gleichmässigen räumlichen Abständen repräsentativ charakterisieren. Lücken ergaben sich zwangsläufig dort, wo das Tunnelprofil aus Gründen der Festigkeit unmittelbar nach dem Vortrieb mit Spritzbeton abgedeckt worden war, z.B. in so genannten „Ruschelzonen“. Es wurde auch darauf geachtet, dass die Gesteinsproben möglichst nicht von Lateralsekretionen durch benachbarte hydrothermale Gänge beeinflusst oder oberflächennaher Verwitterung ausgesetzt worden waren. Während der mehrjährigen Lagerzeit im Institut der Universität Marburg waren die Proben weder über längere Zeit Licht noch Temperaturen über Raumtemperatur ausgesetzt.

### 6.2 Tunnel- und Stollenprofile

Die petrographischen Details der in den Tunneln und Stollen vorhandenen Lithologien werden unter besonderer Berücksichtigung von Quarz betrachtet. Der Modalbestand, die charakteristischen Eigenschaften der anderen am Gesteinsaufbau beteiligten Minerale sowie

---

<sup>3</sup> STEFAN HAFNER, Notizen zu den in den Probenprofilen angeschnittenen Gesteinsschichten (nicht veröffentlicht)



die speziellen Gefügeparameter sollen hier im Einzelnen nicht erläutert werden. Eine summarische geologisch-petrographische Beschreibung des Gebiets ist in *Kapitel 5* gegeben, mit Schwerpunkt auf die im Tunnelprofil angeschnittenen spätherzynischen Granitintrusiva, da hieraus die meisten Quarzproben gewonnen wurden. Diese Intrusiva sind im Vergleich mit dem umgebenden Altkristallin petrographisch relativ homogen.

### 6.2.1 Furka-Basistunnel

Der Furka-Oberalp-Bahn-Tunnel (Gesamtlänge: 15,4 km) läuft in einem nach Süden schweifenden Bogen von Oberwald (Südwestende, 1390 m.ü.M.) bis Realp (Nordostende, 1550 m.ü.M.) und ist daher annähernd parallel zur Achse der Zentralmassive (*Abb. 5-1*). Der Kulminationspunkt liegt 1562 m.ü.M., die mittlere Überdeckung beträgt (einschließlich Bedretto-Fensterstollen) etwa 1100 m.

Die Petrographie dieses Gebietes (*Kap. 5*) ist anhand von Oberflächenproben in zahlreichen Arbeiten ausführlich beschrieben worden (AMBÜHL 1929, HUBER 1943, NIGGLI 1944, 1948, OBERHOLZER 1955, HAFNER 1958, HAFNER et al. 1975, LABHART 2005, 2012, LABHART & RENNER 2012). Über den Tunnel selbst (*Abb. 6.2-1*) liegt insbesondere über den südwestlichen Abschnitt (Portal Oberwald bis 7.300 m vom Portal) der Bericht von KELLER & SCHNEIDER (1982) vor. Der nordöstlich anschließende Teil war vom Petrographen Dr. Walter Huber betreut worden, von dem kein schriftlicher Bericht bekannt ist. Eine Beschreibung des Tunnels und der bei dessen Bau aufgetretenen technischen und politischen Probleme findet sich in KREUZER (1982).

Die vom Tunnelprofil angefahrenen Gesteinseinheiten werden in der Reihenfolge ihres Auftretens von Südwesten nach Nordosten beschrieben. Die Metrierung entspricht hier dem Abstand vom Portal Oberwald.

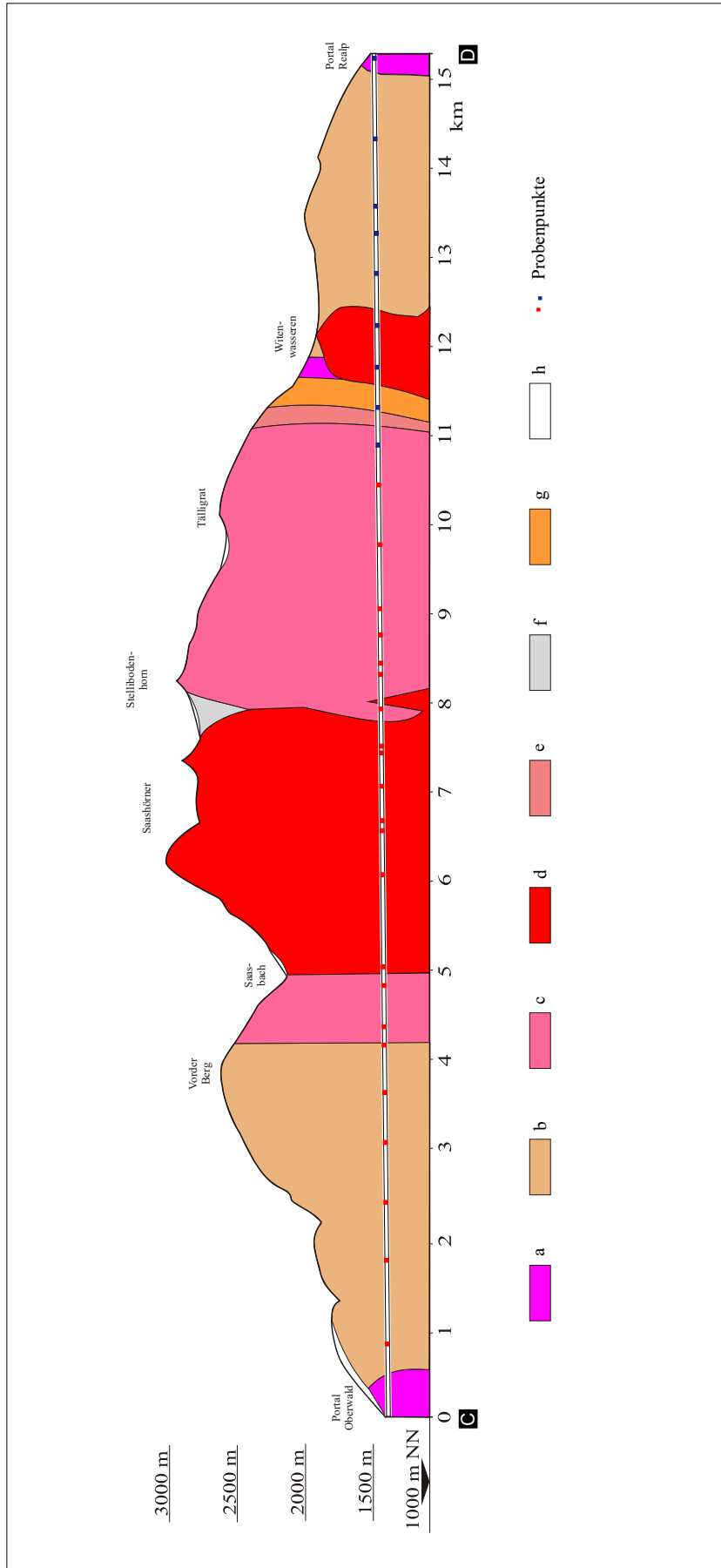


Abb. 6.2-1: *Querschnitt des Furka-Basistunnels*. (a) Permokarbon im Goms (mit Teilen des Gomser Zwischenmassivs), Permokarbon der Urseren-Zone (OBERHOLZER 1955, AMBÜHL 1929); (b) Nördliche Pragneiszone (Kap. 5.2.3), helle und dunkle Gneise und Schiefer, ähnlich Prato-Serie; (c) Hüenerstock-Gneis unterhalb östlich Vorderberg und unterhalb Stelliboden-Tälligrat (Kap. 5.2.2.1); (d) Rotondo-Granit unterhalb Saashörner (Kap. 5.2.1.4), Cacciola-Granit unterhalb Witenwasser (Kap. 5.2.1.1); (e) Gamsboden-Gneis (Kap. 5.2.1.3); (f) Hauptsächlich Amphibolit; Biotitschiefer und Biotitgneis der Guspis-Zone (vom Tunnel nicht angefahren); (g) Gebänderte Gneise, ähnlich Prato-Serie (Kap. 5.2.2.2); (h) Flächen ohne Signatur: Quartär (Muttengletscher u.s.w.); (C) Südwestliches Portal bei Oberwald, (D) nordöstliches Portal bei Realp. Die Probenentnahmen sind mit Punkten markiert (rot: Nummerierung ab Portal Oberwald, schwarz: Nummerierung ab Portal Realp) Darstellung vereinfacht nach KELLER & SCHNEIDER (1982), 1,5fach überhöht.

### ***Gesteinsprofil ab Portal Oberwald***

*Portal Oberwald bis ca. 600 m (a):* Die von (OBERHOLZER 1955) beschriebenen Chlorit-Serizitphyllite (Permokarbon) und Biotit-Plagioklasgneise (vorherzynisch, Gomser Zwischenmassiv). Von diesen Schichten lagen keine Proben vor.

*600 m bis ca 2.200 m (b):* Dem Sorescia-Gneis (vorherzynisch, *Kap. 5.2.2.3*) ähnlicher Biotit-Plagioklasgneis mit vermutlich ähnlichem Alter, jedoch ohne die typischen Quarz-Feldspat-Augen.

*2.200 m bis 3.400 m (b):* Wechsellagerung von feldspat- und quarzreicheren Muskovit-Biotitgneisen mit biotit- und plagioklasreicheren Gneisen. Oft gebänderte Gneistexturen. Diese Partie könnte in Mineralbestand, Struktur und Textur der Prato-Serie (*Kap. 5.2.2.2*) entsprechen und ist mit hoher Wahrscheinlichkeit vorherzynischen Alters. Sie erscheint jedoch im Durchschnitt alpidisch deutlich weniger metamorph überprägt als z.B. die im Gotthard-Straßentunnel anstehende Prato-Serie (*Kap. 5.2.2.2*).

*3.400 m bis 4.330 m (b):* Diese Partie entspricht jener von ca 600 m bis ca 2,200 m (Sorescia-Gneis).

*4.330 m bis 4.920 m (c):* Hüenerstock-Gneis (Streifengneis, vorherzynisch, *Kap. 5.2.2.1*).

*4.920 m bis 7.850 m (d):* Rotondo-Granit (spätherzynisch, *Kap. 5.2.1.4*).

*7.850 m bis 11.080 m (c):* Hüenerstockgneis (Streifengneis, vorherzynisch, *Kap. 5.2.2.1*).

*11.080 m bis 11.220 m (e):* Gamsboden-Gneis (spätherzynisch, *Kap. 5.2.1.3*). Aufgrund des auf die Höhe des Basistunnels projizierten Horizontalschnitts (KELLER & SCHNEIDER 1982, Bild 2) unter Verwendung der Oberflächenkartierung 1:10.000 von HAFNER (1972)<sup>4</sup> handelt es sich um den westlichen Ausläufer des im Gotthard-Straßentunnel anstehenden spätherzynischen Gamsboden-Gneises. Der westlichste Aufschluss dieses Gneises an der Oberfläche liegt am Westende des Schijenbodens (CH1903-Koordinaten: 680.570, 156.580).

*11.220 m bis 11.540 m (g):* Die hier vom Tunnel angefahrenen „gebänderten bis lagigen hellen und dunklen Gneise“ (KELLER & SCHNEIDER 1982) können nach der Kartierung von HAFNER (1972<sup>4</sup>, 1975) dem Paket *ca 2,200 m bis 3,400 m (b, oben)* gleichgesetzt werden (Prato-Serie). Quarz zeigt ähnliche Ausbildungsformen wie in der Nördlichen Paragneis-Zone.

*11.540 m bis 12.500 m (d):* Cacciola-Granit (spätherzynisch, *Kap. 5.2.1.1*).

---

<sup>4</sup> Nicht veröffentlichte Oberflächenkartierung 1:10000

12.500 m bis 15.120 m (b, Portal Realp): Die Nördliche Paragneis-Zone (vorherzynisch, Kap. 5.2.3) wird hier erneut vom Tunnel durchfahren.

## 6.2.2 Bedretto-Fensterstollen (Baufenster des Furka-Basistunnels)

Das Portal des Bedretto-Fensterstollens (Länge 5,2 km, davon 4,1 km im Rotondo-Granit), liegt bei Ronco im Bedrettotal auf 1.480 m.ü.M. Der Stollen trifft auf den Furka-Basistunnel (Abb. 6.2–1) bei 6.863 m (1.507 m.ü.M.) ab Oberwald. Er zeigt von den hier untersuchten Profilen die einfachste Gliederung (Abb. 6.2–2). Der Stollen durchstößt von Südwest nach Nordost die Tremola-Serie (Kap. 5.2.4), die Prato-Serie (Kap. 5.2.2.2) und schließlich den Rotondo-Granit (Kap. 5.2.1.4), dessen scharfer Kontakt zur Prato-Serie sich bei 1.135 m ab Portal Ronco befindet.

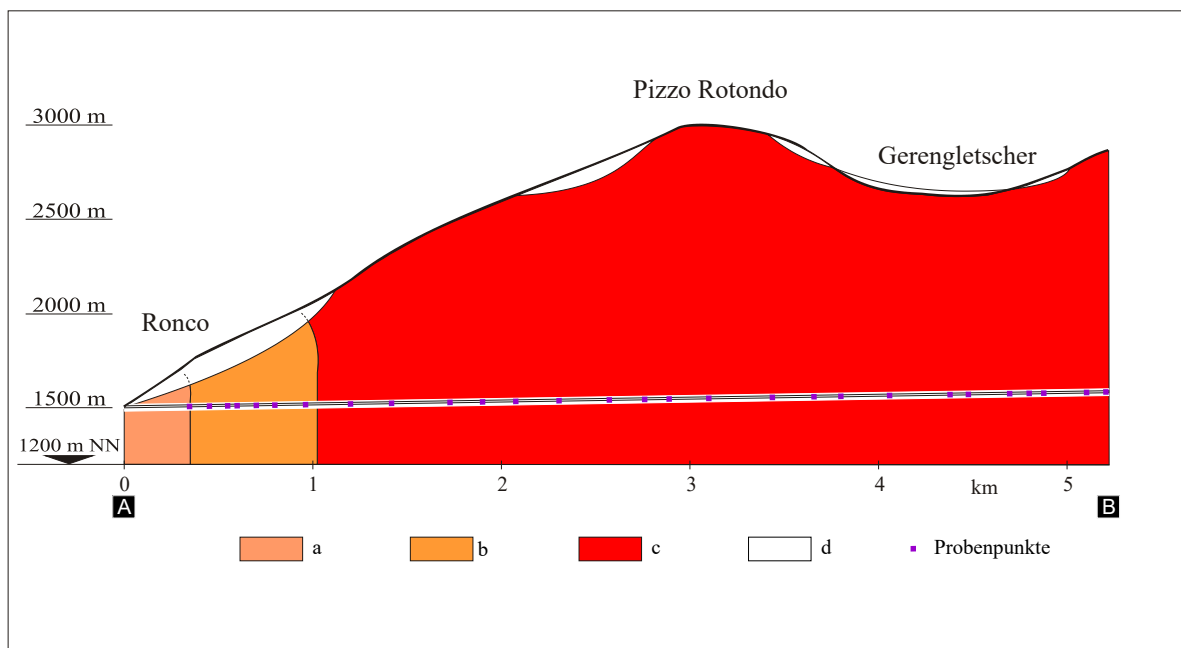


Abb. 6.2–2: Querschnitt des Bedretto-Fensterstollens. (a) Tremola-Serie (vorherzynisch, Kap. 5.2.4), (b) Prato-Serie (vorherzynisch, Kap. 5.2.2.2), (c) Rotondo-Granit (spätherzynisch, Kap. 5.2.1.4), (d) quartäre Überdeckung (Hakenwurf, Moräne, Gletscher), (A) südöstliches Portal bei Ronco, (B) nordwestliches Ende im Basistunnel. Die Probenentnahmen sind mit Punkten markiert. Darstellung vereinfacht nach KELLER & SCHNEIDER (1982), nicht überhöht.

### Gesteinsprofil ab Portal Ronco

Portal Ronco bis 440 m (a): Tremola-Serie (vorherzynisch, Kap. 5.2.4).

440 m bis 1.160 m (b): Prato-Serie (vorherzynisch, Kap. 5.2.2.2).

1.160 m bis Basistunnel (c): Rotondo-Granit (spätherzynisch, Kap. 5.2.1.4).

### 6.2.3 Gotthard-Straßentunnel

Der Gotthard-Straßentunnel (Gesamtlänge 16,3 km) erstreckt sich von Airolo (Südportal) bis nach Göschenen (Nordportal) und ist nahezu senkrecht zur Hauptachse von Gotthard- und Aarmassiv angeordnet (*Abb. 5-1*). In dieser Beschreibung wird nur der Teil des Profils berücksichtigt, der sich im Gotthardmassiv befindet und aus welchem die untersuchten Proben stammen. Diese wurden im sog. Sicherheitsstollen gesammelt, der wenige Meter östlich parallel zum Tunnel verläuft (*Abb. 6.2-3*).

#### *Gesteinsprofil ab Südportal Airolo*

56 m bis 2.545 m (h): Tremola-Serie (vorherzynisch, *Kap. 5.2.4*).

2.545 m bis 3.015 m (g): Prato-Serie (vorherzynisch *Kap. 5.2.2.2*).

3.015 m bis 3.543 m (f): Sorescia-Gneis (vorherzynisch, *Kap. 5.2.2.3*).

3.543 m bis 3.596 m (a, R): Spätherzynischer Granitarm, vermutlich Ausläufer des Rotondo-Granits, Tremola-Granit? (KELLER ET AL. 1987, *Kap. 5.2.1.4*).

3.596 m bis 3.644 m (f): Sorescia-Gneis (vorherzynisch, *Kap. 5.2.2.3*).

3.644 m bis 3.659 m (a, R): Spätherzynischer Granitarm, vermutlich Ausläufer des Rotondo-Granits, Tremola-Granit? (KELLER ET AL. 1987, *Kap. 5.2.1.4*).

3.659 m bis 4.483 m (a, F): Fibbia-Gneis, alpidisch vergneister, spätherzynischer Granitstock, wahrscheinlich mit dem Gamsboden-Gneis zusammenhängend (*Kap. 5.2.1.2*).

4.483 m bis 5.377 m (b): Guspis-Zone<sup>5</sup> innerhalb der Nördlichen Paragneis-Zone (*Kap. 5.2.3*).

5.377 m bis 9.201 m (a, F): Gamsboden-Gneis, alpidisch vergneister, spätherzynischer Granitstock, wahrscheinlich mit dem Fibbia-Gneis zusammenhängend, (*Kap. 5.2.1.3*).

---

<sup>5</sup> Stefan Hafner erwähnte, dass die *Guspis-Zone* auch im Furka-Basistunnel angefahren wird (dort der *Prato-Serie* gleichgesetzt). *Guspis-Zone* und *Prato-Serie* sind in einem ähnlichen Verhältnis wie etwa Fibbia- und Gamsbodengneis oder Sorescia-Gneis und Nördliche Paragneis-Zone (unterschiedliche alpidische Überprägung).

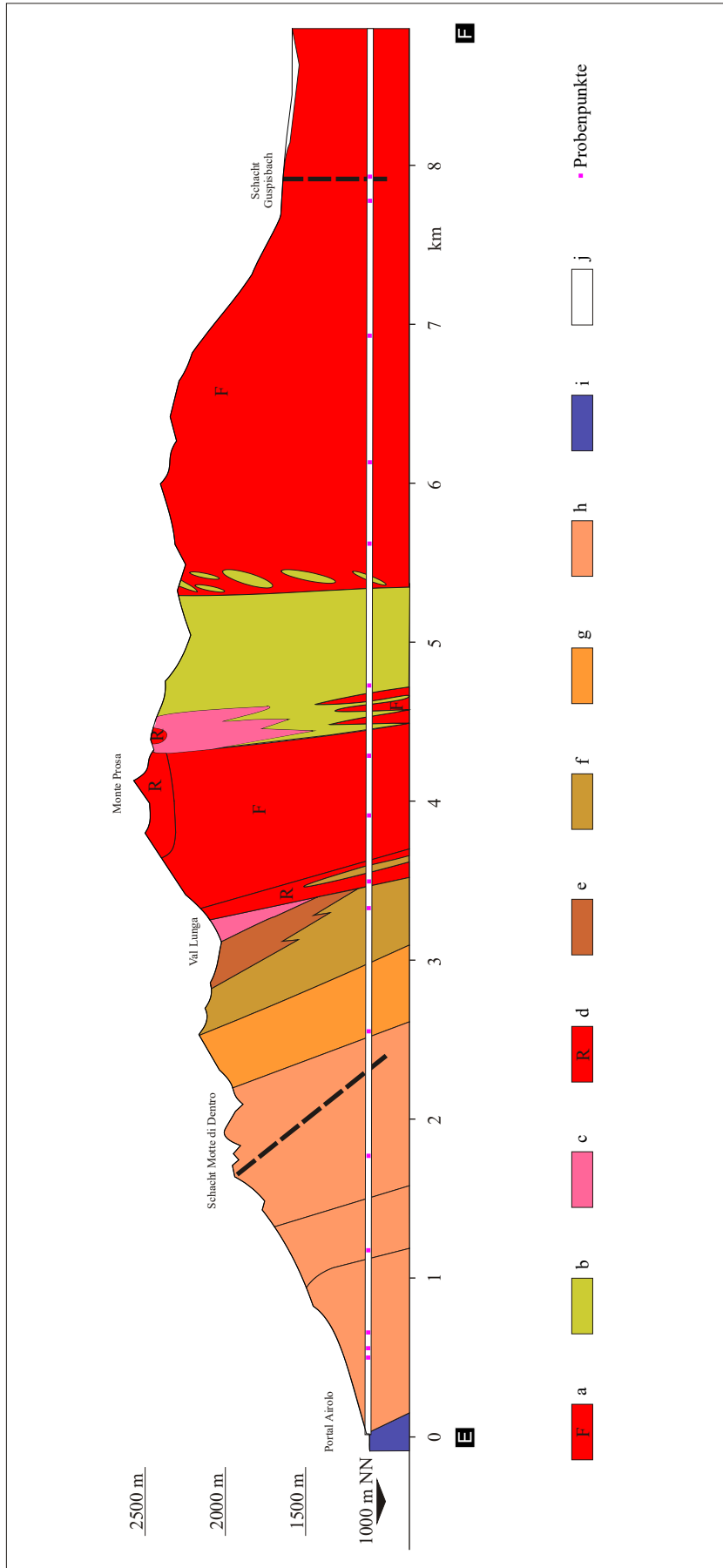


Abb. 6.2-3: Querschnitt des Gotthard-Sträßentunnels (Los Süd). (a, F) Fibbia- und Gamsboden-Gneis, (spätherzynische Granite, (Kap. 5.2.1.2 und 5.2.1.3)); (b) „Guspis-Zone“: Feinkörnige mesokrate Zweiglimmergneise und Biotitgneise (KELLER et al. 1987, STEIGER 1962), entnommene Probe: feinkörniger, granatführender Amphibolit; (c) Hüenerstock-Gneis (Streifengneis), vorherzynischer Orthogneis, (Kap. 5.2.2.1); (d, R) Rotondo-Granit (Tremola, Monte-Prosa) spätherzynischer Granit, Kap. 5.2.1.4); (e) „Giubine-Serie“ (KELLER et al. 1987, beschrieben von STEIGER 1962), im Tunnelprofil nicht durchschlagen; (f) Sorescia-Gneis, vorherzynischer Paragneis, (Kap. 5.2.2.3); (g) Prato-Serie, vorherzynisch, (Kap. 5.2.2.2); (h) Tremola-Serie, vorherzynische Paragneise, (Kap. 5.2.4); (i) Rauhwaacke und Dolomit, Trias; (j) Quartäre Überdeckung. Rote Quadrate markieren die Probenentnahmepunkte, (E) südliches Portal bei Airolo, (F) nördliches Ende des dargestellten Profils (siehe auch Abb. 5-1). Darstellung vereinfacht nach KELLER et al. 1987, nicht überhöht.

### 6.3 Kluftquarz

Einige Kluftquarze aus der Region bzw. aus dem Gotthard-Straßentunnel, z.T. erhalten von Prof. H.U. Bambauer, Universität Münster und Prof. H.A. Stalder, Naturhistorisches Museum Bern, zum Teil eigene Funde, wurden zu Vergleichszwecken betrachtet. Kluftmineralisationen typischer alpiner Zerrklüfte sind Bildungen der alpidischen Metamorphose. Sie sind in der Spätphase der alpidischen Gebirgsbildung bei hohen Fluiddrucken von über 3 kbar in Tiefen von ca. 12 bis 14 km und Temperaturen von 400 bis 450 °C entstanden. Das Gestein wird unter solchen Bedingungen z.T. sprödverformt, es kommt zum Bruch und zum Aufreißen der Zerrklüfte an besonders harten, kompetenten Gesteinslagen. In die Klüfte dringen heiße Lösungen ein, welche lateralsekretionär aus dem Gestein Mineralien herauslösen und Auslaugungszonen um die Klüfte herum bilden. Die hydrothermalen Lösungen können auch höhere Temperaturen als das umliegende Gestein aufweisen und relative große Mengen an Mineralien aus dem Gestein herauslösen (Quarzlöslichkeit bei 3 bis 3,3 kbar und 400–450 °C ca. 0,3 %). Später mit zunehmender Hebung erfolgt Druckentlastung und Temperaturabnahme. Dadurch wird das Löslichkeitsprodukt von Quarz in wässriger Lösung im Kluftraum überschritten und es erfolgt Ausfällung an vorhandenen Kristallkörnern der Kluftwand, welche als Wachstumskeim dienen. Auf diese Weise können sehr große Kristalle entstehen, die oft auch durch Fluid- und Mineraleinschlüsse ihre Wachstumsgeschichte dokumentieren. Eine Übersicht über Untersuchungen an Quarzen alpiner Klüfte geben BAMBAUER (1961), BAMBAUER et al. (1961, 1962, 1963), MULLIS (1974, 1976, 1979, 1983), POTY et al. (1974), STALDER et al. (1980) und in einer generellen Übersicht RYKART (1989). Das paramagnetische Zentreninventar der Kluftquarze zeigte große Ähnlichkeit mit den untersuchten Gesteinsquarzen. Auffälligkeiten sind die in den verschiedenen Wachstumszonen der Kristalle vorhanden deutlichen Konzentrationsunterschiede an paramagnetischen Zentren, was die wechselnden Wachstumsbedingungen während der Kristallisation bei praktisch allen untersuchten Kluftquarzen unterstreicht (siehe *Tabellen 7.2.6–1 bis 7.2.6–3 im Anhang.*). Dies wird auch deutlich bei der EPR-Tomographie (*Kap. 7.2.5*) der Probe GNS 640, die auf eine inhomogene Verteilung der paramagnetischen Zentren bzw. eine Richtungsabhängigkeit im Kristall hinweist.

### 6.4 Radioaktivität in den Tunnel- und Stollenprofilen:

Die Erzeugung paramagnetischer Defektzentren in Quarz ist eine Folge von (a) radioaktiven Elementen und Einschlüssen im Quarz selbst und (b) der radioaktiven Strahlung der äußeren

Umgebung, z.B. des Gesteins (*Kap. 7.3, 7.6*). Es ist somit sinnvoll, der Frage nach dem Ursprung der Radioaktivität in den drei untersuchten Profilen nachzugehen. Über die Granitstöcke (Rotondo-Granit, Fibbia- und Gamsboden-Gneis), von denen die meisten Proben stammen, liegen interessante Erkenntnisse vor. Über die sehr komplexen, polymetamorphen Ortho- und Paragesteine, deren Werte meist deutlich geringer sind, ist jedoch bis heute wenig bekannt.

Die Radioaktivitätsverteilung in Gesteinen der Schweizer Zentralalpen, insbesondere in Graniten des Gotthardmassivs, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (RYBACH & HAFNER 1962, RYBACH & LABHART 1973, LABHART & RYBACH 1974, 1976, 1980, KISSLING et al. 1978). Zu diesem Thema waren Messungen in sich im Bau befindlichen Tunneln und Stollen besonders aussagekräftig, da sie längs einer kontinuierlichen Linie Einblick in den aufgeschlossenen, von der Verwitterung nicht oder nur wenig betroffenen Gesteinskörper erlaubten. Bestimmungen der Konzentration von radioaktiven Elementen an den so gewonnenen Gesteinsproben geben unter anderem Einsicht in Regel- bzw. Unregelmäßigkeiten der U- und Th-Verteilung.

Nach LABHART & RYBACH (1980) nehmen die U- und Th-Gehalte vom Inneren der Granitkörper in Richtung Kontakt zum geringer radioaktiven Nebengestein zu. Ferner wird U gegenüber Th in jüngeren Graniten (hier der etwas jüngere Rotondo-Granit) im Vergleich zu älteren (hier die etwas älteren Fibbia- und Gamsboden-Gneise) wesentlich stärker angereichert; entsprechend nimmt das Th-U-Verhältnis ab. Die heute beobachtete U-Th-Verteilung entspricht nicht der ursprünglichen, die sich zu Beginn der Kristallisation aus der Granitschmelze einstellte. Sie ist die Folge von mindestens zwei späteren, zusätzlichen Vorgängen:

1. Umverteilung während der weiteren Abkühlung durch ein Zusammenspiel von Diffusions- und Migrationsvorgängen, die eine signifikante Anreicherung von U und Th in den Randzonen des Granitkörpers bewirkte.
2. Erneute Umverteilung sehr viel später durch die Einwirkung von Temperatur und Gesteinsdeformation während der alpidischen Metamorphose.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der EPR an gesteinsbildendem Quarz sind die Ergebnisse über die Radioaktivität in den Profilen des Furka-Basistunnels und Bedretto-



Fensterstollens, die den Rotondo-Granit etwas exzentrisch auf insgesamt 6,7 km Länge durchfahren, von besonderem Interesse. Die Messungen in den Stollenprofilen ergaben einen deutlichen Anstieg der Werte im Granit gegen den Kontakt zum Nebengestein, gefolgt von sehr starkem Abfall in den angrenzenden Schiefern und Gneisen des Altkristallins (KISSLING et al. 1978). CLARK et al. (1966) geben für granitische Gesteine einen mittleren Gehalt an U von 3–5 ppm und an Th von 10–20 ppm an. Die Werte im Rotondo-Granit sind höher. Die ausgeprägt zonare Verteilung führt in den Randzonen des Granits zu Werten von 10–15 ppm U und 20–30 ppm Th; In der Zentralzone sinken die Werte ab zu U: < 6 ppm und  $\approx$  20 ppm Th. K ist annähernd homogen über den Granitstock verteilt. U und Th im Rotondo-Granit sind gut korreliert. Nach KISSLING et al. 1978 hängt das Th/U-Verhältnis stark vom U-, nicht aber vom Th-Gehalt ab. U ist somit das variabelere, mobilere Element, in Übereinstimmung mit Zonalitäten, wie sie in vielen Granitkörpern beschrieben worden sind (LABHART & RYBACH 1972).

Eine Wanderung des mobileren U in den Erstarrungs- und Abkühlungsphasen gegen den Rand der Granitkörper wird auch von BUNTEBARTH (1975, 1976) angenommen, und zwar als Resultat zweier entgegengesetzt wirkender Vorgänge:

1. Migration vom Kern des Granits gegen den Kontakt („geochemische Barriere“) und
2. Diffusion vom Kontakt zum Kern, die der migrationsbedingten Konzentrationszunahme entgegenwirkt.

In erster Linie kommen Temperatur- und Druckgradienten als Triebkräfte für die Migration in Frage, aber auch chemische Potentiale, z.B. Ionenschichten an Kornoberflächen. Für die Diffusion ist der Konzentrationsgradient die treibende Kraft. In Randbereichen ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens sprunghafter  $pH-E_h$ -Änderungen zum Nebengesteinen und an Bruch- und Mylonitzonen stark erhöht, was zur Ausfällung des als Uranyl-Komplex in wässriger Lösung transportierten U führt (LABHART & RYBACH 1974).

RYBACH & BUNTEBARTH (1981) zeigten anhand von Modellrechnungen, dass die Migrationszeiten von U für die Entstehung eines Zonarbaus, etwa im Rotondo-Granit, in der Größenordnung der Abkühlzeit des betrachteten Granits liegen (hier rund  $10^6$  Jahre). Die heutige U-Verteilung in den untersuchten Granitkörpern wurde wahrscheinlich durch

mehrphasige, überlagerte Vorgänge bewirkt. Nur ein Teil des U, aber vielleicht der größte Teil des Th werden bei der Kristallisation fest in die Kristallstrukturen akzessorischer Minerale wie beispielsweise Zirkon, Monazit und Titanit eingebaut. Ein beträchtlicher Teil des noch nicht gebundenen, mobilen U und möglicherweise ein geringer von Th können dann im weiteren Verlauf von Kristallisation und Abkühlung gegen die Randzonen des Granitkörpers wandern und bereits auf diese Weise inhomogene, zonare Verteilungen verursachen. Spätere, z.B. durch alpidische Tektonik und Metamorphose bewirkte Vorgänge stören ein solches Verteilungsmuster kaum.

Nach LABHART & RYBACH (1980) handelt es sich bei der beobachteten Anreicherung von U in alpidischen oder noch jüngeren Scherzonen der U-reichen Randbereiche des Granits sowie der Verarmung an U in alpidisch stark tektonisierten, wasserführenden Granitzonen wahrscheinlich um die schwach gebundenen Teile des U, die z.B. von U-reichen Überzügen (Coatings) auf Mineralkörnern (HURLEY 1950) stammen können. Dieses intergranulare, leicht mobilisierbare U kann durch postmagmatische Lösungen geliefert worden sein und hat sich an den Oberflächen von Mineralen zusammen etwa mit Seltenen Erden niedergeschlagen (BUNTEBARTH 1976). Ferner ist eine Mobilisierung des U aus den von GRÜNENFELDER & HAFNER (1962) beschriebenen metamikten Zirkonen im Rotondo-Granit nicht auszuschließen. In Stollenwässern vom Rotondo-Granit, die beim Bau des Furka-Basistunnels, Bedretto-Fensterstollens (Bedretto-Fenster) und Gotthard-Straßentunnels (Sicherheitsstollen) untersucht werden konnten, wurden z.T. erhebliche U-Gehalte gemessen. Dieser Befund zeigt, dass sich U-Migrationen bis heute fortsetzen.

## 7 Experimentelles

### 7.1 Probenpräparation

Gesteinsproben von jeweils 1–10 kg standen für den Präparationsablauf der hier beschriebenen Untersuchungen zur Verfügung. Für deren Bearbeitung wurden die folgenden Schritte unternommen:

- Anfertigung von Dünnschliffen sämtlicher Gesteinsproben (31 aus dem Furka-Basistunnel, 28 aus dem Bedretto-Fensterstollen, 17 aus dem Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels), um den Mineralbestand sowie die Gefügemerkmale, Korngrößen und Verwachsungsphänomene von Quarz mit den anderen Mineralen im Gestein zu erkennen.
- Herstellung von Schliffen mit einer Dicke von etwa 0,05 mm für die Untersuchung der Kathodenlumineszenz.
- Zerkleinerung von Gesteinsstücken mit Hammer und Backenbrecher auf etwa 1 cm Brockengröße, nachfolgende Zerkleinerung in der Walzenmühle bis etwa 2 mm Korngröße und anschließendes Mahlen in der Scheibenschwingmühle unter mehrmaligem Absieben der Kornfraktion von 0,1 bis 0,063 mm Durchmesser.
- Reinigung der erhaltenen Korngrößenfraktion durch wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser.
- Abtrennung der magnetischen Partikel mit einem Handmagneten.
- Säurebehandlung mit verdünnter HCl (ca. 10 %) für etwa 1 Stunde zur Entfernung von Karbonaten (diese beeinflussen die EPR-Analyse durch störende  $Mn^{2+}$ -Signale). Wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser (*pH*-Kontrolle).
- Trocknen bei 30 °C im Trockenschrank mit Luftzirkulation für ca. 3 Stunden
- Gewinnung der diamagnetischen Fraktion (hauptsächlich Quarz u. Feldspat) im Frantz-Isodynamic-Magnetscheider in drei Durchgängen bei Stromstärken von 0,8 A, 1,2 A und 1,4 A unter Anwendung variabler Neigungswinkel.
- Behandlung mit HF (Konzentration 51 %) jeweils etwa 50 Sekunden im Kältebad, da die Reaktion von HF mit Feldspat stark exotherm verläuft. Anschließend wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser (*pH*-Kontrolle).
- Ultraschallbehandlung in destilliertem Wasser zur Entfernung der an Quarz anhaftenden Reaktionsprodukte.

- Trocknen bei 30 °C im Trockenschrank mit Luftzirkulation während etwa 3 Stunden.
- Röntgendiffraktometrische Untersuchung der gewonnenen Quarzfraktion auf Fremdphasen (röntgendiffraktometrisch nicht nachweisbare Spuren von Zirkon, Glimmer und Schwermineralen können vorhanden sein).
- Schwerentrennung mit Bromoform (4 mal hintereinander) zur möglichst vollständigen Abtrennung der in Spuren vorhandenen Schwerminerale, insbesondere Zirkon.

Das so erhaltene Endprodukt ist ein sauberes polykristallines Quarzsubstrat. Seine Präparation ist zwar aufwändig, kann aber gegenüber manuellem Auslesen unter dem Mikroskop eine größere Menge von hoher Reinheit in kürzerer Zeit erzeugen. EPR-Messungen zeigten keinen Unterschied zwischen hammerzerkleinertem, unter dem Mikroskop handgepicktem Material und jenem, welches den kompletten Probenaufbereitungsprozess durchlaufen hatte, weder Zentrenverlust noch Zentrenzeugung durch Mahlprozesse und chemische Behandlung. Insbesondere wurde darauf geachtet, dass im Verlauf der Präparation der Lichteinfall auf das Probenmaterial möglichst gering ausfiel (siehe Ge-Zentren, *Kap. 4.4.3*).

Zusätzlich wurden einige Proben von Kluftquarz für die EPR-Analyse im Stahlmörser zerkleinert, auf eine Korngröße von 0,063 bis 0,1 mm mit Kunststoffsieben abgeseibt und danach in Königswasser gewaschen, um den Metallabrieb vollständig zu entfernen.

Ein entscheidender Faktor bei der Vorbereitung der Probe zum Messen mit der EPR ist die optimierte Einstellung des Füllungsgrades im Quarzglas-Probenröhrchen. Theoretisch gesehen, müsste der Füllungsgrad (Packungsdichte, Schüttdichte) durch ein genau bestimmtes Gemisch verschiedener Korngrößen optimiert werden. Praktisch gesehen ist dies aufgrund des hohen Aufwandes und der zur Verfügung stehenden Probenmenge jedoch kaum möglich.

Ein nicht zu vernachlässigender Faktor ist ferner der Rundungsgrad der Körner. Dieser ist insbesondere bei den Intensitätsmessungen der EPR zu berücksichtigen. Die in dieser Arbeit präparierten Gesteinsquarze waren überwiegend von rundlicher Gestalt. Beim Absieben des Probenmaterials auf die erforderliche Korngröße fallen auch längliche Teilchen durch das Sieb und können erhebliche Einkristalleffekte bewirken. Besonders machte sich dies bei den Kluftquarzen bemerkbar. Diese Effekte ließen sich mit Drehen der Probe im Resonator er-

kennen und mit mehrfachem Drehen und anschließendem Messen mitteln. Die Beimischung von Körnern, die kleinere Durchmesser als 0,063 mm hatten, wurde vermieden. Eine ungenügend gemittelte Orientierung der Kristalle ist zwar bei sehr kleinen Korngrößen praktisch vollständig eliminiert, aber der Füllungsgrad (Packungsdichte) ist weniger gut reproduzierbar. Außerdem bilden sich durch zunehmende Zerkleinerung zusätzliche Oberflächenzentren (z.B. E'-Zentren). Es ist daher ein Kompromiss unter Verwendung einer höheren Korngröße und der damit verbundenen stärkeren Richtungsanisotropie im Präparat einzugehen.

## 7.2 EPR-Untersuchungen

### 7.2.1 Gerätekonfiguration

Die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte mit einem Varian E-Line Spektrometer im Frequenzbereich des X-Bandes ( $\approx 9,5$  GHz). Das angelegte Magnetfeld konnte mittels eines Elektromagneten (Pol-Abstand 23 cm, Feldstärke bis 1,2 T) in einem Bereich von 0 bis 1 T variiert werden und wurde mit einer Frequenz von 100 kHz moduliert. Seine Kalibrierung erfolgte mit einem Bruker B-H15 Magnetfeld-Messgerät, basierend auf einer Hall-Sonde. Die Resonanzfrequenz wurde mit einem Frequenzzähler HP 5352 B gemessen. Zur Variation von  $T$  im Rechteckresonator Typ TE 102 zwischen 4,2 K und 300 K ( $\pm 0,1$  K) diente ein Helium-Gasflusskryostat ESR 900A der Firma Oxford Instruments. Die digitalisierte Spektrenaufnahme erfolgte mit einem IBM PS/2 50-Rechner in Verbindung mit einem Digitalmultimeter PREMA 5000 und dem B-H15 Magnetfeldmessgerät unter simultaner Aufnahme des Magnetfeldes und der Spektrenintensität. Die Spektren wurden anschließend mit den Auswerteprogrammen EPRPLOTS<sup>6</sup> sowie WINEPR 2.11<sup>7</sup> bearbeitet. Die Messparameter Magnetfeldbereich, Mikrowellenleistung, Modulationsamplitude, Messtemperatur, Zeitkonstante sowie Scangeschwindigkeit wurden nach den durch Vorversuche ermittelten besten Aufnahmebedingungen eingestellt (*Kap. 4.3*).

Zur Messung der Proben wurde das Quarzkörnerpräparat in eine unten abgeflachte Quarzglas Kapillare gefüllt, welche zusätzlich in ein äußeres Quarzglasrohr eingesetzt wurde. Dieses wurde luftdicht verschlossen und in den Durchflusskryostaten eingesetzt. Das äußere

---

<sup>6</sup> programmiert von D. JÄCKEL und A. AGEL, Marburg

<sup>7</sup> frei verfügbare Software der Firma BRUKER

Quarzglasrohr wurde durch zwei Öffnungen so modifiziert, dass eine stabile He-Strömung gewährleistet war. Hiermit konnte eine schnelle und konstante Temperaturanpassung erreicht und ein Temperaturgradient über die Probe somit vermieden werden.

### 7.2.2 Spektrensimulation

Die Simulation von EPR-Körnerspektren wurde mittels eines Computer-Programms nach NETTAR & VILLAFRANCA (1985) sowie mit dem Programm WIN-SIMFONIA 1.25<sup>8</sup> durchgeführt. Mit aus Untersuchungen an Einkristallen ermittelten  $g$ -Faktoren und HFS-Konstanten  $A$  (Literaturdaten) wurden unter Vorgabe der Anzahl der Schritte für die Winkel  $\varphi$  und  $\theta$  in den Ebenen parallel bzw. senkrecht zum angelegten Magnetfeld und dessen relevanten Bereiches mit Hilfe des Hamilton-Operators alle Resonanzübergänge und deren Intensitäten errechnet und daraus ein Pulverspektrum simuliert. Meistens wurden für  $\theta$  1.024 Schritte und für  $\varphi$  512 Schritte vorgegeben.

---

<sup>8</sup> frei verfügbare Software der Firma BRUKER, siehe auch Fußnote 7

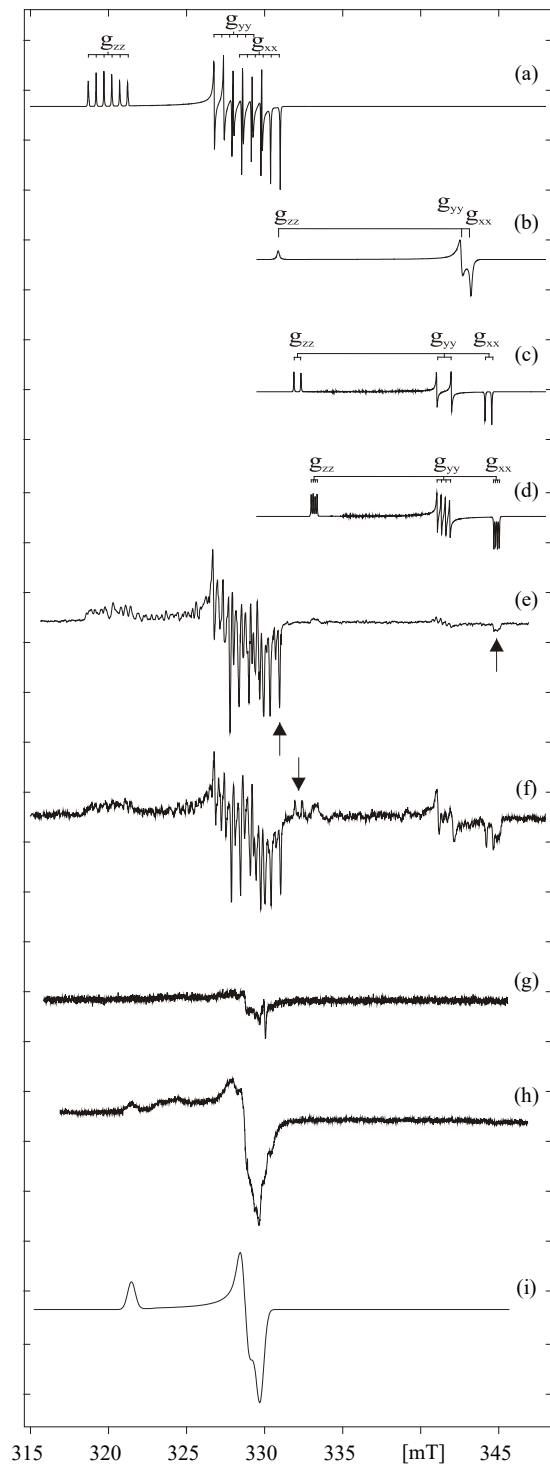


Abb. 7.2-1: Gemessene und simulierte Pulverspektren paramagnetischer Defektzentren:

- (a)  $[\text{AlO}_4]^0$  simuliert
- (b)  $[\text{TiO}_4]^\bullet$  simuliert,
- (c)  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$  simuliert,
- (d)  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$  simuliert,
- (e) Probe R-450 des Bedretto-Fensters,
- (f) Probe 111/92 des Eldzhurtinsky-Granits,
- (g) Spektrum des  $E'_1$ -Zentrums in der Probe Menz (0,1 mW),
- (h) Spektrum des OHC-Zentrums in Probe Menz (30 mW),
- (i) OHC-Zentrum simuliert.

Die Pfeile markieren die zur quantitativen Bestimmung verwendeten Peaks, sonst wurde die Amplitude des Hauptpeaks verwendet.

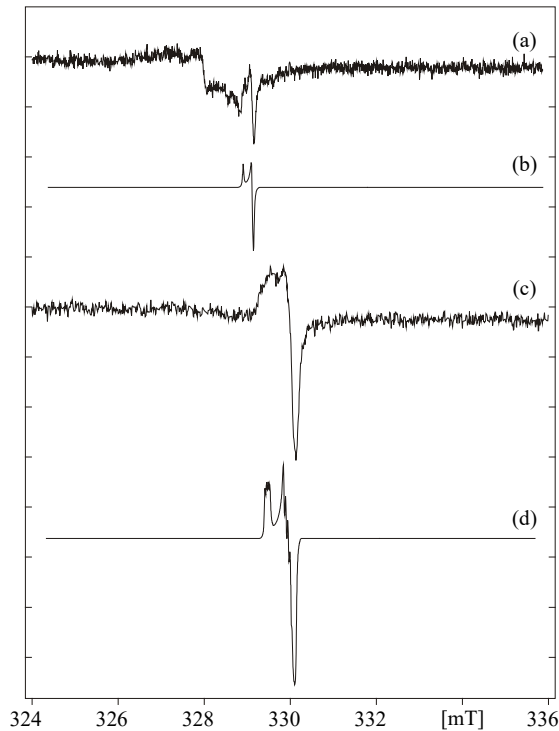


Abb. 7.2–2: Gemessene und simulierte Pulverspektren paramagnetischer Defektzentren.  
 (a) Spektrum des  $E'_1$ -Zentrums der Probe Menz mit OHC-Restsignatur,  
 (b) Simulation des  $E'_1$ -Zentrums,  
 (c)  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrum der mit 500 Gy  $\gamma$ -bestrahlten Probe R-1200,  
 (d) Simulation des  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrums.

### 7.2.3 Signalstrukturen und Parameter paramagnetischer Zentren

#### 7.2.3.1 $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum

EPR-Messungen des  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums wurden bei  $T < 150$  K durchgeführt, wobei das Elektronenloch an einem O mit dem längeren Bindungsabstand zu Si lokalisiert werden kann. Vorversuche ergaben für das in dieser Arbeit verwendete Probenmaterial eine optimale Messtemperatur von 70 K (siehe hierzu AGEL 1992). Im Allgemeinen erstreckt sich das gesamte Al-Signal bei Messungen im X-Band über mehr als 0,012 T. Es zeigte in dem hier verwendeten polykristallinen Probenpräparat ein charakteristisches HFS-Spektrum mit drei Gruppen von 6 Linien (Abb. 7.2–1 a, e, f). Dieses entsteht durch die Wechselwirkung des Spins des an einem O-Atom lokalisierten ungepaarten Elektrons ( $S = 1/2$ ) mit dem Spin eines benachbarten  $^{27}\text{Al}$ -Kerns ( $I = 5/2$ , natürliche Häufigkeit 100 %). Betrachtet man die Sextette genauer, erkennt man, dass ihre Aufspaltungen nicht ganz gleichmäßig sind, was auf Kern-Quadrupol- und Kern-Zeeman-Wechselwirkungen zurückgeführt wird (WEIL 1984).

Weitere Komplikationen ergeben sich aus der möglichen Überlagerung von Spektren verschiedener Al-Zentren. Da nur die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Variante der Al-Zentren nach Lagerung bei Raumtemperatur stabil ist, könnte das überlagerte Sextett des angeregten Zustands  $[\text{AlO}_4]_{\text{ex}}^0$



(Kapitel 4.3.1) eine zusätzliche Strukturierung herbeiführen. Nach WEIL (1984) und DICKSON & WEIL (1990) lassen die HFS-Werte für  $\mathbf{g}$ , und  $\mathbf{A}$  der beiden Zentren  $[\text{AlO}_4]^0$  und  $[\text{AlO}_4]^0_{\text{ex}}$  entsprechende Überlagerungen erwarten, welche die beobachteten Signalstrukturen erklären könnten. Dies wird in wesentlichen Zügen durch detaillierte Simulation und Spektrensynthese von WALTHER (1995) bestätigt. Signale der E'-Zentren sowie  $[\text{GeO}_4/M^+]^0$ -Zentren liegen ebenfalls innerhalb des Al-Signal-Bereichs und können zu Deformationen beitragen. Die Häufigkeit von E'-und  $[\text{GeO}_4/M^+]^0$ -Zentren dürften jedoch im Verhältnis zu jener der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren deutlich zurücktreten.

HFS-Spektren kompensierter Al-Zentren  $[\text{AlO}_4/M^+]^+$  konnten für unsere Quarzproben (siehe Tab. 6–1) nicht nachgewiesen werden. Die gemessenen Eigenwerte der  $\mathbf{g}$ - und  $\mathbf{A}$ -Tensoren stimmen mit den Literaturdaten für das  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum überein (siehe Tab. 7.2–1 im Anhang). Die ermittelten Linienbreiten  $\Delta B_{\text{pp}}$  von Signalspitze zu Signalspitze betragen in der Regel  $1,3 \times 10^{-4}$  T. Die Abhängigkeit des Al-Signals von der Mikrowellenleistung ergab einen Sättigungsbeginn für die Zentren ab etwa 0,1 W; die Signalintensität stieg jedoch bis 0,2 W, der maximalen Leistung des verwendeten EPR-Spektrometers weiter an (siehe auch AGEL 1992, IKEYA 1993). Für alle Messungen wurde eine Leistung von 0,007 W verwendet, die sich im praktisch proportionalen Bereich des Verhältnisses Signalintensität/Mikrowellenleistung befand. Zur Konzentrationsbestimmung (siehe Kap. 7.2.4) wurde die Amplitude der Linie bei  $g_{\text{eff}} = 1,9912$  benutzt. Die an den Proben dieser Arbeit bestimmten Parameter  $\mathbf{g}$  und  $\mathbf{A}$  sind in Tabelle 7.2.3–1 zusammengestellt und können mit den entsprechenden Simulationen (Kap. 7.2.2) verglichen werden.

Tab. 7.2.3–1: Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums

$T$ : 70 K,  $MA$  (Modulationsamplitude):  $0,1 \times 10^{-3}$  T,  $MP$  (Mikrowellenleistung):  $7 \times 10^{-3}$  W,  $MF$  (Mikrowellenfrequenz): 9,237 GHz, Aufnahmegeschwindigkeit:  $2 \times 10^{-3}$  T/min.

*Ermittelt:*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,0011	2,0080	2,0598
<b>A</b> ( $^{27}\text{Al}$ ) [ $10^{-3}$ T]	0,622	0,613	0,504

*Simuliert (siehe Kapitel 7.2.2):*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,0003	2,0072	2,0596
<b>A</b> ( $^{27}\text{Al}$ ) [ $10^{-3}$ T]	0,618	0,613	0,504
Linienbreite [ $10^{-3}$ T]	0,05	0,05	0,05

### 7.2.3.2 $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentren

Das EPR-Spektrum von Ti-Zentren zeigt ähnlich wie jenes von Al-Zentren eine starke Linienverbreiterung mit zunehmender  $T$ . Es kann vornehmlich bei  $T \leq 130$  K beobachtet werden. Bei den Messungen von AGEL (1992) lag die optimale Messtemperatur um 60 K. In diesem Temperaturbereich wird die SHFS von Ti-Zentren spektral relativ gut aufgelöst, wobei die Intensitäten im Vergleich zu jenen der Al-Signale meist recht gering sind. In *Abb. 7.2–1 b, c, d, e, f* sind gemessene und simulierte EPR-Pulverspektren von  $[\text{TiO}_4/M^+]^0$ -Zentren dargestellt.

Die Zentren  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$  und  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$  können aufgrund der charakteristischen Lagen ihrer Resonanzlinien und HF-Aufspaltungen gut voneinander unterschieden werden. Das  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrum erzeugt drei Gruppen von je vier HFS-Linien (*Abb. 7.2–1, d*), bedingt durch den Kernspin  $I = 3/2$  von  ${}^7\text{Li}$  (natürliche Häufigkeit 92,5 %), wobei oft nur die HF-Auflösung im  $g_V$ -Bereich deutlich zu erkennen ist. Das  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Spektrum wird durch drei Gruppen von je zwei HFS-Linien, bedingt durch den Kernspin  $I = 1/2$  des Protons ( ${}^1\text{H}$ , natürliche Häufigkeit 99,985 %) charakterisiert. Die gemessenen Ti-Signale setzen sich meist aus den Spektren beider Zentren zusammen, wobei in der Regel das Li-kompensierte Zentrum intensiver ist. Dies wird auch durch die Simulation bestätigt (*Abb. 7.2–1 d*). Unkompensierte  $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentren konnten auch nach Bestrahlung nicht nachgewiesen werden, *Abb. 7.2–1 b* zeigt die Simulation dieses Defektzentrums. Zur Konzentrationsbestimmung (siehe *Kap. 7.2.4*) des  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrums wurde die Amplitude der Linie bei  $g_{\text{eff}} = 1,9101$  und für das  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentrum die Mittelwerte der Amplituden der beiden Linien bei  $g_{\text{eff}} = 1,9870$  und  $1,9842$  benutzt.

Die an den Proben dieser Arbeit bestimmten Parameter  $\mathbf{g}$  und  $\mathbf{A}$  sind in *Tabelle 7.2.3–2* (nächste Seite) zusammengestellt und können mit den entsprechenden Simulationen (*Kap. 7.2.2*) verglichen werden.

Tab. 7.2.3–2: Ermittelte und simulierte EPR-Parameter der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentren und simulierte EPR-Parameter des  $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentrums

$T$ : 70 K,  $MA$ :  $0,1 \times 10^{-3}$  T,  $MP$ :  $7 \times 10^{-3}$  W;  $MF$ : 9,237 GHz.

Aufnahmegeschwindigkeit:  $2 \times 10^{-3}$  T/ min.

Ermittelt:

Eigenwerte	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$			$[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
g-Tensor	1,910	1,930	1,978	1,9151	1,9309	1,9850
A ( $^7\text{Li}$ ) [ $10^{-3}$ T]	0,114	0,272	0,127	0,43	0,94	0,45

Simuliert (siehe Kapitel 7.2.2):

Eigenwerte	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$			$[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
g-Tensor	1,911	1,930	1,979	1,9151	1,931	1,9856
A ( $^7\text{Li}$ ) [ $10^{-3}$ T]	0,113	0,270	0,126	0,434	0,940	0,460
Linienbreite [ $10^{-3}$ T]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Simuliert für das  $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentrum (siehe Kapitel 7.2.2):

Eigenwerte	X	Y	Z
g-Tensor	1,9224	1,9242	1,991
Linienbreite [ $10^{-3}$ T]	0,12	0,12	0,12

### 7.2.3.3 Ge-Zentrum

Die Intensitäten von Ge-Zentren sind in den hier untersuchten Proben meist sehr schwach und die Überlagerung mit anderen paramagnetischen Zentren, z. B.  $\text{O}_2^{3-}$  (PLÖTZE 1995) oder  $\text{E}'$  (WALTHER 1995) führen zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung. Ge-Zentren konnten in der vorliegenden Arbeit nur in bestrahlten Quarzproben nachgewiesen werden. In allen gemessenen Spektren war die HF-Struktur schlecht aufgelöst. Immerhin stimmte das simulierte Spektrum relativ gut mit dem gemessenen überein (Abb. 7.2–2 c, d). Die in Tabelle 7.2.3–3 angegebenen g- und A-Werte liegen im Bereich der für  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren angegebenen Parameter. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Spektren um eine Überlagerung von (A)- und (C)-Zentren (WEIL 1971, DICKSON et al. 1991), bei denen die Ladungskompensatoren an unterschiedlichen Seiten des Tetraeders auf oder nahe der Kanalpositionen  $a_>$  und  $a_<$  lokalisiert sind (siehe Abb. 4.3–2). Na-kompensierte Ge-Zentren können aufgrund ihrer wesentlich kleineren Linienbreite ausgeschlossen werden. Die Ge-Zentren der hier untersuchten Proben ließen sich am besten bei Raumtemperatur studieren. Zur Konzentrationsbestimmung (siehe Kap. 7.2.4) wurde die Gesamtsignalamplitude (Signalspitze zu Signalspitze) verwendet.

Tab. 7.2.3–3: Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des  $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^0$ -Zentrums

$T$ : 295 K,  $MA$ :  $0,1 \times 10^{-3}$  T,  $MP$ : 1 bis  $30 \times 10^{-3}$  W;  $MF$ : 9,237 GHz.

Aufnahmegeschwindigkeit:  $2 \times 10^{-3}$  T/ min.

*Ermittelt:*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,0014	1,9988	1,9983
<b>A</b> ( $^{23}\text{Na}$ , $^7\text{Li}$ ) [ $10^{-3}\text{T}$ ]	nb	nb	nb

*nb: nicht bestimmbar*

*Simuliert (siehe Kapitel 7.2.2):*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,0014	1,999	1,9984
<b>A</b> ( $^7\text{Li}$ ) [ $10^{-3}\text{T}$ ]	0,055	0,05	0,02

*Zum Vergleich mit Literaturdaten siehe Anhang, Tabelle 7.2–1.*

#### 7.2.3.4 Fe-Zentrum

Die relativ breite Linie im EPR-Pulverspektrum bei  $g_{\text{eff}} \approx 4,3$  ist typisch für  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen an rhombisch verzerrten Tetraederplätzen in der Quarzstruktur. In amorphen Substanzen wie Glas ist die Resonanzlinie oft relativ scharf ausgeprägt (BRODBECK 1980). Die Spektren können Aufspaltungen zeigen, wenn lokale Ladungskompensationen durch entsprechende Ionen wie  $\text{Na}^+$  ( $^{23}\text{Na}$ :  $I = 3/2$ , natürliche Häufigkeit 100 %) stattfindet (AGEL 1992).

Das Signal bei  $g_{\text{eff}} \approx 4,3$  kommt oft zusammen mit einem breiten Signal bei  $g_{\text{eff}} \approx 2$  vor. Letzteres wird auf oktaedrisch eingebautes  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgeführt, welches sich eventuell auf verzerrt oktaedrisch koordinierten Zwischengitterplätzen ( $I_6$ -Position; LEHMANN & BAMBAUER 1973) oder in eingeschlossenen  $\text{Fe}^{3+}$  haltigen Mineralen befindet. AGEL (1992) ordnete die Linie bei  $g_{\text{eff}} \approx 2$  „Magnetit“-ähnlichen Eisenoxidpartikeln zu. Auch in Quarzproben der vorliegenden Arbeit konnten Fe-Zentren beobachtet werden. Mehr oder weniger geringe Spuren dieser Zentren waren praktisch immer vorhanden, jedoch für Quarz diagnostisch nicht gut verwertbar, da sie ebenso an Fremdmineraleinschlüsse gebunden sein können. Interessanterweise zeigten sich bei hoher Intensität von Fe-Zentren oft auch deutliche Linien von  $\text{Mn}^{2+}$ -Resonanz ( $^{55}\text{Mn}$ :  $I = 5/2$ , natürliche Häufigkeit 100 %). Möglicherweise werden submikroskopische Karbonatphasen eingebaut, die immer auch deutliche Konzentrationen von Fe und Mn enthalten. Die Fe-Zentren ließen sich am besten bei tiefen Temperaturen untersuchen.

*EPR-Parameter der Messung:*

*T:* 20 K, *MA* =  $0,1 \times 10^{-3}$  T, *MP:*  $10 \times 10^{-3}$  W; *MF:* 9,237 GHz

*Aufnahmegeschwindigkeit:*  $40 \times 10^{-3}$  T/min

### 7.2.3.5 E-Zentren

RINK & ODOM (1991) stellten im Rahmen geochronologischer Untersuchungen fest, dass das E'-Signal in Quarz aus einer Überlagerung von E'<sub>1</sub>-, E'<sub>2</sub>-, E'<sub>4</sub>- und E''<sub>123</sub>-Zentren im kristallinen Teil und E'<sub>α</sub>-, E'<sub>β</sub>- und E'<sub>γ</sub>-Zentren in amorphen Bereichen der Probe besteht. Dies erschwert natürlich die exakte Bestimmung der Linienlagen und lässt außerdem den Schluss zu, dass die Verwendung des E'-Signals zumindest für Datierungen problematisch ist, da alle unterschiedlichen Zentren voneinander abweichende Sensitivitäten gegenüber ionisierender Strahlung und *T* aufweisen können. TOYODA & IKEYA (1994a) vermuteten sogar, dass ein  $\gamma$ -induzierter Anstieg des E'-Signals durch ein unbekanntes Zentrum verursacht wird, dessen EPR-Signal mit dem E'-Signal überlappt.

*Abb. 7.2-1 (g)* und *Abb. 7.2-2 (a)* zeigen das E'-Zentrum zusammen mit Restsignalen des OHC-Zentrums, welches bei der zur Messung verwendeten geringen Mikrowellenleistung ( $0,1 \times 10^{-3}$  W) nur schwach ausgeprägt ist. In *Abb. 7.2-2 (b)* ist die Simulation des E'<sub>1</sub>-Zentrums wiedergegeben.

Die E'-Signale besitzen sehr schmale Linienbreiten. Sie sind bei Raumtemperatur bereits bei sehr kleinen Mikrowellenleistungen gesättigt. Die Spektren konnten in den hier untersuchten Proben im Bereich zwischen 150 K und 295 K gut beobachtet werden. Die optimale Temperatur lag bei 295 K (siehe auch AGEL 1992). Unterhalb 150 K überlagerten sich die Signallinien mit jenen des [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>-Zentrums. Bei Leistungen  $> 0,2 \times 10^{-3}$  W wird die Linienintensität deutlich geringer und eine Verbreiterung als Folge von Sättigung tritt ein. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Linienverbreiterung, wahrscheinlich bedingt durch die Überlagerung verschiedener Typen von E'-Zentren sowie durch die Anisotropie des polykristallinen Quarzmaterials beobachtet. Eine befriedigende Aufnahme der Signalstruktur war nur mit Modulationsamplituden kleiner als  $0,01 \times 10^{-3}$  T möglich; erst dann zeigte sich der rhombische Charakter des Signals deutlich.

Die an den Proben dieser Arbeit bestimmten Parameter  $g$  und  $A$  sind in *Tabelle 7.2.3–4* zusammengestellt und können mit den entsprechenden Simulationen (*Kap. 7.2.2*) verglichen werden.

*Tab. 7.2.3–4: Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des  $E'_{1}$ -Zentrums*

*T: 295 K, MA:  $0,1 \times 10^{-3}$  T, MP:  $0,1 \times 10^{-3}$  W; MF: 9,237 GHz.  
Aufnahmegeschwindigkeit:  $2 \times 10^{-3}$  T/ min.*

*Ermittelt:*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,00023	2,00054	2,00180
<b>A</b> ( $^{29}\text{Si}$ , $^1\text{H}$ ) [ $10^{-3}$ T]	nb	nb	nb

*nb: nicht bestimmbar*

*Simuliert (siehe Kapitel 7.2.2):*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,00030	2,00053	2,00179
<b>A</b> ( $^{29}\text{Si}$ , $^1\text{H}$ ) [ $10^{-3}$ T]	nb	nb	nb
Linienbreite [ $10^{-3}$ T]	0,03	0,03	0,03

*nb: nicht bestimmbar*

### 7.2.3.6 OHC-Zentrum

RINK & ODOM (1991) ordneten die Linien bei  $g = 2,050$ ,  $g = 2,010$  und  $g = 2,004$  dem Peroxy-OHC-Zentrum in Quarz zu, während die Linien bei  $g = 2,034$ ,  $g = 2,013$  sowie  $g = 2,004$  dem NBOHC zugewiesen wurden. WALTHER (1995) beschrieb folgende charakteristische Wendepunkte im Spektrum:  $g = 2,0473$ ;  $2,0333$ ;  $2,0120$ ;  $2,0085$ ;  $2,0035$  und  $2,0024$ . Da das Spektrum sehr komplex aufgebaut ist und Wechselwirkungen verschiedener Varietäten von Zentren miteinander vermutet werden, sind die gemessenen  $g$ -Werte hier in gewissen Grenzen variabel. Die Spektren können jedoch durch ihre charakteristische Form gut identifiziert werden. WALTHER (1995) zeigte durch Simulation und Spektrensynthese, dass sich meist verschiedene OHC-Zentren zu einem Gesamtsignal überlagern. Die von ihm ermittelten  $g_{\text{eff}}$  Werte für charakteristische OHC-Signalspitzen sind den hier bestimmten sehr ähnlich. *Abb. 7.2–1 (h)* zeigt ein gemessenes OHC-Spektrum im Quarz von Menzenschwand. *Abb. 7.2–1 (i)* stellt die zugehörige Simulation des OHC-Zentrums dar.

Die an den Proben dieser Arbeit bestimmten  $g$ -Werte sind in *Tabelle 7.2.3–5* aufgeführt und können mit den entsprechenden Simulationen (*Kap. 7.2.2*) verglichen werden.

*Tab. 7.2.3-5: Ermittelte und simulierte EPR-Parameter des OHC-Zentrums*

$T$ : 295 K,  $MA$ :  $0,1 \times 10^{-3}$  T,  $MP$ :  $30 \times 10^{-3}$  W,  $MF$ : 9,237 GHz

*Aufnahmegeschwindigkeit*:  $2 \times 10^{-3}$  T/ min

*Ermittelte  $g$ -Werte für charakteristische OHC-Signale:*

$g_x \approx 2,0014$ ;  $g_y \approx 2,0055$  und  $g_z \approx 2,0466$

*Für die Simulation wurden folgende Parameter eingesetzt:*

Eigenwerte	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>g</b> -Tensor	2,0014	2,0074	2,047
Linienbreite [ $10^{-3}$ T]	0,5	0,5	0,5

#### 7.2.4 Konzentrationsbestimmung paramagnetischer Zentren

Da das Absorptionsverhalten der EPR sehr empfindlich auf die Probe, die verwendeten Quarzkapillaren, den Quarzglasprobenhalter und die Position der Probe im Resonator reagiert, müssen diese Faktoren für quantitative EPR-Untersuchungen möglichst konstant gehalten werden. Zunächst wurde eine Tomographie des Resonators erstellt, um den Bereich optimaler Absorption und somit der höchsten Empfindlichkeit zu bestimmen. Die Proben, die immer in die gleiche Quarzkapillare gefüllt wurden, befanden sich stets auch im gleichen äußeren Quarzrohr. Die beste Position und Füllhöhe der Probe in der Quarzglas-kapillare (ca. 8 mm) wurde anhand der Tomographie des Resonators ermittelt und für alle Messungen konstant gehalten. *Abb. 7.2–3* zeigt die Abhängigkeit der EPR-Signalintensität einer punktförmigen Probe (Zuckerkohle) in zwei verschiedenen äußeren Quarzröhrchen (rote bzw. blaue Linie) in Abhängigkeit der vertikalen Position im Resonator.

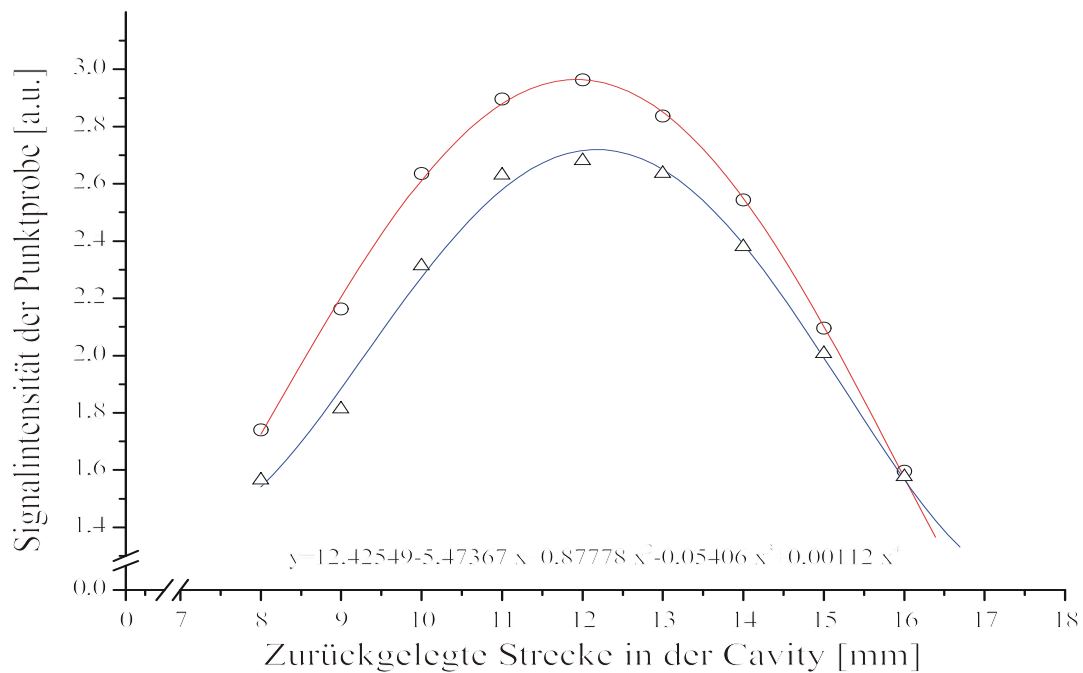


Abb. 7.2–3: Abhängigkeit der Signalintensität des punktförmigen Kalibrierstandards von der vertikalen Position der Probe im Resonator und von zwei verschiedenen äußeren Quarzprobenröhrchen (rote u. blaue Linie).

Aufgrund der geringen Größe der Quarzglas Kapillare (2,5 mm Außen- und etwa 1,9 mm Innendurchmesser) kann durch die Wahl einer geringen Korngröße eine geeignete Kornstatistik erreicht werden. Die Korngröße des polykristallinen Quarzkörnersubstrates betrug 100 bis 63  $\mu\text{m}$ . Die verwendeten, ineinander gestellten Quarzglasröhrchen und -kapillaren bewirkten einen zusätzlichen „sucking in“ Effekt, eine Verstärkung des Mikrowellenfeldes am Probenort, womit auch bei geringen Probenmengen gute Empfindlichkeiten erzielt werden konnten.

Die Bestimmung der Konzentration erfolgte über die Amplitude ausgewählter EPR-Linien der betroffenen paramagnetischen Zentren. Für die Al- und Ti-Zentren wurden die geeignetsten Signale durch Drehung der Probe im Resonator ermittelt. In Frage kamen jene mit der geringsten Intensitätsveränderung bei der Drehung. (siehe Abb. 7.2–1 e, f). Die Probe wurde je nach Empfindlichkeit 3- bis 6-mal in gleich großen Winkelschritten gedreht, gemessen, und der Intensitätsmittelwert sowie die Messfehler ermittelt. Mikrowellenleistung, Modulation, Aufnahmegeschwindigkeit, Temperatur und Verstärkung wurden für alle Proben bei der Intensitätsmessung eines bestimmten Zentrums gleich gehalten bzw. die Umrechnungsfaktoren bestimmt. Vor jeder Messserie und in konstanten Abständen innerhalb



der Serie wurde zur Überprüfung der Gerätestabilität eine mit  $Mn^{2+}$  dotierte MgO-Standardprobe mitgemessen.

Die relative Intensität  $I_{rel}$  der paramagnetischen Zentren wurde nach der Gleichung

$$I_{rel} = \frac{I_p \times 10000}{G_p \times m_p} \quad (7-1)$$

ermittelt. In (7-1) bezieht sich der Index P auf die Probe,  $I_p$  ist die Amplitude der ausgewählten Linie im EPR-Spektrum,  $G_p$  die elektronische Messverstärkung des Spektrometers und  $m_p$  die Einwaage der Probe. Die ermittelten Werte von  $I_p$  wurden in dieser Gleichung mit dem Faktor 10.000 multipliziert, um sie in Form von  $I_{rel}$  in Grafiken und Tabellen besser darzustellen.

Die Spinkonzentration  $C_p$  der  $[AlO_4]^0$ - und  $E'_1$ -Zentren konnte mittels zweier von Dr. D. Koshchug (Universität Moskau) gewonnenen Spinstandards (Quarz-Körnerproben) bestimmt werden, die in einem kalibrierten Doppelresonator aufgenommen und deren Spinkonzentrationen durch Doppelintegration digitalisierter EPR-Spektren gewonnen worden waren. Die Konzentration der  $[AlO_4]^0$ -Zentren im Standard CE-1 betrug  $C_s = 1,5 \cdot 10^{17}$  spins/g und die  $E'_1$ -Konzentration im Standard CE-4  $C_s = 2,2 \pm 0,3 \cdot 10^{16}$  spins/g.

Die Spinkonzentrationen  $C_p$  wurden nach der Formel

$$C_p = \frac{I_p \times C_s \times G_s \times m_s}{I_s \times G_p \times m_p} \quad (7-2)$$

berechnet. Die Indizes P und S stehen für Probe bzw. Standard.

Die Bestimmung absoluter  $C_p$ -Werte kann hohe Fehler aufweisen, da viele Parameter für jedes EPR-Spektrometer und jede Probe erhalten werden müssen. Daher wird in dieser Arbeit der relativen Intensitätsbestimmung der Vorzug gegeben. Zum approximativen Vergleich mit Untersuchungen anderer Autoren und zur Berechnung des auf Si-Gitterposition substituierten Al sind in den Tabellen 7.6 und 7.6-1 des Anhangs jedoch auch Spinkonzentrationen für  $[AlO_4]^0$ -Zentren geführt. Eigene Experimente zur Bestimmung absoluter  $C_p$ -

Daten mit von Prof. Dr. Jean-Marie Gaité (Universität Orleans) erhaltenen  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierten ZnS-Standards brachten nicht den gewünschten Erfolg, da eine leichte Basisliniendrift des EPR-Gerätes in Marburg bei den verwendeten Integrationsalgorithmen Fehler bis zu 20 % verursachte.

YORDANOV (1994) gibt für die Bestimmung der Spinkonzentration gegen einen Standard mit Hilfe digitaler Aufnahme des Spektrums sowie automatischer Basislinienkorrektur und Integration einen Fehler von 3 bis 5 % an. Unter Berücksichtigung der zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten für spezifische Signalintensitäten eines paramagnetischen Zentrums kann die quantitative EPR eine hohe Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit aufweisen (SIEBERT et al. 1994).

In der Literatur finden sich neben der geläufigen „Peak to Peak“- bzw. „Peak to Baseline“-Bestimmung der Signalhöhen verschiedene Ansätze zur quantitativen Spektrenauswertung. WALTHER & ZILLES (1994) sowie WALTHER (1995) benutzten hierfür die Anpassung von Referenzspektren, Hoch- und Tiefpassfilterung, sowie die Erstellung von Differenzspektren. JONAS (1997a, 1997b) schlug ebenfalls verschiedene Analysemethoden für die Signalverarbeitung vor, die zur Verbesserung der spektralen Auflösung und Entfernung von Interferenzen dienen, z. B. Fourier-Analyse, Non-Linear-Least Squares Fitting, Maximum-Likelihood-Common-Factor-Analysis (MLCFA). Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Spinkonzentration werden in diesen Veröffentlichungen ausführlich diskutiert.

### 7.2.4.1 Fehlerbetrachtung der EPR-Messung

In die EPR-Messergebnisse gehen sowohl statistische als auch systematische Messfehler ein. Die systematischen Fehler zu erkennen ist sehr problematisch und erfordert exakte Kenntnisse über die involvierten Prozesse der Messung. Die statistischen Fehlerquellen lassen sich hingegen mittels Fehlerrechnung und Fehlerfortpflanzung (HARDTWIG 1968, SCHÖNWIESE 1992) gut abschätzen.

Der statistische Fehler eines einzelnen Messwertes der EPR-Messung besteht aus folgenden Komponenten:

#### *1. Wägefehler der Probenmasse*

Die Probenmasse  $m$  in der Quarzglaskapillare kann mit der Analysenwaage auf 0,05 mg genau eingewogen werden, entsprechend einem relativen Fehler  $\Delta m$  von etwa 0,16–0,3 % bei Probenmassen von 15–30 mg.

### 2. Intensitätsfehler der Peakintensität

Bei der Spektrenauswertung wird ein Fehler  $\Delta I$  für die gemessene Signalhöhe (Peakintensität)  $I$  abgeschätzt. Wenn keine überlagernden Signale auftreten, entspricht der Fehler  $\Delta I$  der mittleren Rauschamplitude des Spektrums. Wenn eine Überlagerung mit anderen Signalen auftritt, müssen deren Fehler mit berücksichtigt werden. Die Signalfehler  $\Delta I$  lagen hier meist bei 2–15 % (je nach Defektzentrum).

### 3. Reproduzierbarkeit der Einzelmessung

Die EPR-Messung wird durch die Positionierung der Probe im Resonator, Schwankungen der Empfindlichkeit und der Mikrowellenleistung des Spektrometers, Temperaturschwankungen usw. beeinflusst. Die mittlere Reproduzierbarkeit  $\Delta R$  einer EPR-Messung beträgt etwa 3 % bei Verwendung eines Kontrollstandards (stabiles Quarzpulverpräparat mit bekannten EPR-Signalintensitäten für die jeweiligen Zentren).

### 4. Fehler des Kontrollstandards

Um die Reproduzierbarkeit der Messung nicht größer als 3 % zu halten, muss ein Kontrollstandard mit der Signalintensität  $K$  vor und nach einer Messserie mitgemessen werden. Der Fehler  $\Delta K$  der Intensität des Standards geht in die Berechnung der Signalintensität  $K$  der Probe mit ein, wobei die typischen Kontrollstandard-Fehler ( $\Delta K$ ) nicht über 1–2 % liegen sollten. Liegen die Werte darüber, muss von einer signifikanten Instabilität des EPR-Systems ausgegangen werden (Klystron-, Elektronik-, Temperaturinstabilität).

Unter Berücksichtigung der oben genannten Parameter ergibt sich für den Wert einer einzelnen EPR-Messung  $X$ , wobei

$$X = \frac{I}{K \times m} \quad (7-3)$$

ein statistischer Fehler  $\Delta X$ , wobei

$$\Delta X = X \times \sqrt{\left(\frac{\Delta I + \Delta R}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} \quad (7-4)$$

### 7.2.4.2 Bemerkungen zur Bestimmung absoluter Spinkonzentrationen

Die absolute Spinkonzentration einer Probe kann bestimmt werden, indem das erhaltene EPR-Spektrum zur paramagnetischen Suszeptibilität der Probe in Beziehung gesetzt wird. Die notwendigen Berechnungen sind jedoch kaum durchführbar, da die experimentellen Parameter genau bekannt sein müssen; sie sind jedoch nur schwer zu ermitteln.

Daher werden die ESR-Spektren der Proben mit jenen von Standards verglichen, für welche die Konzentration an ungepaarten Spinnmomenten bekannt ist. Die absoluten Spinkonzentrationen dieser Primärstandards ermittelt man z.B. durch Wägen bzw. mit Hilfe optischer Extinktionsmessungen. Geeignete Signale liefern z. B. frisch rekristallisiertes DPPH (2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl) (YORDANOV & Christova 1994), frische (tiefblaue)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle oder F-Zentren in Alkalihalogeniden. Langzeitstabile Sekundärstandards, die mittels Primärstandards geeicht wurden, werden zur Kalibrierung benutzt. Geeignete Sekundärstandards sind Zuckerkohle (HOSKINS et al. 1960), Picein (SCHMITZ et al. 1979, STÖSSER et al. 1984) oder synthetische Rubinkristalle (SINGER 1959). Auch andere, auf Kohlenstoffverbindungen basierende Radikal-Standards, wie Fusinite und synthetische Kohle besitzen hohe chemische Stabilität, geeignete Signalformen sowie günstiges Relaxationsverhalten (AUTERI et al. 1994).

Zur Fehlerminimierung bei der Bestimmung von Spinkonzentrationen, die sich auf Standards beziehen, ist es sehr wichtig, die experimentellen Parameter, wie dielektrische Verluste der Standards und der Proben, Positionierung der Proben und Probenhalter im Resonator, passende Verbindung von Hohlleiter und Resonator, Mikrowellenleistung, Detektorstrom, Aufnahmegeschwindigkeit, Modulationsamplitude, Signalverstärkung und Meßtemperatur besonders zu beachten.

Eine detaillierte Übersicht über den Stand der quantitativen EPR-Spektrometrie und spezifischer Probleme bei der Messung geben YORDANOV (1994) und NAGY (1994).

Die Spinkonzentrationen der Standards und der zu bestimmenden Proben ist in Bereichen unterhalb der Sättigung direkt proportional zur Fläche unter der EPR-Absorptionskurve (2. Integral des ursprünglichen EPR-Signals, welches die erste Ableitung des Absorptionssignals darstellt).

Die Integration der Spektren kann entweder graphisch, elektronisch oder digital mit dem Computer durchgeführt werden. Die Genauigkeit dieser Methode ist abhängig vom Signalrauschen, der Basisliniendrift und von Untergrundsignalen.

JONAS (1997a, 1997b) zeigt, dass ein wesentlicher Nachteil der Doppelintegrationsmethode darin besteht, dass überlagernde Signale unterschiedlicher paramagnetischer Spezies erfasst werden und die Stabilität gegenüber interferierender Signale gering ist. Außerdem ist die Prozedur numerisch unzuverlässig aufgrund der unvermeidlichen Basislinienkorrekturen.

Zur Bestimmung der Spinkonzentration mittels  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierter ZnS-Standards kamen bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Integrationsalgorithmen zum Einsatz. Diese wurden ebenfalls für das  $[\text{AlO}_4]^0$ -Spektrum angewendet. Die Basislinien der Absorptionssignale wurden mittels der Cubic-Spline-Funktion angepasst. Aus den oben genannten methodischen Problemen, z.B. der Erfassung überlagernder Signale sowie der Schwierigkeiten bei der Basislinienanpassung (Basisliniendrift durch die Lock-in-Detektion am EPR-Spektrometer in Marburg) wurden Fehler bis zu 20 Prozent ermittelt und daher diese Methode nicht weiter verfolgt.

### 7.2.5 EPR-Tomographie

Die Aufnahmen der EPR-Tomographie erfolgten im Institut der Pharmazie der Humboldt-Universität Berlin mit einem X-Band-ESR-Spektrometer Typ ERS 230, das vom Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau ZWG Berlin der Akademie der Wissenschaften (Berlin-Adlershof) erstellt worden war. Das Gerät arbeitete mit einem Rechteckresonator Typ TE102 und wurde mit Feldgradientenspulen (Eigenbau) speziell für Tomographie ausgerüstet (HERRLING 1988). Die Spektren wurden bei verschiedenen Mikrowellenleistungen im Bereich um  $7 \times 10^{-3} \text{ W}$  bei einer Temperatur von 77 K aufgenommen. Zur Kühlung diente ein Badkryostat mit verflüssigtem Stickstoff. Die Aufnahmeparameter sind in *Tabelle 7.2.5-1* dargestellt.

Ideal für die EPR-Tomographie sind singuläre schmale Absorptionslinien, wie sie beispielsweise in Diamanten nachgewiesen werden können (SCHERER & HAFNER 1996, SCHERER et al. 1997, 2001; THIELE & SCHERER 2000). Im Prinzip ist die EPR-Tomographie von  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekten schwieriger, da das Absorptionssignal, welches man für die Untersuchung der räumlichen Verteilung aussuchen muss, relativ breit ist. Die einzelnen Linien sind kaum

voneinander zu trennen. Folgende Proben ermöglichten aufgrund einiger ausreichend großer Quarzkörner die Aufnahme einer EPR-Tomographie:

Bedr, GNS-640, Menz, R-1900, R-2074, R-2304, R-2574, R-3659.

Es wurde auch die Tomographie einer Kluftquarzprobe aus dem Aaregranit (GNS-640) aufgenommen. Hierzu wurde eine Platte senkrecht zur c-Achse aus dem Quarz herausgeschnitten und aus dieser wiederum Stäbchen von etwa  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ cm}$  Kantenlänge geschnitten. Das hier verwendete Stäbchen ging diametral durch den Kristallquerschnitt, etwa parallel zu einer der **a**-Achsen. Das HF-Spektrum des  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentrums war leider nur von geringer Intensität, so dass die Auswahl eines geeigneten Spektrenabschnittes zur Aufnahme nicht einfach war. Mehrere Spektren (GNS01, GNS02, GNS03) wurden registriert, wobei bei GNS03 eine zusätzliche Drehung um  $30^\circ$  vorgenommen wurde (Drehachse: Längsachse des Stäbchens). Die Veränderung des spektralen Habitus weist hier auf eine inhomogene Verteilung der paramagnetischen Zentren oder auf eine Richtungsabhängigkeit der Zentren hin. Dieser Befund ist aufgrund der geringen Intensität nicht ganz eindeutig (*Abb. 7.2–7*).

Bei der Probe Menz des Menzenschwand-Granits (*Tab. 7.2.5–1*, Spektren Menz01, Menz02, Menz03, Menz04) handelte es sich um ein annähernd rundes Quarzkorn aus der granitischen Gesteinsmatrix. Es ergab sich ein Spektrum aus vielen Linien geringer Intensität womit wiederum Schwierigkeiten bei der Auswahl eines geeigneten Abschnittes zur Spektrenaufnahme verbunden waren. Dennoch scheint Spektrum Menz, im Unterschied zu jenem von Kluftquarz GNS-640 (*Tab. 7.2.5–1*), auf eine relativ homogene Verteilung der paramagnetischen Zentren hinzuweisen (*Abb. 7.2–8*).

Die Spektren von Quarzkörnern aus den Tunnelprofilen (*Abb. 7.2–5* und *7.2–6*) scheinen ebenfalls eine mehr oder weniger homogene Zentrenverteilung aufzuweisen, die jedoch nicht so deutlich erkennbar ist wie bei den untersuchten Quarzkörnern aus Menzenschwand.

Tab. 7.2.5–1: Tomographie-Aufnahmeparameter und Probencharakter der untersuchten Quarzproben

Probe	Spektrum	Sweep [mT]	Signaldämpfung [dB]	Modulations- amplitude [mT]	Form
BEDR	BEDR01	15	12	0,3	Nadelquarz natürlich
BEDR	BEDRETTO	12	6	0,4	Nadelquarz natürlich
GNS-640	GNS01	8	3	0,6	Quarzstäbchen
GNS-640	GNS02	5	6	0,3	Quarzstäbchen
GNS-640	GNS03	5	6	0,3	Quarzstäbchen, 30° gedreht
MENZ	MENZ01	6	12	1,2	rundliches Quarzkorn
MENZ	MENZ02	10	12	0,3	rundliches Quarzkorn
MENZ	MENZ03	15	12	0,1	rundliches Quarzkorn
MENZ	MENZ04	15	12	0,1	rundliches Quarzkorn
R-1900	R1900A	12	6	0,3	rundliches Quarzkorn
R-2074	R2074A	12	6	0,3	rundliches Quarzkorn
R-2304	R2304A	12	6	0,3	rundliches Quarzkorn
R-2574	R2574A	15	12	0,3	rundliches Quarzkorn
R-3659	R3659A	12	6	0,3	rundliches Quarzkorn

Die Beschreibung der methodischen Grundlagen der EPR-Spektroskopie in den Kapiteln 3 und 7 gelten auch für die EPR-Tomographie. Man benötigt für die räumliche Tomographie, im Unterschied zur eindimensionalen Spektroskopie, die Aufnahme eines Satzes von EPR-Spektren (Projektionen) mit einer räumlichen Kodierung. Dieser Satz wird mit einem genau definierten Gradienten des Magnetfelds gewonnen, der ein „inhomogenes“ Feld erzeugt.

Erste methodische Arbeiten zur EPR-Tomographie wurden neben anderen von EATON & EATON (1984) veröffentlicht. Die Grundlagen zur Aufnahme von Tomogrammen mit räumlicher Auflösung wurden von MALTEMPO und Mitarbeitern formuliert (MALTEMPO 1986, MALTEMPO et al. 1987, EATON et al. 1989, MALTEMPO et al. 1991a, EATON & EATON, 1995). Dazu ist der Einsatz eines so genannten gradierten Feldgradienten erforderlich. Die auf diese Weise erhaltenen Tomogramme zeigen daher EPR-Spektren als Funktion einer räumlichen Koordinate. Ein Experiment an einem Objekt mit der räumlichen Ausdehnung  $L$  und der Differenz  $\Delta B$  des Magnetfelds kann wie in *Abb. 7.2–4* beschrieben werden. Dabei entspricht das EPR-Spektrum bei einem spezifischen Wert des Gradienten einer Ansicht des Objekts aus einem bestimmten Projektionswinkel  $\alpha$ . Dieser Winkel ist in Bezug zur spektralen Achse definiert. Beispielsweise entspricht ein Winkel mit  $\alpha = 0^\circ$  einem Null-Gradienten und  $\alpha = \pm 90^\circ$  jeweils einem unendlichen großen Gradienten. Auf diese Weise enthalten alle zwischen diesen Werten liegenden Projektionen eine Kombination von spektraler und räumlicher Information.

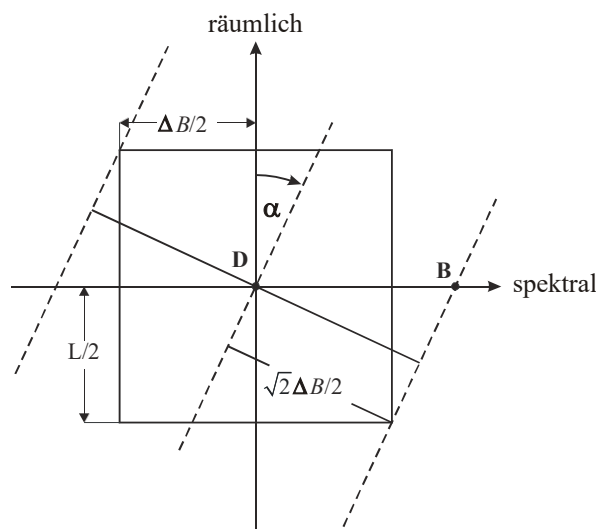
Die erforderlichen Feldgradienten werden über Spulen nach der Formel

$$G_{\alpha} = \tan(\alpha) \Delta B / L \quad (7-5)$$

für die Aufnahme eines vollständigen Satzes von Projektionen variiert. Um das Objekt abbilden zu können, muss neben der Variation des Feldgradienten auch die Sweepweite  $W$  im Verlauf des Experiments geändert werden, wie aus *Abb. 7.2-4* ersichtlich ist. Sie folgt in ihrem Verlauf der Gleichung

$$W = \sqrt{2} \Delta B / \cos(\alpha) \quad (7-6)$$

Da man keinen unendlich großen Feldgradienten erzeugen kann, wird der Maximalstrom durch die entsprechende Spulenkonstruktion limitiert und damit die zur Berechnung eines Tomogramms erforderlichen Projektionen um genau die Zahl verringert (missing projections), deren technische Realisierung aus apparativen Gründen ausgeschlossen ist. Diese fehlenden Projektionen werden durch den Verlauf der tatsächlich gemessenen Projektionen hochgerechnet (MALTEMPO et al. 1991b).



*Abb. 7.2-4:* Skizze eines spektral-räumlichen Experiments mit einem Pseudoobjekt der Dimension  $\Delta B \times L$ , die gestrichelten Linien zeigen Ecken und Zentrum bei einem Projektionswinkel  $\alpha$ ; (nach MALTEMPO et al. 1991a).

Für die hier dargestellten Tomogramme wurde jeweils ein Satz von 95 Projektionen (davon 12 missing projections) aufgenommen. Aus diesem wird mittels gefilterter Rückprojektion (Dekonvolution) eine Matrix von  $256 \times 256$  Punkten berechnet, die dann zur weiteren Auswertung zur Verfügung steht. Bei der Aufnahme des Satzes mit einem graduierten Feldgra-



dienten enthält diese Matrix somit 256 Spektren mit jeweils 256 Punkten. Die drei Achsen der 3D-Darstellung (*Abb. 7.2–5D* bis *7.2–8D*) dieser Matrix enthalten also jeweils Informationen zur räumlichen Verteilung, zu den spektralen Eigenschaften und zur Intensität. Jede Reihe der Abbildung repräsentiert das EPR-Spektrum an einer speziellen Position in der Probe und jede Amplitude der Abbildung die Intensität des EPR-Signals bei einem bestimmten Magnetfeld in Abhängigkeit der Position in der Probe.

An dieser Stelle sei auf eine Besonderheit der hier angewandten EPR-Tomographie hingewiesen. Während in der konventionellen EPR-Spektroskopie üblicherweise die erste Ableitung des Absorptionssignals registriert wird, fallen nach der Rückkonstruktion die anfallenden Signale in ihrer integrierten Absorptionsform an.

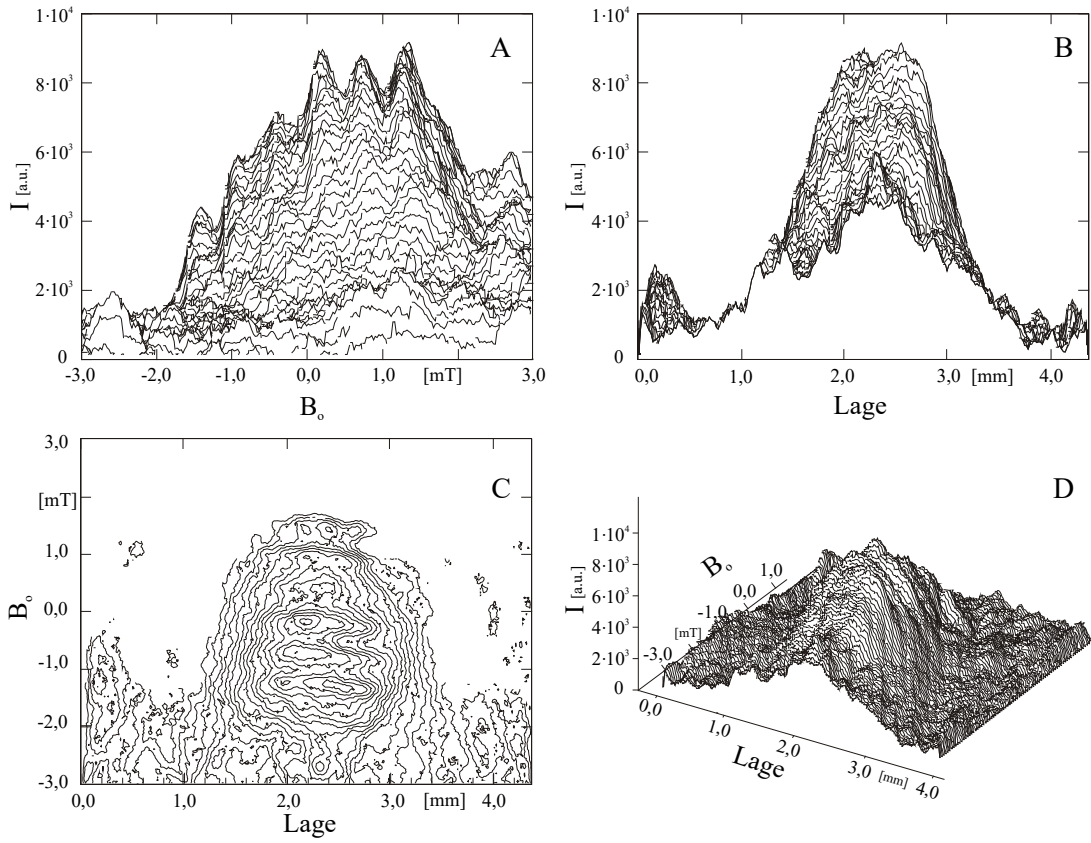


Abb. 7.2-5: EPR-Tomographie der Probe R-1900 in unterschiedlicher Projektionsweise.

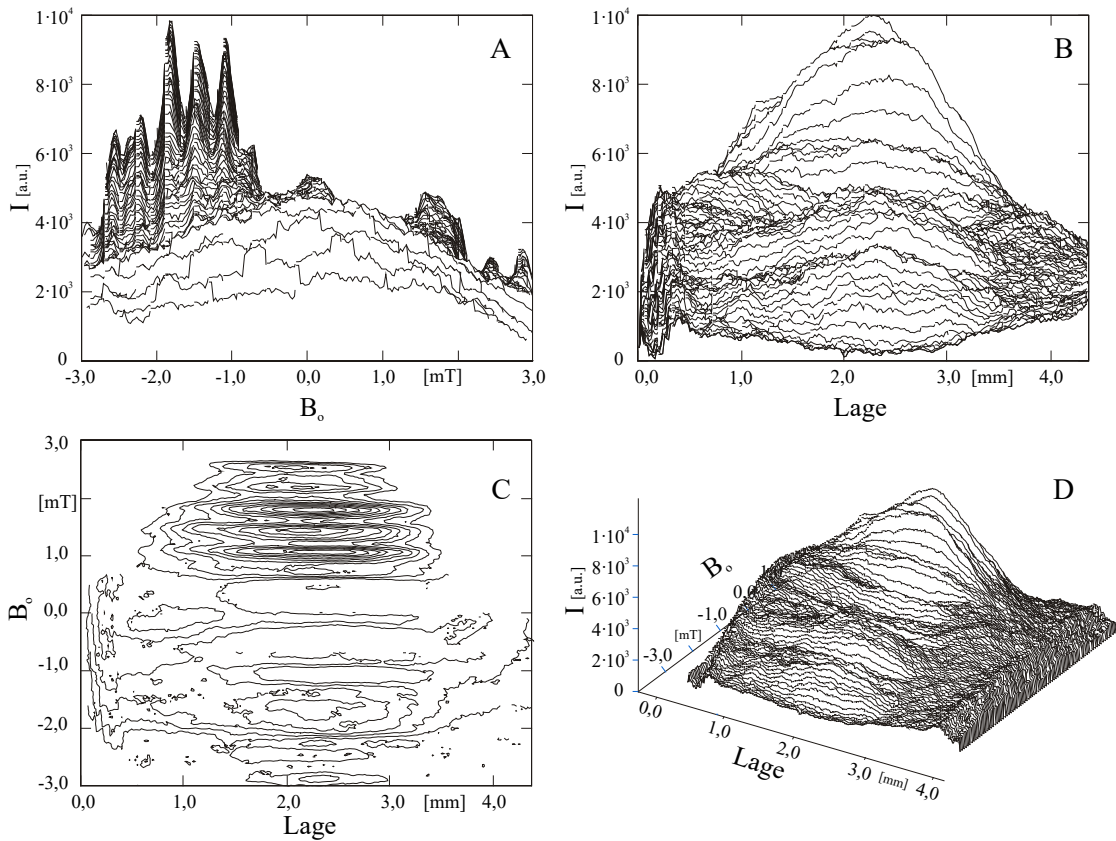


Abb. 7.2-6: EPR-Tomographie der Probe R-2574 in unterschiedlicher Projektionsweise.

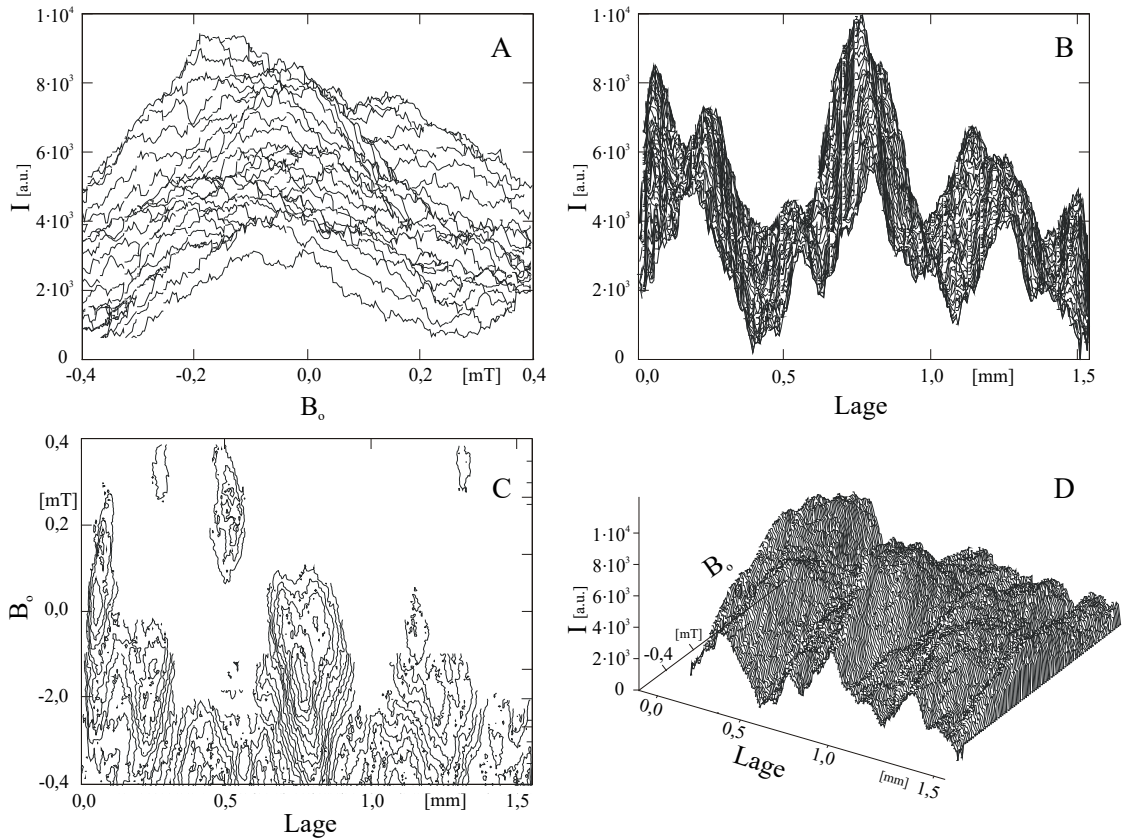


Abb. 7.2-7: EPR-Tomographie der Probe GNS-640 in unterschiedlicher Projektionsweise.

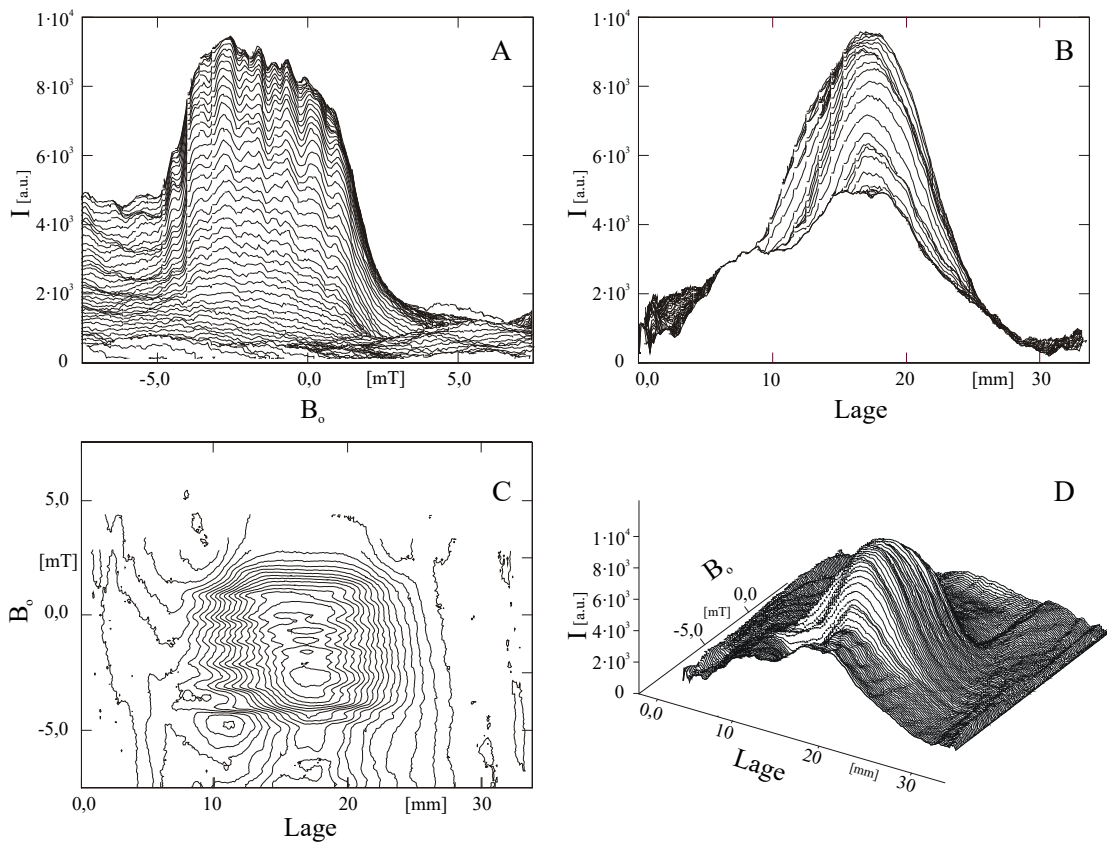


Abb. 7.2-8: EPR-Tomographie der Probe Menz in unterschiedlicher Projektionsweise.

### 7.2.6 Ergebnisse

Die zum Vergleich herangezogenen Quarzproben aus der Uranlagerstätte Menzenschwand zeigen ein interessantes Zentreninventar. Die Probe Menz III war einer wesentlich stärkeren natürlichen Strahlendosis ausgesetzt, die wohl im Zusammenhang mit der benachbarten Pechblendeadler steht. Diese Dosis erzeugte eine größere Zahl an strahleninduzierten Zentren in der Quarzstruktur (siehe relative Intensität der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren in *Tabelle 7.2.6-1* des Anhangs). Die Struktur wurde offensichtlich als solche in ihrer Integrität stärker in Mitleidenschaft gezogen, wie die hohe Konzentration von OHC- und  $\text{E}'_1$ -Zentren deutlich macht. Kompensierte Ti-Zentren können in Menz III wahrscheinlich deshalb nicht nachgewiesen werden, weil sie bei größerer Zentrendichte instabil werden und dann leichter Elektronen zur Rekombination mit Lochzentren freisetzen können, womit sie in den diamagnetischen Präcursorzustand (Vorzentrenzustand) überführt werden. AGEL (1992) und PLÖTZE (1995) beobachteten bei Konzentrationsabnahme der kompensierten Ti-Zentren mit zunehmender experimenteller Bestrahlung oft eine gleichzeitige Zunahme unkompensierter Ti-Zentren. Diese Zentren wurden in den hier untersuchten Proben jedoch nicht nachgewiesen (eventuell wegen zu geringer Bestrahlungsdosis).

### 7.3 $\gamma$ -Spektrometrie

Beim Zerfall radioaktiver Isotope im Gestein wird  $\gamma$ -Strahlung emittiert, die für jedes Isotop einen typischen Energiegehalt hat. Anhand der  $\gamma$ -Quantenergien der emittierten Strahlung können die radioaktiven Isotope ermittelt und quantifiziert werden. Einen Überblick über Theorie und Praxis der  $\gamma$ -Spektrometrie geben DEBERTIN & HELMER (1988). Geologische Anwendungen finden sich unter anderem bei RYBACH & HAFNER (1962), RYBACH et al. (1962), FÖHN & RYBACH (1967), LABHART & RYBACH (1971, 1974, 1976, 1980), KISSLING et al. (1978), MEDICI (1992), SCHWARZ et al. (1992, 1994) und RYBACH & SCHWARZ (1995).

#### 7.3.1 Experimentelles

Die  $\gamma$ -Spektrometrie der Gesteinsproben wurde am Institut für Geophysik der ETH in Zürich durchgeführt. Hierzu wurden die Proben gemahlen, getrocknet und nach Wägung in zylindrische Aluminiumdosen (0,6 mm Wanddicke, 285 ml Volumen) gefüllt, die eine für die  $\gamma$ -spektrometrischen Untersuchungen günstige Geometrie aufwiesen. Um die Einstellung des neuen, radioaktiven Gleichgewichts zu erreichen, wurde bis zur Messung der Proben etwa drei Wochen zugewartet. Bei Gesteinsproben ist im Allgemeinen mit geringen Aktivitäten zu rechnen. Daher müssen die Proben groß genug sein, um eine messbare Aktivität aufzuweisen, dürfen aber nicht zu groß sein, da die Selbstabsorption durch die Probe sonst zu hohe Ausmaße annimmt.

Der Messplatz (System der Firma Bächli Instruments) bestand aus einem Reinst-Ge-Detektor-System mit einem koaxialen n-type HP-Ge-Detektor, der einen Messbereich von 30 keV bis 10 MeV abdeckte. Die garantierten Spezifikationen waren: 25 % relative Ausbeute, Auflösung  $< 2,0$  keV bei 1.332 keV bzw.  $< 1,0$  keV bei 122 keV, sowie 25:1 Peak/Compton-Verhältnis. Der Detektorkristall hatte einen äußeren Durchmesser von 59,5 mm, 10,0 mm Lochdurchmesser, 0,5  $\mu\text{m}$  Totschicht und ein aktives Volumen von 122 cm<sup>3</sup>. Die Kappe mit dem eingebauten Kristall hatte 80 mm Durchmesser, einen Fenster-

eingang aus Aluminium, eine Länge von 134 mm bei einer Dicke von 0,5 mm. Das Detektorsystem war von einer Standard-Bleiabschirmung umgeben.

Der Kristall wurde in einem Standardkryostaten mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Detektorelektronik bestand aus einer Hochspannungsversorgung (0–5000 V, 100  $\mu$ A, Polarität umschaltbar) und einem hoch auslösendem Linearhauptverstärker. Die Signale wurden über einen 4096-Kanalanalysator ausgelesen und über einen Computer weiterverarbeitet. Die Messzeit betrug jeweils 80.000 Sekunden. Drei Proben wurden doppelt so lange gemessen und bei einigen Proben zur Überprüfung Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Messung der Signale sowie die Auswertung der Spektren erfolgten mit dem Softwarepaket INTERGAMMA<sup>9</sup>.

Für die Bestimmung der Radionuklide in einer Probe und deren Aktivität wurden die Vollenergie-Peaks (Photoabsorption) im Impulshöhenspektrum analysiert. Die Lage der Peaks ist ein Maß für die  $\gamma$ -Energie und erlaubt eine qualitative Aussage über die Anwesenheit von spezifischen Isotopen in der Probe. Die Peak-Fläche entspricht der Emissionsrate und damit der Konzentration des Isotops in der Probe. Das Auswerteprogramm konnte anhand vorher eingegebener Parametersätze, die Nuklidinformationen, Peak-Interferenzen und Kalibrierungsdaten enthielten, die vorhandenen Isotopen und deren Konzentration ermitteln.

Die Schwankung der Messimpulse um einen Mittelwert erzeugt einen Peak von der Gestalt der Gauß'schen Normalverteilung. Die Standardabweichung  $\sigma$  ist daher ein Maß für die Breite des Peaks und damit für den Fehler. Dieser ergibt sich dann aus  $2\sigma$  für die betreffende Aktivität.

Zur Bestimmung der Aktivitäten der <sup>232</sup>Th-Zerfallsreihe wurden die Aktivitäten der Nuklide <sup>228</sup>Ac, <sup>212</sup>Pb, <sup>212</sup>Bi und <sup>208</sup>Tl gemittelt. Jene der <sup>238</sup>U-Zerfallsreihe ergaben sich aus den Mittelwerten der <sup>214</sup>Pb- und <sup>214</sup>Bi-Aktivität. Die Berechnung der Isotopenkonzentrationen erfolgte über folgende Relationen:

$$1 \text{ ppm } ^{238}\text{U} \approx 12,4 \text{ Bq/kg}, 1 \text{ ppm } ^{232}\text{Th} \approx 4,0 \text{ Bq/kg}, 1 \% \text{ K} \approx 309 \text{ Bq/kg}$$

---

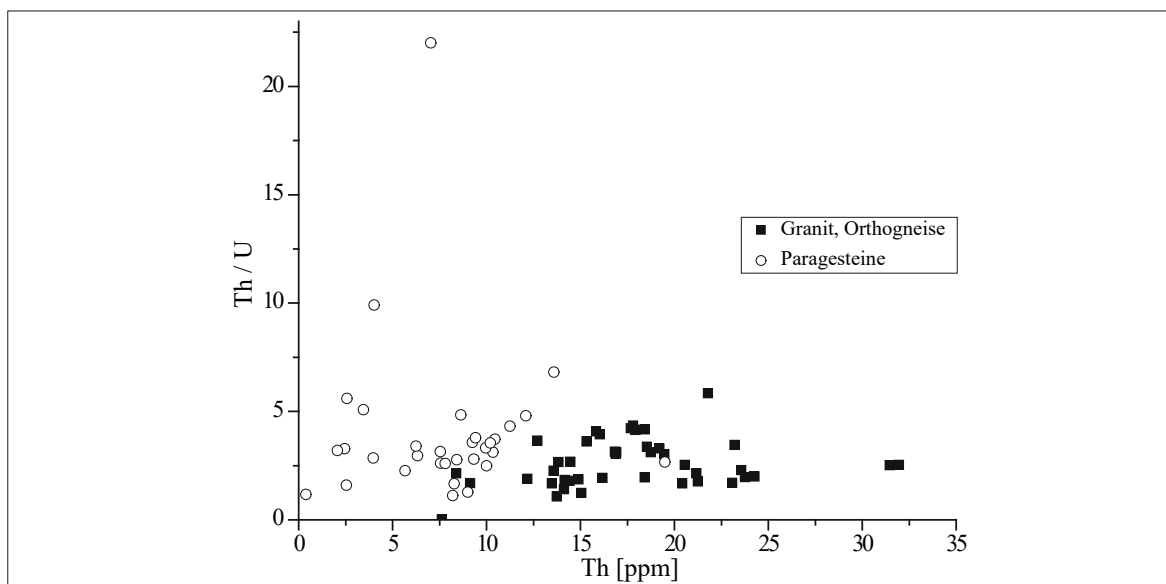
<sup>9</sup> Intertechnique Ltd., France

Fehler lagen im Bereich von etwa 5 bis 20 % und wurden als akzeptabel gewertet. Lediglich bei einigen Nukliden, wie  $^{235}\text{U}$ , die nur sehr geringe Aktivitäten aufwiesen, zeigten sich Fehlerbeträge von z.T. über 100 %.

### 7.3.2 Ergebnisse

Die  $\gamma$ -spektrometrisch gemessenen K-, Th- und U-Konzentrationen finden sich in der *Tabelle 7.3.2-1 (siehe Anhang)*. Nach KISSLING et al. (1978) kann man zur geochemischen Interpretation der K-, Th- und U-Gehalte die K/U- und Th/U-Verhältnisse mit den Th- und U-Gehalten in Beziehung bringen. Die Proben aller untersuchten Profile und eine Probe der Uranlagerstätte Menzenschwand im Schwarzwald sind in den *Abb. 7.3-1* und *7.3-2* aufgetragen. Im Wesentlichen nimmt das Th/U-Verhältnis mit steigendem U-Gehalt ab (*Abb. 7.3-2*). Somit wird das Th/U-Verhältnis vor allem durch den U-Gehalt bestimmt. Es scheint jedoch nicht vom Th-Gehalt abzuhängen (*Abb. 7.3-1*), d.h. das U diktiert das geochemische Verhalten von Th.

In den *Abb. 7.3-1* und *7.3-2* wurde zwischen Granit und Orthogneis als einer Gruppe und Paragesteinen als zweiter Gruppe differenziert. Es zeigt sich, dass dieser geochemische Trend für die Granite, Granitgneise und Orthogneise innerhalb gewisser Schwankungen



*Abb. 7.3-1:*  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum  $^{232}\text{Th}$ -Gehalt

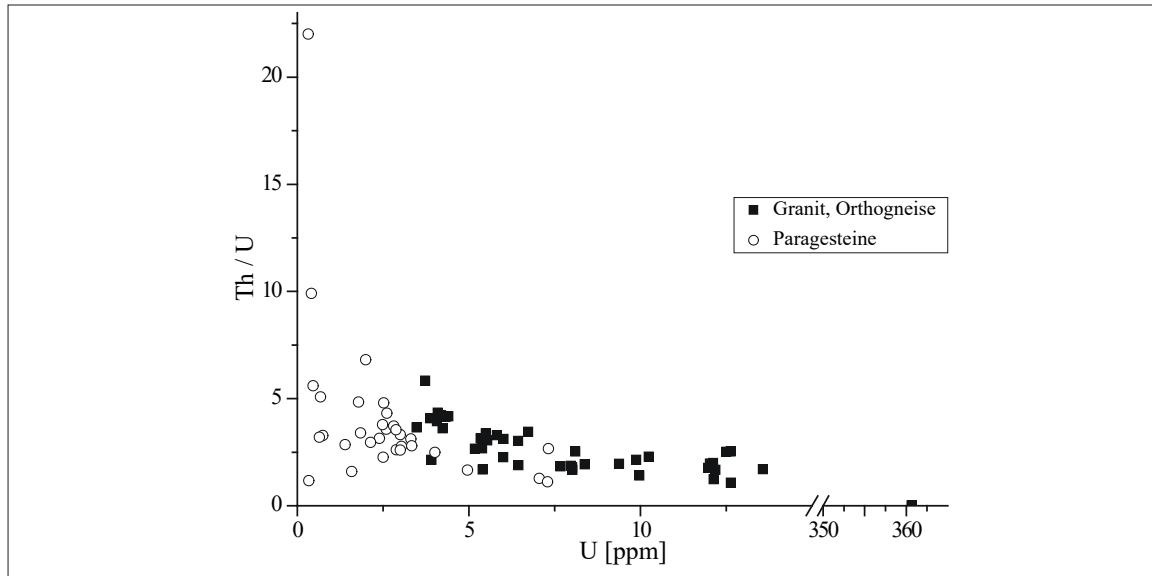


Abb. 7.3–2:  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum  $^{238}\text{U}$ -Gehalt

deutlich ist. Die Paragesteine ergaben keine überzeugende Korrelation zwischen dem Th/U-Verhältnis und der U-Konzentration bei gleichzeitig großer Streuung der Werte. KISSLING et al. (1978) fanden eine Abnahme nach dem Exponentialgesetz, welche mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt (Abb. 7.3–2). Die Granite nehmen typischerweise eine große Spannbreite der U-Konzentration mit räumlicher Zonenbildung innerhalb der Intrusion von innen nach außen, hier von 2,5 bis 14 ppm ein. Die Vergleichsprobe aus der Uranlagerstätte Menzenschwand (Schwarzwald) zeigte eine deutlich höhere U-Konzentration. In Orthogneisen und anderen metamorphen Gesteinen herrschen niedrigere Werte vor. Hohe Th/U-Verhältnisse können auf Verarmungsprozesse von U, z.B. durch Verwitterung, hinweisen, da U generell mobiler ist als Th.

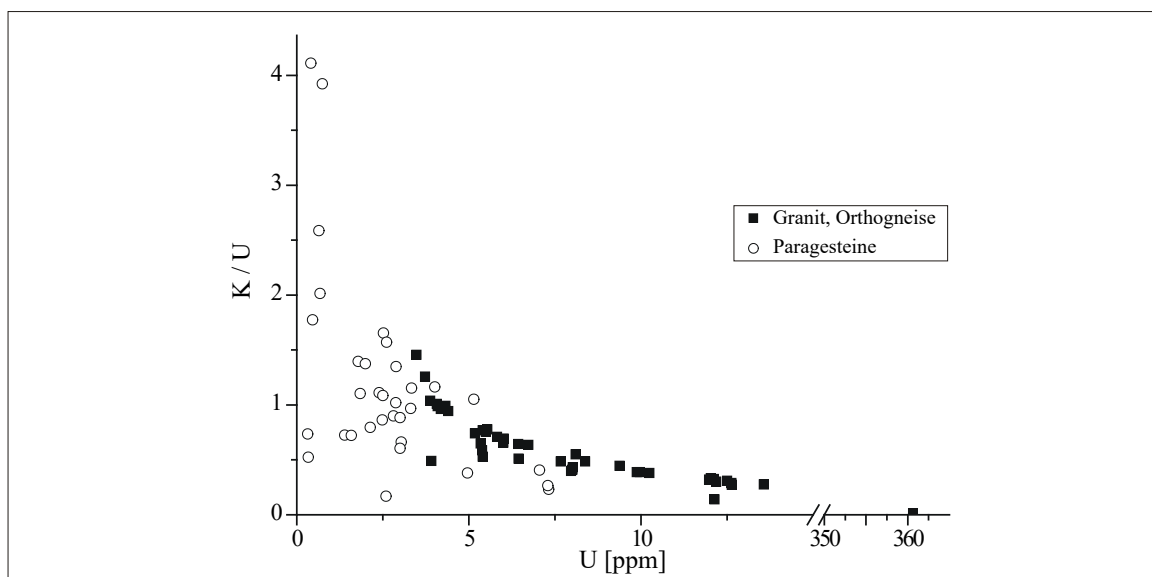


Abb. 7.3–3:  $\text{K}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis zum U-Gehalt



Abb. 7.3–3 demonstriert eine deutliche, exponentielle Abnahme des K/U-Verhältnisses mit der U-Konzentration für die Granite und Orthogneise. Für die Paragesteine lässt sich nur ein mit der U-Konzentration abnehmendes K/U-Verhältnis bei gleichzeitig starker Streuung der Werte feststellen.

K ist ein Bestandteil vieler gesteinsbildender Minerale, wie z.B. Feldspat und Glimmer. Daher ist eine recht homogene Verteilung der K-Gehalte vorhanden. Aus den hier beschriebenen Abhängigkeiten zeigt sich, dass hauptsächlich das Verhalten von U in den Graniten und Orthogneisen den geochemischen Trend im heutigen Verteilungsmusters von U und Th bestimmt (siehe auch KISSLING et al. 1978). In *Tabelle 7.3.2–1* des *Anhangs* sind zum Vergleich der Werte aus dem Gotthard-Gebiet noch solche einer Probe aus dem Schwarzwald (Menz II) hinzugefügt.

## 7.4 Bestimmung der Gesteinsdosisleistung

### 7.4.1 Die externen und internen Dosisleistungen

Die Gesteinsradioaktivität ergibt sich hauptsächlich aus dem radioaktiven Zerfall der Isotope  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ , wobei der Anteil des  $^{235}\text{U}$  meist vernachlässigbar gering ist, da es nur zu 0,72 % in natürlichem Uran vorkommt. Die entsprechenden Konzentrationen  $C_K$ ,  $C_{\text{Th}}$  und  $C_U$  im Gestein wurden mittels  $\gamma$ -Spektrometrie (*Kap. 7.3, Tab. 7.3.2–1*), jene im Quarz mittels der Neutronenaktivierungsanalyse (*Kap. 7.7, Tab. 7.7–1*) zur Bestimmung der (externen) Dosisleistung,  $D_G$ , des Gesteins bzw. der (internen),  $D_Q$ , von Quarz ermittelt. Die Summe von  $D_G$  und  $D_Q$  entspricht der Gesamtdosisleistung  $D_{\text{tot}}$ .

Aus diesen Werten für die Dosisleistung  $D$  ergibt sich die vom Quarz akkumulierte Gesamtdosis  $D_a$  über die Zeit  $t$  bis zum Zeitpunkt  $t_a$  mit der Gleichung (7.4-1)

$$D_a = \int_0^{t_a} D(t) dt \quad (7.4-1)$$

wobei sich  $t$  auf die Zeit bezieht, während der das Gestein letztmals unterhalb der Schwelltemperatur  $T_S$  befand. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass  $D_a$  nicht nur von  $t$ , sondern auch von der Temperatur  $T$  abhängt, d.h. mit zunehmendem  $T$  abnimmt.

Zur Ermittlung von  $D$  werden oft unzulässige Vereinfachungen gemacht, um die Berechnung der internen Leistungsbeiträge  $D_Q$  (aus dem Quarzkorn) der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung zu vermeiden. Diese können jedoch einen erheblichen Beitrag zu  $D$  liefern. Es kommt dann in der Regel zu einer Unterbestimmung von  $D$ . Dies ist insbesondere bei der Datierung von Proben z.B. in der Archäometrie ein Problem.

Die Berechnung der Dosisleistungen aus den externen und internen Strahlungsbeiträgen der Isotope ist ein überaus komplexes Unterfangen. Es wurde in der Literatur vielfach diskutiert, besonders sei hier auf umfassende Arbeiten von BELL (1976, 1977, 1979), AITKEN (1976, 1985), NAMBI & AITKEN (1986) und GRÜN (1989) hingewiesen. Auch spezifische Abschwächungskoeffizienten  $a$  spielen eine Rolle, wenn inhomogene Kornformen bzw. Körner ab einer gewissen Größe vorhanden sind (MEJDAHL 1979, AITKEN 1985, GRÜN 1987). Da die mittleren Reichweiten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlungskomponenten mit  $\sim 20 \mu\text{m}$  bzw.  $\sim 2 \text{ mm}$  im Vergleich zur  $\gamma$ -Strahlung mit etwa  $30 \text{ cm}$  relativ gering sind, müssen bei Körnern mit entsprechend größeren Radien die Koeffizienten  $a$  berücksichtigt werden: Je größer die Quarzkörner, desto kleiner sind die externen Beiträge und desto größer die internen Beiträge durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlungsanteile. Bei Quarz ist der  $\gamma$ -Anteil fast ausschließlich ein externer Beitrag. Erst Körner mit einem Durchmesser  $> 1 \text{ cm}$  zeigen eine merkliche Abschwächung der  $\gamma$ -Strahlung und damit auch eine bemerkbare Selbstabsorption. Beim Quarz aus den hier untersuchten Gesteinen des Gotthardmassivs sind die Durchmesser im Gestein praktisch durchwegs  $< 1 \text{ cm}$ , meist sehr viel kleiner (*siehe Kap. 5, insbesondere die dortigen Unterkapitel über Quarz*).

Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung haben die gleichen Zentrenerzeugungseffizienzen pro absorbierter Energiedosis, d.h. pro  $Gy$ . Die  $\alpha$ -Strahlung hat jedoch eine so große Ionisationsdichte, dass ein großer Teil der erzeugten Defekte rekombiniert; d.h. nur ein geringer Teil der absorbierten  $\alpha$ -Energie erzeugt Defekte. Die resultierende Zentrendichte ist um einen Faktor  $k$  geringer als bei der  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Strahlung. Für Quarz wird hier zur Berechnung des  $\alpha$ -Dosisanteils ein Wert von  $k = 0,1$  angenommen (GRÜN et al., 1999).

Eine Abschwächung der radioaktiven Strahlung durch Wasser kann vernachlässigt werden, da der exemplarisch beim Rotondo-Granit vorhandene Porenraum bei eventueller Wassersättigung mit 0,9–2,2 % zu gering wäre (siehe Kapitel 7.9 Porositätsbestimmung). Eine Korrektur für  $D$  ist erst ab Wassergehalten  $> 10\%$  erforderlich.

Da die Körner im Gestein keine einheitlichen Größen und Formen besitzen, ergibt sich das Problem, dass man für eine korrekte Berechnung der absorbierten Strahlungsdosis eine statistische Analyse der Korngrößenverteilung erstellen sowie einen Kornformparameter definieren müsste. Bei einer vorhandenen Gesteinstextur müsste auch ein Texturparameter eingeführt werden. Beides wäre sehr kompliziert und aufwendig. Der durch diese Vernachlässigungen entstehende systematische Fehler muss somit in Kauf genommen werden.

Abb. 7.4–1 stellt die Situation modellhaft für die Emission von  $\beta$ -Strahlung dar. Interessante neuere Ansätze versuchen, die Dosisanteile beispielsweise von  $\beta$ -Strahlung in Kornaggregaten durch Simulationen und statistische Betrachtungen der Korngrößenverteilungen zu simulieren. Gerade für solche Strahlungsanteile mit niedriger Reichweite ist ja ein homogenes Strahlungsfeld in normaler, in der Regel ungleichkörniger Gesteinsmatrix nicht

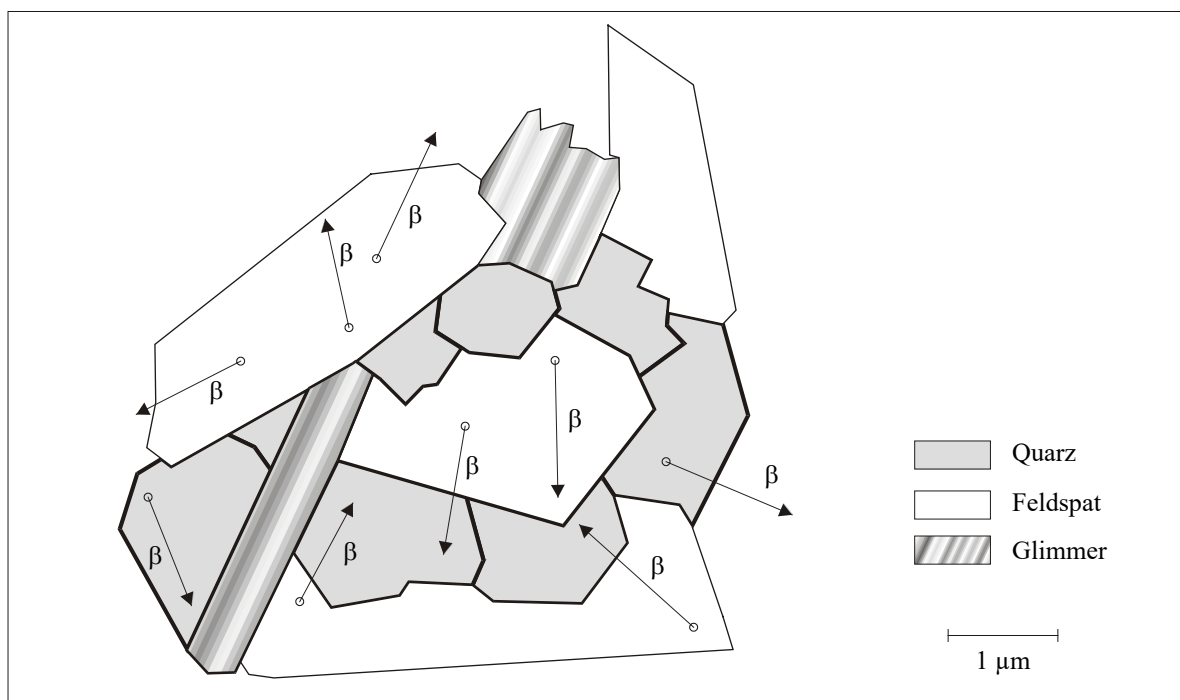


Abb. 7.4–1: Quarz-Feldspat-Glimmer-Gefüge z.B. im Rotondo-Granit (Kap. 5.2.1.5.1). Diese Gefügestruktur ist auch für die oberkarbonischen Granitstöcke und granitischen Gesteine der Cavanna-Serie (Kap. 5.2.2.4.1) typisch, die eine durch metamorphe Umkristallisation erzeugte Textur aufweisen. Die Pfeile zeigen die Erzeugung externer und interner Dosisleistung durch  $\beta$ -Strahlung.

mehr gegeben. Eine für Strahlungspartikel-Materie-Wechselwirkung am CERN entwickelte Software GEANT4 (AGOSTINELLI et al. 2003) wurde daher erstmals beispielhaft von GUÉRIN et al. 2015 verwendet, um die  $\beta$ -Strahlungsverteilung in einer Sandprobe zu ermitteln (siehe Abb. 7.4–2). Die Methode ist ein vielversprechender Ansatz, die komplexen Verhältnisse der Strahlungsemissions- und –absorptionsvorgänge im Gestein räumlich relativ exakt zu erfassen und in der Kalkulation zu berücksichtigen, um möglichst genaue Werte für den Strahlungsanteil im Zielmineral zu erhalten. Es ist vorstellbar, in Zukunft auch Gesteinsgefüge z.B. mittels 3D-tomographischer Methoden wie Micro-Computertomographie (*micro-CT*) zerstörungsfrei zu analysieren und den so ermittelten Datensatz als Grundlage zur Simulation der Strahlungsverteilung zu verwenden. Damit sollte die Berechnungsunsicherheit deutlich zu minimieren sein.

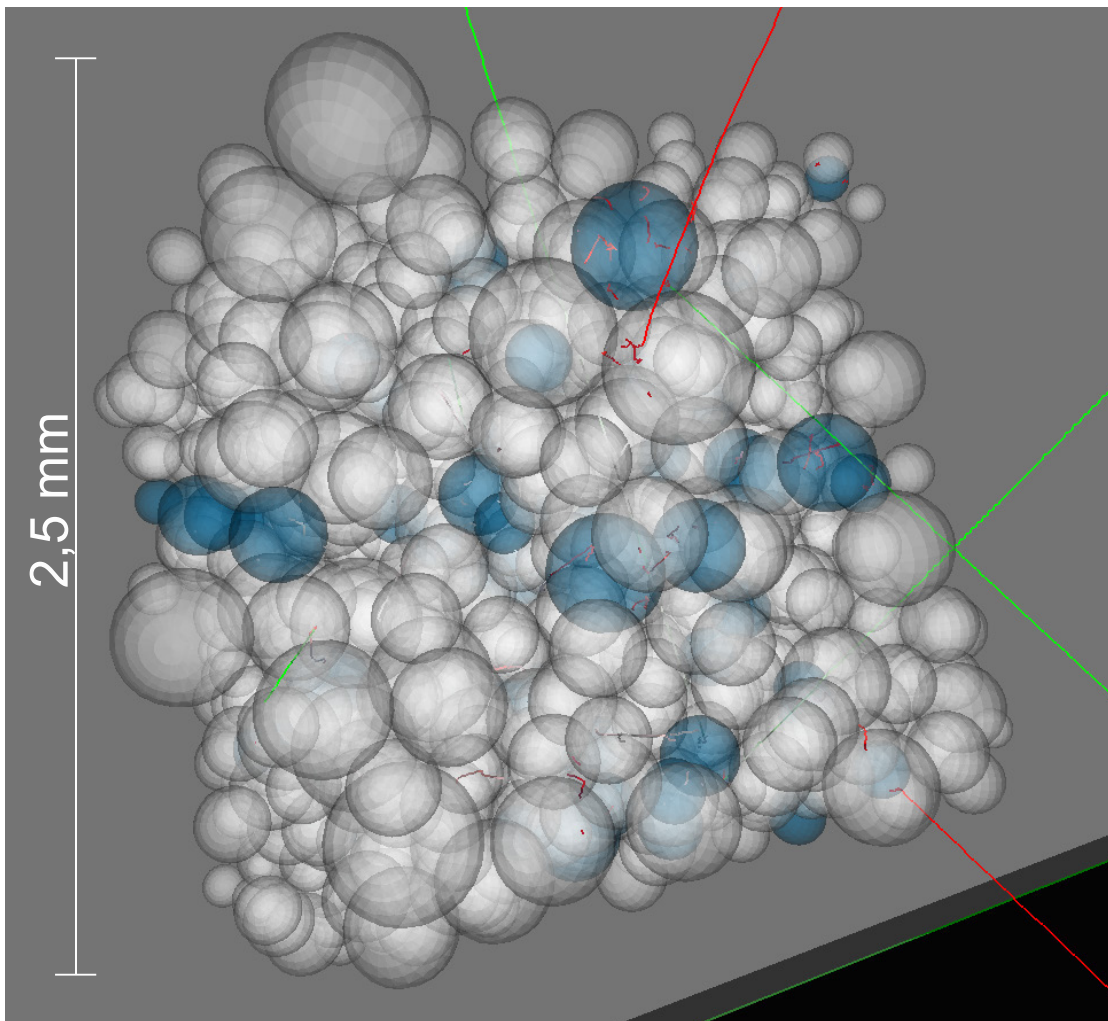


Abb. 7.4–2: Simulation der  $\beta$ -Radioaktivität mit der GEANT4 Software in einer willkürlichen Anordnung von Sphären, die eine Sandprobe repräsentieren. Spuren der  $\beta$ -Strahlen in rot, Sekundärphotonen in grün. Kalifeldspatkörner (radioaktiv) in blau, nicht radioaktive Körner (Na-Feldspat, Quarz) in grau (aus: GUÉRIN 2018).

Zur Berechnung der Dosisleistung werden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- a) Makroskopisch sind räumliche Änderungen der Dosisleistung in der jeweiligen, aus dem Profil entnommenen Gesteinsprobe (in der Regel mehrere Kilogramm) vernachlässigbar gering. Die Radionuklide als auch die Strahlen absorbierenden gesteinsbildenden Minerale sowie die Porenräume sind näherungsweise homogen im Probenkörper verteilt. Bezüglich der Strahlungsabsorption kann von einem homogenen Strahlungsfeld ausgegangen werden, d.h. einer „quasi unendlichen Matrix“. Das bedeutet, dass innerhalb eines Volumens mit einer Dimension größer als die Reichweite der Strahlen deren Absorption der Emission gleichgesetzt werden kann.
- b) Der Verlust an Radon ist vernachlässigbar. Für das am längsten lebende Isotop  $^{222}\text{Rn}$  der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe beträgt die Halbwertszeit nur 3,8 Tage und die Gesteinsporosität ist zu gering, um eine nennenswerte Wegdiffusion von Rn in dieser Zeit zu erlauben (geringe bzw. fehlende offene Porosität und Wegsamkeiten). Rn-Verlust ist hingegen dort möglich, wo z.B. Störungszonen und Klüfte vorhanden sind oder waren.
- c) Die Gesteinsprobe ist im radioaktiven Gleichgewicht, d.h. die Aktivität jedes Radionuklides in der Zerfallsreihe ist gleich.
- d) Der Leistungsbeitrag der kosmischen Strahlung,  $D_{\text{kosm}}$ , ist im hier betroffenen Gebiet etwa  $D_{\text{kosm}} = 570 \mu\text{Gy/a} = 65 \text{ nGy/h}$  bei angenommener durchschnittlicher Höhe  $h$  von 1500 m. Dieser Wert berechnet sich nach der Gleichung  $D_{\text{kosm}} [\text{nGy/h}] = 37 \times e^{(0,38 \times h [\text{km}]})$  (MURITH & GURTNER 1993). Er ist im Tunnelprofil relativ gering und gleich bleibend, da schon nach etwa 50 m Überdeckung die kosmische Dosisleistung auf etwa 1 % des ursprünglichen Wertes fällt (KOMURA & SAKANOUÉ 1985). Nur direkt an den Tunnelportalen wäre eine diesbezügliche Korrektur sinnvoll.

Einschränkungen dieser Annahmen ergeben sich unter anderem aus folgenden Phänomenen:

- a) In unmittelbarer Nachbarschaft der Quarzkristalle können starke Strahlungsschwankungen bezüglich  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung auftreten, wenn akzessorische, radioaktive Minerale, wie Zirkon, Xenotim, Monazit, Orthit und Apatit, aber auch die im Gestein allgegenwärtigen Kalifeldspäte auftreten. Makroskopisch allerdings sind zumindest die Kalifeldspäte im Gestein in der Regel homogen verteilt. Durch Gewinnung der Quarzfraktion aus einem sehr großen Probenvolumen konnten diese Störeffekte minimiert werden.

- b) Sehr große Feldspäte können einen beachtlichen Anteil der von ihrem K-Gehalt verursachten  $\beta$ -Strahlung selbst absorbieren (siehe *Abb. 7.4-1*). Der Anteil von K an der Gesamtdosisleistung fällt daher wahrscheinlich etwas geringer aus als berechnet.
- c) Zerrklüfte und tektonische Bewegungsbahnen, die allerdings bei der Probennahme gut zu erkennen waren, stören durch die damit verbundenen Mineralisationen bzw. lateralsekretionären Auslaugungen sowie Wegsamkeiten die Konstanz der radioaktiven Strahlung. Mögliche Beeinflussungen dieser Art wurden bei den hier getroffenen Überlegungen nicht berücksichtigt.

Die externe  $\alpha$ -Dosisleistung ist vernachlässigbar, da die Körner bei der Aufbereitung (*Kap. 7.1*) einen Teil ihrer Randschicht durch Ätzen verloren haben, und der Anteil der relevanten Kornoberflächenschicht am Kornvolumen entsprechend einer Eindringtiefe von 20  $\mu\text{m}$  in der Regel relativ gering ist, umso geringer, je größer die durchschnittliche Korngröße.

### 7.4.2 Berechnungen

Die Berechnung der (externen) Dosisleistungen des Gesteins,  $D_G$ , und (internen) von Quarz  $D_Q$ , erfolgte mittels der von NAMBI & AITKEN (1986) ermittelten Werte für die enthaltenen Konzentrationen der radioaktiven Isotope. Die Koeffizienten  $a$  der  $\beta$ -Strahlung wurden für die jeweiligen Isotope für sphärische Körper aus der *Abb. A-2c* in GRÜN (1989) entnommen. Hierzu wurde ein mittlerer Korndurchmesser von 1 mm angenommen.

Zur Berechnung wurden die folgenden Gleichungen (*7.4-2 bis 7.4-4*) verwendet, wobei die externe  $\alpha$ -Dosisleistung sowie die interne  $\gamma$ -Dosisleistung ignoriert wurden, da ihre Beiträge vernachlässigbar klein sind. *Tabelle 7.4-1* im Anhang zeigt die Komponenten der K-, Th- und U-Strahlungen, die sich aus den Beiträgen von Gestein (G) und Quarz (Q) zusammensetzen und insgesamt die Gesamtdosisleistung  $D_{ges}$  bilden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die chemischen Konzentrationen von K, Th, bzw. U intern und extern nicht gleich sind.

Es ergeben sich somit die Beziehungen

$$D_{\text{ges}} = D_G + D_Q, \quad (7.4-2)$$

wobei sich in (7.4-2)  $D_G$  und  $D_Q$  im Prinzip aus den Beiträgen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung von K, Th und U zusammensetzen. Es sind somit je 9 Beiträge zu berechnen. Da die Beiträge der externen  $\alpha$ -Strahlung und jene der internen  $\gamma$ -Strahlung vernachlässigt werden können und K keine  $\alpha$ -Strahlung erzeugt, reduziert sich die Zahl auf insgesamt 11:

$$\begin{aligned} D_G = & C_{K(G)} (a_{\beta K(G)} D_{\beta K} + D_{\gamma K}) + \\ & + C_{Th(G)} (a_{\beta Th(G)} D_{\beta Th} + D_{\gamma Th}) + \\ & + C_{U(G)} (a_{\beta U(G)} D_{\beta U} + D_{\gamma U}) \end{aligned} \quad (7.4-3)$$

und

$$\begin{aligned} D_Q = & C_{K(Q)} a_{\beta K(Q)} D_{\beta K} + \\ & + C_{Th(Q)} (k D_{\alpha Th} + a_{\beta K(Q)} D_{\beta Th}) \\ & + C_{U(Q)} (k D_{\alpha U} + a_{\beta U(Q)} D_{\beta U}) \end{aligned} \quad (7.4-4)$$

In den Gleichungen (7.4-3) und (7.4-4) sind  $D_G$  und  $D_Q$  die externen bzw. internen Dosisleistungen,  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  und  $D_\gamma$  die Beiträge der Dosisleistung für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung von K, Th und U,  $C_K$ ,  $C_{Th}$  und  $C_U$  die externen (Gestein) bzw. internen (Quarz) Konzentrationen von K [%], Th [ppm], bzw. U [ppm],  $a_{\beta(G)}$  und  $a_{\beta(Q)}$  die externen (Gestein), bzw. internen (Quarz) Abschwächungskoeffizienten für die  $\beta$ -Strahlung von K, Th bzw. U und  $k$  der entsprechende Koeffizient für die  $\alpha$ -Strahlung ( $k = 0,1$ ).

In die Gleichungen (7.4-3) und (7.4-4) wurden die in *Tabelle 7.4-2* aufgeführten Werte eingesetzt.

*Tab 7.4-2: Externe und interne Konzentrationen von K, Th und U sowie die Abschwächungskoeffizienten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung*

Isotop	Strahlung	$D$ [ $\mu$ Gy/a]	$a$ (für Korndurchmesser 1 mm)	
			extern (G) G = Gestein	intern (Q) Q = Quarz
$^{40}\text{K}$ [%]	$\alpha$	0	0,66	0,34
	$\beta$	814		
	$\gamma$	242		
$^{232}\text{Th}$ [ppm]	$\alpha$	738	0,56	0,44
	$\beta$	28,6		
	$\gamma$	52,1		
$^{238+235}\text{U}$ [ppm]	$\alpha$	2781	0,59	0,41
	$\beta$	147		
	$\gamma$	114		

*Koeffizient für die  $\alpha$ -Effektivität  $k = 0,1$*

Eine andere Berechnung (nach LADISLAUS RYBACH; mündliche Mitteilung) berücksichtigt nur den  $\gamma$ -Anteil des Gesteins. Hierzu lag eine Formel zugrunde, die der mittels  $\gamma$ -Spektrometrie ermittelten Halbraumdosisleistung ( $2\pi$ -Geometrie) entspricht. Die Gesteinsdosisleistung  $D$  im Gesteinsinnern ergibt sich durch Multiplikation von  $D$  mit 2 (Vollraumdosisleistung,  $4\pi$ -Geometrie):

$$D = C_K \times D_K + C_{\text{Th}} \times D_{\text{Th}} + C_U \times D_U \quad (7.4-5)$$

und somit

$$D \text{ [nGy/h]} = 15,45 \text{ K [\%]} + 2,92 \text{ Th [ppm]} + 6,45 \text{ U [ppm]} \quad (7.4-6)$$

Die für die Tunnelprofile ermittelten Dosisleistungswerte nach NAMBI & AITKEN (1986) sowie jene nach RYBACH finden sich in *Tabelle 7.4-1* und *7.4-1a* des Anhangs.



### 7.4.3 Ergebnisse:

Das Tunnelprofil des Bedretto-Fensterstollens wurde in dieser Arbeit detailliert betrachtet, da es über einen großen Bereich im relativ homogenen Rotondo-Granit verläuft. Die Berechnung der Dosisleistung der verschiedenen Gesteinsproben zeigte, dass der reine  $\gamma$ -Anteil des Gesteins,  $D_{G(\gamma)}$ , an der Gesamtdosisleistung  $D_{G(\beta,\gamma)}$  ( $D_{G(\alpha)} = 0$ ) bei durchschnittlich 45 % liegt. Somit ergibt sich aus dem Vergleich der Dosisleistungswerte berechnet nach RYBACH (nur  $D_{G(\gamma)}$ ) mit jenen berechnet nach NAMBI & AITKEN (1986), wo alle Strahlungsanteile von Gestein und Quarz berücksichtigt werden, ein Faktor von ungefähr 2 bei sonst annähernd gleich bleibenden Verhältnissen der Werte zueinander.

Der Dosisleistungsanteil  $D_Q$ , aus dem Quarz trägt nur durchschnittlich 3,6 % zur Gesamtdosisleistung  $D_{\text{ges}} = D_G + D_Q$  bei, mit maximalen Werten von 13 % (R-2304) und minimalen Werten von 0,75 % (R-3438). Der Anteil von K an  $D_{\text{ges}(K, Th, U)}$  beträgt im Durchschnitt 53 % und liegt zwischen 22 % (R-700) und 85 % (R-599). Der entsprechende Anteil von Th beträgt im Mittel 22 % und variiert zwischen 7 % und 62 %. Für U liegt er bei durchschnittlich 25 %, wobei er zwischen 7 % (R-599) und 42 % (R-2304) variiert.

Die interne Dosisleistung,  $D_Q$ , wird hauptsächlich durch die Konzentration von U bestimmt. Der Anteil von  $D_U$  im Quarz beträgt durchschnittlich 85 %, die Anteile  $D_{Th}$  und  $D_K$  im Mittel lediglich 14 % bzw. 0,4 %, d.h. Th- und K-Anteile im Quarz können bezüglich der Gesamtdosisleistung,  $D_{\text{ges}}$ , zu der sie –  $D_{Q(K, Th, U)} \approx 3,6\%$  – folglich weniger als 1 % beitragen, im Rahmen dieser Arbeit praktisch vernachlässigt werden.

Die  $\gamma$ -Dosisleistung des Gesteins vom Bedretto-Fensterstollen folgt im Wesentlichen den  $\gamma$ -Intensitäten, die von KISSLING et al. (1978) in situ bestimmt und beim Gotthard-Straßentunnel den Werten, die von KELLER et al. (1987) veröffentlicht wurden. Für den Furka-Basistunnel liegen leider keine veröffentlichten Dosisleistungswerte vor.

## 7.5 Kathodenlumineszenz (CL)

Ziel der Untersuchungen war es, die Charakteristiken der Kathodenlumineszenz verschiedener Quarzproben mit deren paramagnetischem Zentreninventar (Al- und Ti-Zentren) in Verbindung zu bringen, wie schon in den Arbeiten von VAN DEN KERKHOFF et al. (1996,

2004a, b) gezeigt worden ist. Untersucht wurden 23 Proben aus dem Bedretto-Fensterstollen (17 Rotondo-Granit, 1 Granitgneis im Rotondo-Granit, 1 Lamprophyr im Rotondo-Granit, 3 Prato-Serie, 1 Tremola-Serie), 8 Proben aus dem Gotthard-Straßentunnel (3 Tremola-Serie, 1 Zentraler Aare-Granit, 1 Tremola-Prosa-Granit, 1 Sorescia-Gneis, 2 Fibbia-Gneis) und von Kristallen aus 2 Klüften (5 Proben). Siehe hierzu *Tabelle 7.5.2b* des *Anhangs*, wo die entsprechenden Probennummern aufgeführt sind.

### 7.5.1 Einleitung, Apparatives

Die Untersuchungen der Kathodenlumineszenz wurden am Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre der Universität Göttingen durchgeführt. Hierzu diente ein „heißes“ CL-Mikroskop Typ HC3-LM-Simon-Neuser, welches besonders für die Untersuchung der meist schwachen Lumineszenz von Quarz geeignet ist (NEUSER et al. 1996). Die Elektronenkanone dieses Geräts arbeitet als „heiße Kathode“, d.h. die Elektronen werden von einem Glühfaden emittiert. Die Beschleunigungsspannung betrug 14 kV unter Hochvakuum (1 Pa), die Stromstärke (beam current) bis zu 1 mA, abhängig von der Elektronenstrahlstärke auf der Probenoberfläche von etwa 20–40  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Die optische Basis des Gerätes war ein Polarisationsmikroskop Typ Olympus BX30M mit Objektiven der Vergrößerung/numerische Apertur 5x/0,15, 10x/0,30 und 20x/0,40. Photographien wurden mit einer konventionellen Mikroskopkamera und 400 ASA Diafilmen angefertigt. Die Spektralanalyse der Lumineszenz erfolgte mittels eines Dreigitter-Spektrographen des Typs TRIAX-320 von ISA-Instruments. Dieser war mit dem CL-Mikroskop über einen Glasfaserleiter verbunden. Der Transmissionsbereich betrug 200–900 nm (Nanometer), die spektrale Auflösung 0,95; 0,08 und 0,053 nm für Gitter mit 100, 1200 bzw. 1800 Linien pro mm. Da sich die Kathodenlumineszenz während der Messung drastisch verändert, wurden die Spektren nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten gemessen (0,5 min bis zu maximal 15 min). Als Untersuchungsmaterial für die CL dienten Gesteinsschliffe von etwa 50  $\mu\text{m}$  Dicke, die mit Kohlenstoff bedampft worden waren.

CL entsteht durch die Anregung einer Substanz mittels Elektronen. Ihre Grundlagen, Methodik, Technik und Anwendung in den Geowissenschaften sind in den Arbeiten von ZINKERNAGEL (1978), MARSHALL (1988), RAMSEYER et al. (1989) und PAGEL et al. (2000) ausführlich beschrieben. Die Methode ist seit dem Aufkommen der analytischen

Elektronen-Mikrosonde für viele petrographische Fragestellungen vermehrt genutzt worden (SMITH & STENSTROM 1965).

Die Eigenschaften der CL von Quarz waren Gegenstand zahlreicher Publikationen. Zusammenfassende Darstellungen gibt es neben anderen von RAMSEYER et al. (1988), GÖTZE (1994, 1996) und GÖTZE et al. (2001). Kristalline und amorphe SiO<sub>2</sub>-Phasen zeigen generell vergleichbare Lumineszenzspektren. Mit Untersuchungen an synthetischen und natürlichen SiO<sub>2</sub>-Proben wurden CL-Emissionsbanden im Bereich von 175 nm bzw. 7,08 eV (Elektronenvolt), 280–295 nm (4,4–4,2 eV), 380 nm (3,26 eV) sowie 440–480 nm (2,82–2,58 eV) bzw. 510–570 nm (2,43–2,18 eV) und im Bereich von 650 (1,91 eV) und 700 nm (1,77 eV) nachgewiesen. Die Ursachen der verschiedenen charakteristischen CL-Phänomene sind jedoch komplex und konnten durch die bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten noch nicht vollständig geklärt werden. Als Zentren für die Lumineszenz dienen Defekte in der Struktur und Zusammensetzung der lumineszierenden Festkörper (WAYCHUNAS 1988). Struktureigene (intrinsische) wie strukturfremde (extrinsische) Lumineszenz kann sich überlagern und zu komplexen Emissionsbanden im CL-Spektrum führen.

### 7.5.2 CL-Emissionsbanden von Quarz

ZINKERNAGEL (1978) konnte Quarz anhand der CL-Farben grob wie folgt in 3 Gruppen klassifizieren:

- 1) Magmatischer bzw. hochmetamorpher Quarz zeigt *blaue* bis *blauviolette* Lumineszenz: zwei Hauptpeaks bei 450 nm (2,76 eV) und 650 nm (1,91 eV).
- 2) Quarz aus niedrig metamorphen oder langsam abgekühlten hochmetamorphen Gesteinen zeigt *braune* Lumineszenz: Hauptpeak bei 650 nm (1,91 eV), kleiner Peak bei 450 nm (2,76 eV).
- 3) Authigener Quarz luminesziert kaum oder nur schwach.

MATTER & RAMSEYER (1985) unterschieden noch eine *vierte* Gruppe von Matrixquarz in vulkanischen Gesteinen, die *rot* luminesziert. Die geologische Anwendung der CL-Phänomene von SiO<sub>2</sub> und Silikaten wurde insbesondere von MARSHALL (1988), RAMSEYER & MULLIS (2000) und GÖTZE et al. (2001) beschrieben. Die *blaue* CL kann durch Al- und

Ti-Defekte sowie intrinsische Defekte erzeugt werden. Die *rote* CL zeigt einen Zusammenhang mit dem Kristallwassergehalt und den damit verbundenen Defekten im Kristallgitter. Während der Bestrahlung wird durch Elektroneneinfang kristallgebundenes Wasser als molekulares Wasser freigesetzt, das sich in Mikroporen konzentriert (MÜLLER, 2000). Eine Übersicht der bekannten CL-Emissionsbanden von Quarz ist in *Tabelle 7.5–1* gegeben.

Tab. 7.5–1: Nachgewiesene Kathodenlumineszenz-Emissionsbanden (CL) in Quarz, Zuordnungsmöglichkeiten

Energie (eV)	Wellenlänge (nm)	Substanz	Zuordnung Identifikation	Referenzen
1,39	892	Gesteinsquarz	Oberton der blauen CL (?)	Diese Arbeit
1,69–1,80	751–689	Opal, $\alpha$ -Quarz, Amethyst, Citrin, Sandstein	Fe <sup>3+</sup> -Spuren	SPRUNT (1981) WALKER (1985) BRUHN et al. (1996) STEVENS KALCEFF et al. (1997, 2000)
1,84	674	amorphes SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Quarz	NBOHC <sup>a</sup> (Si-O-Precursor)	STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a)
1,96	633	wasserhaltiges amorphes SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Quarz	NBOHC <sup>a</sup> (-OH-Precursor)	STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a) STEVENS KALCEFF et al. (2000)
2,15	577	Ge haltiger $\alpha$ -Quarz	STE <sup>b</sup> assoziiert mit Ge	LUFF & TOWNSEND (1990) STEVENS KALCEFF et al. (2000)
2,46	504	$\alpha$ -Quarz	Spurenelement	ITO et al. (1988) STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a)
2,58	481	Rauchquarz	STE <sup>b</sup> Al-Defektstrukturen	REMOND et al. (1992) NASSAU & PRESCOTT (1975)
2,68	462	$\alpha$ -Quarz, Opal, Rosenquarz	STE <sup>b</sup> Ti-Defektstrukturen	STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a) MARFUNIN (1979)
2,79	444	amorphes SiO <sub>2</sub> mit zusätzlichem Sauerstoffeinbau, $\alpha$ -Quarz	mit Sauerstoff assoziiertes Zentrum, [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> -Zentrum	HAGNI (1986) MÜLLER (2000)
2,97	417	$\alpha$ -Quarz	Ti-Defektstrukturen, intrinsischer Defekt (kein Al)	MÜLLER (2000), ALONSO et al. (1983) GORTON et al. (1996) STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a)
3,18	390	$\alpha$ -Quarz, Opal	kompensierter Al-Defekt	GORTON et al. (1996, 1997)

<sup>a</sup> NBOHC *non-bridging oxygen hole center*

<sup>b</sup> STE *self-trapped exciton*

Die wichtigsten Banden im sichtbaren Bereich liegen bei 440–480 nm (2,82–2,58 eV) und bei ca. 650 nm (1,91 eV). Die *rote* Bande bei ca. 650 nm wird sowohl mit dem Einbau von Spurenelementen, wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$ , aber auch mit Leerstellen von  $\text{O}^{2-}$  in der Quarzstruktur in Verbindung gebracht (GÖTZE 1996, STEVENS KALCEFF et al. 2000). Es besteht auch ein Zusammenhang zwischen Defekten in der Kristallstruktur und Kristallwasser, denn laut MÜLLER (2000) kann durch Elektroneneinfang kristallgebundenes Wasser als molekulares Wasser freigesetzt werden, das sich in Mikroporen sammelt.

Die Intensität der CL-Emissionen im roten Spektralbereich von 620 bis 650 nm (2,0 bis 1,91 eV) wächst anfänglich während des Elektronenbeschusses aufgrund der Erzeugung von „non-bridging oxygen centres“ aus den Vorzentren an (*siehe Abb. 7.5–2*) und stabilisiert sich schließlich (GÖTZE et al. 2001). Strahlungshöfe zeigen einen starken Intensitätsanstieg bei 650 nm (1,91 eV), verursacht durch NBOH-Zentren, die aufgrund der Zerstörung der Bindungen im Quarz durch  $\alpha$ -Partikel entstehen können (beobachtet in Probe R-4379 des Rotondo-Granits).

Die *blaue* Bande bei ca. 440–480 nm (2,82–2,58 eV) tritt bei allen Quarzen und Silikatmineralen auf. WALTHER & GÖTZE (1993) konnten unter anderem Zusammenhänge zwischen der Intensität der *blauen* Bande und der Al-Konzentration nachweisen. Punktdefekte durch eingebaute Spurenelemente sind jedoch nicht die alleinige Ursache der blauen Lumineszenz, da nicht nur natürlicher Quarz mit deutlichen Al-Gehalten (zum Teil > 1000 ppm), sondern auch hochreine Kieselgläser diese typische Lumineszenz zeigen. Die *blaue* Bande setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der Bereich um ca. 440 nm (2,8 eV) wird intrinsischen Gitterdefekten zugeschrieben, während die Bande bei ca. 495 nm (2,5 eV) durch Spurenelementeinbau (z.B. Al) erzeugt wird (WALKER 1985, NASSAU & PRESCOTT 1975). Der Peak bei 419 nm (2,96 eV) ist laut MÜLLER (2000) und VAN DEN KERKHOF et al. (1996) von der Ti-Konzentration abhängig, welche wiederum von der Bildungstemperatur des Quarzes abhängt (RAKOV et al. 1991). Al- und Ti-abhängige Defekte zeigen unterschiedliche Stabilitäten während des Elektronenbeschusses. ZINKERNAGEL (1978) wies nach, dass die Intensität des CL-Peaks im *blauen* Bereich mit der Stärke der Rauchquarzfärbung ( $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentrum) korreliert.

RAMSEYER et al. (1988) und RAMSEYER & MULLIS (1990) machten für die *braune* CL in Quarz Gitterstörungen, Kationen auf Zwischengitterplätzen (instabile Defektstrukturen mit kurzzeitig auftretender *blauer* und *grüner* CL) sowie den Einbau von Spurenelementen aus oxidierenden Lösungen (*gelbe* CL) und Fe<sup>3+</sup>-Einbau (*rote* CL) verantwortlich.

Um die Veränderungen der CL während der Messung zu erfassen, wurden „initiale“ und „finale“ Spektren sowie zusätzlich Daueraufnahmen für die Rot- und Blauanteile aufgenommen. Das Verhältnis  $A$  der beiden Peakintensitäten  $I_{\text{rot}}$  und  $I_{(\text{rot+blau})}$  kann als

$$A = I_{\text{rot}}/I_{(\text{rot+blau})} \quad (7.5-1)$$

ausgedrückt werden. Bei Messbeginn (Zeit  $t = 0$ ) ergibt sich (an verschiedenen Messstellen für blau und rot) ein Wert von  $A = 0,35\text{--}0,56$ . In der ersten Minute steigt die Intensität von  $I_{\text{rot}}$  (des „Rotpeaks“) um 13–129 % der Initialintensität  $I_{\text{rot},t=0}$  an, nach 5 Minuten um 39–213 %. Die Intensität von  $I_{\text{blau}}$  (des „Blaupeaks“) sinkt nach einer Minute um 20–30 %, nach 5 Minuten um 21–46 %. Die finalen Werte für  $A$  ( $t > 10$  Minuten) liegen in einem relativ engen Bereich zwischen 0,74 und 0,80. Die ermittelten Werte befinden sich in *Tabelle 7.5–2a des Anhangs*.

Die kurzlebige *blaue* und *grüne* CL mit einer Bande um 500 nm (2,48 eV), die bislang nur in Tieftemperatur-Quarz (hydrothermalen Bildungen) beobachtet werden konnte, hat typische Abklingzeiten von 30–60 Sekunden und wird auf  $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defektzentren zurückgeführt, wobei insbesondere der Ladungskompensator des Zentrums (hier Li<sup>+</sup>) durch Elektronenbeschuss zur Diffusion angeregt wird. Durch Tempern kann die kurzlebige CL reaktiviert werden (RAMSEYER & MULLIS 1990, PERNY et al. 1992). Natürliche sowie künstliche  $\gamma$ -Bestrahlung führen zu einer Abnahme der kurzlebigen *blauen* CL. Nach PLÖTZE (1995) weist dies auf eine Umwandlung von  $[\text{AlO}_4/M^+]^0$ -Zentren in  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren hin.

Die oft nach dem Abklingen kurzlebiger Lumineszenz erscheinenden braunen und rötlich-braunen CL-Farben bei 620–650 nm (2,0–1,91 eV) können auch durch Gitterdefekte verursacht werden, welche durch Wachstumsstörungen (Verzwilligung, schnelles Wachstum), mechanische Deformation oder Partikelbeschuss induziert werden (RAMSEYER et al. 1988, NEUSER et al. 1988). Extrinsische Defekte, wie die alkali- oder wasserstoffkompensierten  $[\text{AlO}_4/M^+]^0$ -Zentren werden mit instabilen Banden bei 380–390 nm (3,26–3,18 eV) sowie

500 nm (2,48 eV) in Verbindung gebracht (ALONSO et al. 1983, LUFF & TOWNSEND 1990, PERNY et al. 1992, GORTON et al. 1997). Eine Übersicht der bekannten CL-aktiven Defekte in Quarz geben STEVENS KALCEFF & PHILLIPS (1995a, 1995b), STEVENS KALCEFF et al. (1996, 2000).

Die *Auswertung* der *Analogspektren* ergibt einen mehr oder weniger deutlichen Anstieg des Rotanteils des Spektrums mit steigenden Elementkonzentrationen für Al- und Ti (siehe *Tab. 7.5-2a*, *Spalte A1*, sowie *Abb. 7.5-1* im Anhang (Korrelation von CL-Banden A1 bis A4 mit der Konzentration von Al, Ti sowie  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren). Der Blauanteil steigt mit zunehmender  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Konzentration bei starker Streuung der Messwerte. Lediglich das nach 5 Minuten gemessene Spektrum (*Tab. 7.5-2a*, *Spalte A4*) zeigt eine Erhöhung des Rotanteils mit zunehmender  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Konzentration bei geringer Anzahl von Messwerten und ebenfalls starker Streuung (*Abb. 7.5-1*, *Spalte 2*, im Anhang). Die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Konzentration demonstriert eine sehr schwache positive Korrelation mit dem Rotanteil des Spektrums (*Abb. 7.5-1*, *Spalte 3*, im Anhang). Aus den erhaltenen Daten ergab sich keine deutliche Differenzierung der unterschiedlichen Quarze in Bezug auf die paramagnetischen Defektzentren  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ .

Die Kombination von CL mit anderen spektroskopischen Methoden an Quarz kann die Existenz unterschiedlicher Wachstumszonen oder -generationen, Mikrorisstrukturen, Alterationserscheinungen usw. enthüllen, die mit dem Mikroskop allein oft nicht zu erkennen sind. Daraus können wertvolle Informationen zur Abfolge von Gesteinsmetamorphosen (fluiden Phasen), Kristallchemie usw. gewonnen werden (BEHR 1989, BEHR et al. 1989, FRENTZEL-BEYME 1989, VAN DEN KERKHOFF & MÜLLER 1999).

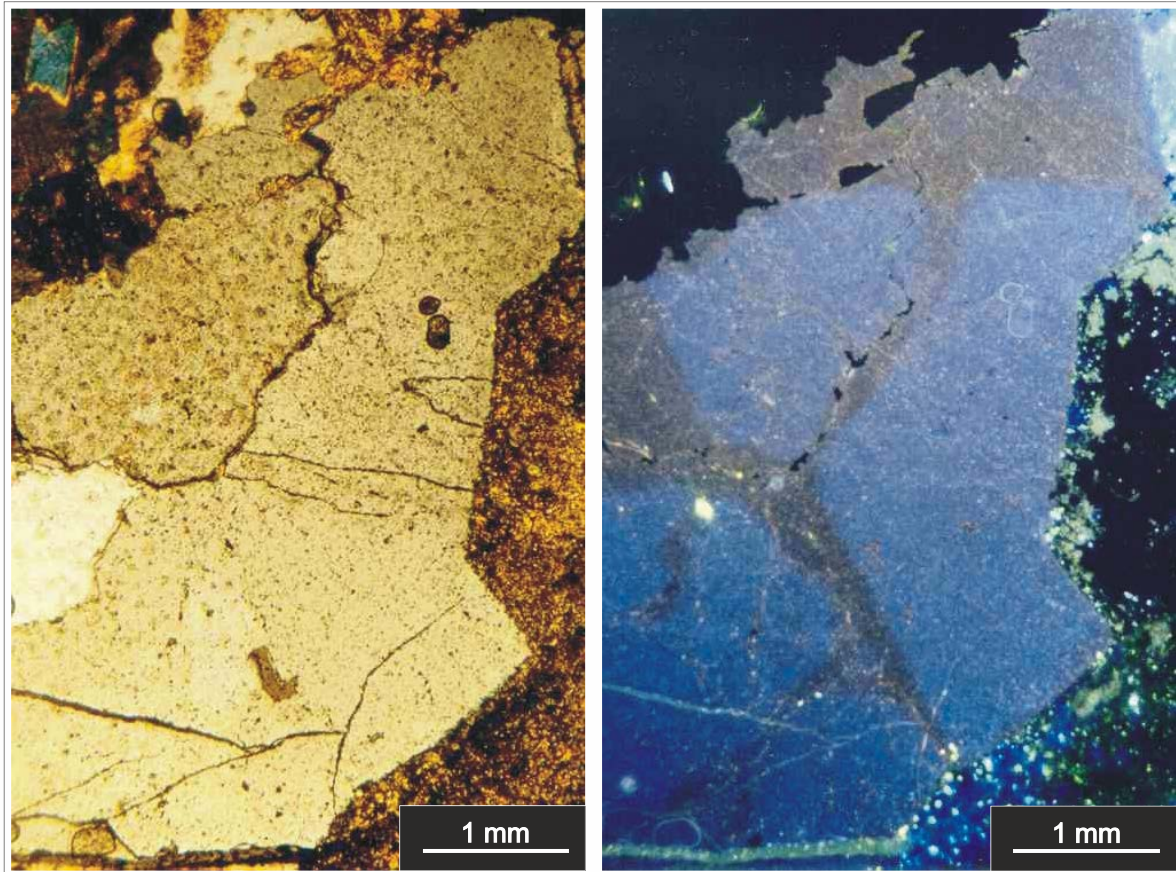


Abb. 7.5–2: Dünnschliff der Probe R-1725 (Rotondo-Granit) unter dem Mikroskop. (a) Durchlicht mit gekreuzten Polarisatoren, (b) CL-Bild. Deutliche blaue Lumineszenz durchbrochen von einer bräunlichen. Die letztere geht im Wesentlichen von erkennbaren, vormaligen Korngrenzen aus. Die blaue Lumineszenz, welche die ursprüngliche Struktur des aus mehreren Körnern zusammengewachsenen Quarzkörpers wiedergibt, ist instabil und wechselt nach kurzer Zeit in eine braune Lumineszenz über. Danach sind Strukturen nicht mehr sichtbar.

Der in Abb. 7.5–2 gezeigte Dünnschliff (gekreuzte Polarisatoren und CL) einer Probe aus dem Rotondo-Granit (R-1725) lässt vermuten, dass die in der CL sichtbaren Quarzindividuen bei der Kristallisation des Granits primär vorhanden gewesen sein könnten, oder durch nachträgliches Zerschneiden größerer Körner in einer Spätphase der Platznahme entstanden sind. Diese sind dann im Laufe der Metamorphose wieder miteinander verheilt. Durch die Fluidmigration und anschließende Diffusion und Rekristallisation im Korngrenzenbereich wurde der Chemismus der Quarze und deren Zentreninventar nachhaltig beeinflusst. Dies äußert sich deutlich in den beobachtbaren CL-Strukturen.

### 7.5.3 Digitale Identifikation einzelner Emissionsbanden

CL-Spektren von Quarz der 8 Gesteinsproben R-345 (Biotitschiefer der Tremolaserie), R-3098 (Lamprophyr), R-1417, R-1900, R-2304, R-3659, R-4060 und R-5100 (alle Rotondo-Granit) aus dem Bedretto-Fensterstollen (Tab. 7.5.3, Anhang) wurden mittels der Software



SpectraMax für Windows nach 0,5; 2 und 7 Minuten Bestrahlungszeit digital aufgenommen. Das emittierte Lumineszenzlicht wurde in nm registriert. Da die gemessenen Spektren aus einer Überlagerung einzelner Banden bestehen, ist es sinnvoll, sie durch mathematisch-analytische Verfahren in ihre Banden zu zerlegen, um diese getrennt betrachten zu können. Hierzu wurden die Spektren zunächst als ASCII-Files in das Programm EXCEL exportiert. Anschließend erfolgte eine Korrektur für die Spektrometersensitivität. Die gemessenen Intensitäten wurden mit einem spezifischen Effizienzfaktor multipliziert. Die Banden in eV haben in der Regel eine Gauß-Linienform (STEVENS KALCEFF & PHILLIPS 1995a). Deshalb wurden die in nm gemessenen Spektren in eV umgerechnet nach der Formel (7.5-2):

$$E [\text{eV}] = 1.239,8 / \lambda [\text{nm}] \quad (7.5-2)$$

Die Intensitätsverteilung einer CL-Emissionsbande in eV kann somit durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Die Intensität  $I_E$  der Lumineszenzemission bei einer Energie  $E$  der Bande mit dem Intensitätsmaximum bei  $a$  beträgt somit

$$I_E = I_f \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (7.5-3)$$

und entspricht exakt einer Normalverteilung, wobei  $I_f$  den Intensitätsfaktor (Fläche der Gauß-Kurve) bedeutet. In Gleichung (7.5-3) ist  $E$  die Energie [eV],  $a$  die Lage des Maximums der Gauß-Kurve und  $\sigma$  die Distanz von  $a$  zum Wendepunkt der Gauß-Kurve.

Die Lage  $a$ , Breite  $\sigma$  und Größe  $I_f$  (Fläche) der Gauß-Kurve wurden als Variable so angepasst, dass die Summe der individuellen Banden dem tatsächlich gemessenen Spektrum entspricht. Die Lagen der Banden  $a$  wurden innerhalb der hoch aufgelösten Spektren (aufgenommen mit dem Gitter 1200 Linien/mm) manuell angeordnet.  $I_f$  diente zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Banden am Gesamtspektrum zwischen 892 nm (1,39 eV) und 400 nm (3,1 eV), aufgenommen mit dem Gitter 100 Linien/mm (MÜLLER 2000).

Die CL-Spektren von Quarz im Bereich von 1,39–3,1 eV bestehen generell aus zwei breiten Banden bei 729–564 nm (1,7–2,2 eV: rote Emission) und 517–400 nm (2,4–3,1 eV: blaue Emission). Die resultierenden Farben hängen vom Verhältnis dieser beiden Banden ab, das sich mit der Dauer der Elektronenbestrahlung ändert, wobei die rote Emission stärker wird, während die blaue abnimmt. Generell zeigten alle Proben, die mit der digitalen Spektrenanalyse untersucht wurden, eine bräunliche Lumineszenz.

Zehn Banden konnten durch die digitale Spektrenanalyse (Fit mit Gauß-Kurven) aufgelöst werden. Ein Peak liegt im Infrarotbereich (IR-Peak) bei 892 nm (1,39 eV), drei Banden können im roten Emissionsbereich unterschieden werden: 734 nm (1,69 eV); 674 nm (1,84 eV) und 633 nm (1,96 eV). Eine breite Bande befindet sich im gelben Emissionsbereich bei 577 nm (2,15 eV). Fünf weitere Banden lassen sich im blauen Emissionsbereich unterscheiden: 504 nm (2,46 eV), 481 nm (2,58 eV), 462 nm (2,69 eV), 444 nm (2,79 eV) und 417 nm (2,97 eV); siehe *Abb. 7.5–3*. Die durch das Fitten mit Gauß-Linien erhaltenen numerischen Werte sind in *Tabelle 7.5–3* des *Anhangs* angegeben.

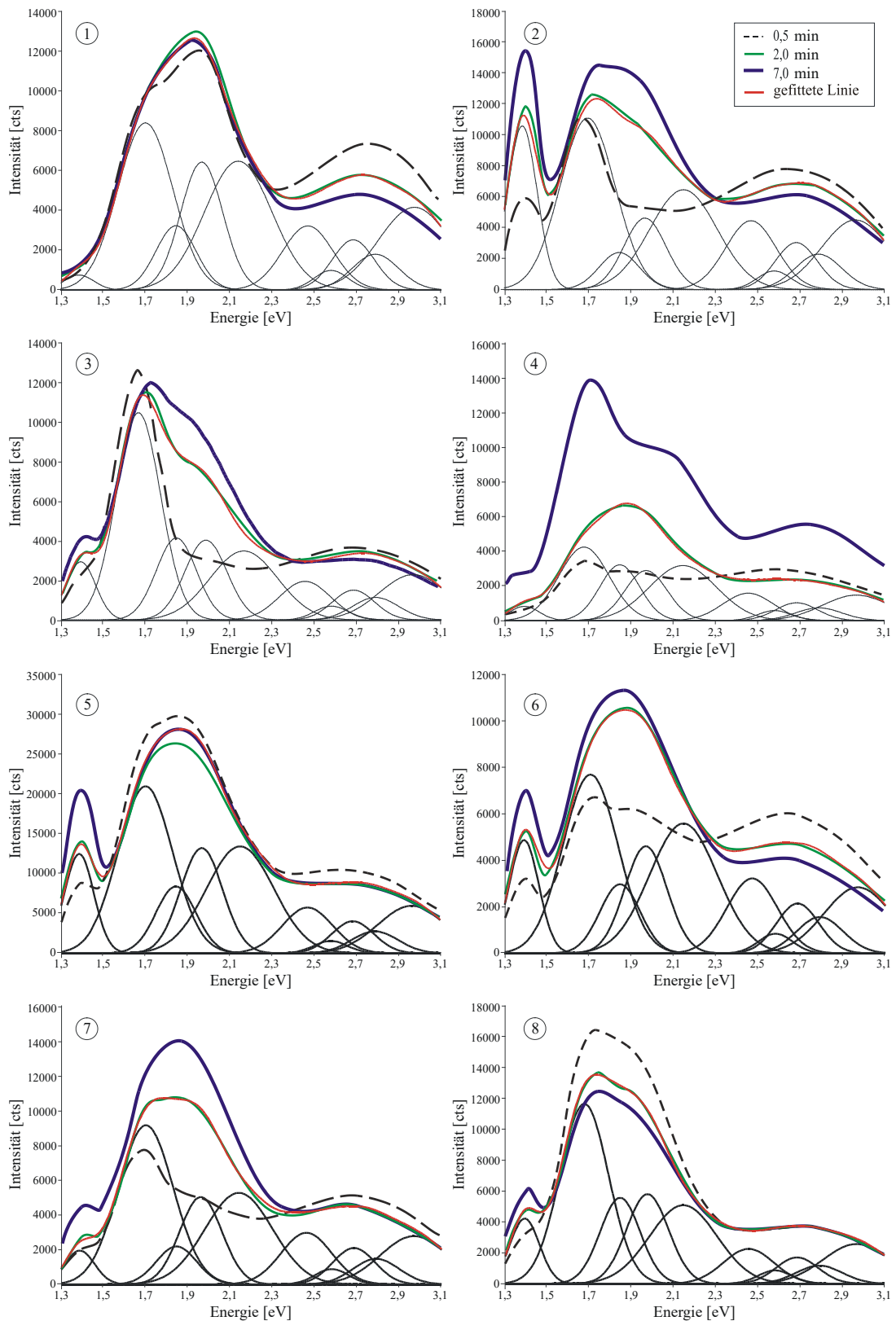


Abb. 7.5–3: CL-Spektren von Quarz aus dem Bedretto-Fensterstollen. 7 verschiedene Gesteinsproben (Tab. 6.1) wurden ausgewählt: (1) R-345 Glimmerschiefer aus der Tremola-Serie; (2) R-1417 Rotondo-Granit; (3) R-1900 Rotondo-Granit; (4) R-5100 Rotondo-Granit; (5) R-2304/1 Rotondo-Granit, Quarzkorn Nr. 1; (6) R-2304/2, gleicher Dünnschliff wie (5), Quarzkorn Nr. 2; (7) R-3659 Rotondo-Granit; (8) R-4060/1 Rotondo-Granit, Quarzkorn Nr. 1; die Spektren für Quarzkorn Nr. 2 sind nicht abgebildet. Für jede Probe wurde je ein Spektrum nach 0,5 min (unterbrochene schwarze Linie), 2 min (ausgezogene schwarze Linie) und 7 min Bestrahlungszeit (ausgezogene blaue Linie) gemessen. Für das Spektrum nach 2-minütiger Bestrahlung ist der Fit (Summe von zehn Einzelbanden) in rot dargestellt. Numerische Werte siehe *Tabelle 7.5–3* des Anhangs.

Eine Einteilung der digitalisierten Spektren in *Abb. 7.5–3* lässt prinzipiell drei etwas voneinander unterschiedene Spektrengruppen erkennen:

- (a) Proben R-1417, R-2304/1, R-2304/2 (gleicher Schliff R-2304, anderes Korn): Diese Gruppe zeigt einen stark ausgeprägten IR-Peak bei 892 nm (1,39 eV), wobei sich die Lumineszenz von R-2304/1 gegenüber R-2304/2 nach 0,5 min im roten Bereich etwas heraushebt.
- (b) besteht nur aus Probe R-345 (Biotitschiefer aus Tremolaserie) mit Hauptbanden bei 650 nm (1,91 eV) und 460 nm (2,7 eV).
- (c) Proben R-1900, R-3659, R-4060/1, R-4060/2 (gleicher Schliff R-4060, anderes Korn, in *Abb. 7.5–3* nicht abgebildet), R-5100. Diese Gruppe zeigt ebenfalls einen IR-Peak bei 892 nm (1,39 eV), der im Vergleich mit Gruppe (a) schwächer ausgeprägt ist.

Die Spektrenform ist bei allen Proben ähnlich. Lediglich R-1900 und R-4060/1 sowie insbesondere R-5100 besitzen eine deutlich asymmetrische Hauptbande bei 650 nm (1,91 eV). Bei R-1900 wird diese Asymmetrie hauptsächlich durch den Peak bei 734 nm (1,69 eV) erzeugt. Dieser hatte nach 0,5 min die stärkste Intensität und nahm mit zunehmender Bestrahlungszeit ab, während die Intensitäten der restlichen Peaks im roten Spektralbereich zunahm. Bei R-5100 sind die Peaks bei 633 nm (1,96 eV) und 577 nm (2,15 eV) für die Asymmetrie verantwortlich. Sie stiegen mit zunehmender Bestrahlungszeit im Verhältnis zu den anderen Peaks deutlich an. R-2304/1 und R-2304/2 bzw. R-4060/1 und R-4060/2 liefern Beispiele, dass Quarzkörner des gleichen Gesteinsdünnschliffs im zeitabhängigen CL-Verhalten verschieden sein können, bei dennoch gleichartiger finaler Lumineszenz. R-4060/1 verhielt sich beispielsweise gegenüber R-4060/2 umgekehrt, mit höherer CL-Intensität im Rotbereich nach 0,5 min und Abnahme der Rotintensität mit zunehmender Bestrahlungszeit.

Da der IR-Peak bei 892 nm (1,39 eV) wahrscheinlich wegen seines konstanten Verhältnisses ein Oberton von blau ist und außerdem von der Wärmeentwicklung in der Probe während der Aufnahme des Spektrums abhängt, ist er kein differenzierendes Kriterium für das Spektrum und liefert keine relevante CL-Aussage. Ignoriert man ihn, so zeigen alle Proben annähernd gleiche Spektrenformen.

#### 7.5.4 Korrelationen zwischen der CL und den EPR-Zentren?

Die aus der Peakanalyse (Kap. 7.5.3) erhaltenen Bandenlagen müssten im Prinzip den verschiedenen Defekten in der Quarzstruktur sowie Verunreinigungen zugeordnet werden können. Die CL-Beobachtungen an unseren Quarzproben ergaben jedoch keine deutlichen Differenzierungen bezüglich der EPR-Defektzentren  $[\text{AlO}_4]^0$  und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ . Ein erkennbarer Zusammenhang der ermittelten Peak-Lagen und -Flächen der CL mit den EPR-Intensitäten dieser Zentren oder den pauschalen Konzentrationen von Al und Ti ergab sich in unserem Fall jedoch nicht. Eindeutige Zuordnungen waren nicht möglich, weder für den Peak bei 2,5 eV, der mit Al in Verbindung gesetzt wird (Walker 1985, NASSAU & PRESCOTT 1975) noch für den Peak bei 2,96 eV von Ti (Müller 2000, VAN DEN KERKHOF et al 1996 (siehe Abb. 7.5–4 bis 7.5–7 im Anhang). Eine Korrelation der  $[\text{AlO}_4]^0$ - bzw.  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defektzentren oder pauschalen Al- bzw. Ti- Konzentration etwa mit dem CL-Peak bei 1,39 eV war in unseren Quarzproben aus oben genannten Gründen somit nicht diagnostisch verwertbar.

Für  $[\text{AlO}_4]^0$  ergaben sich keine aussagekräftigen Korrelationen mit CL-Peaks. Die möglicherweise dem  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum zugeordneten CL-Peaks sind nach MÜLLER (2000) sehr instabil, d.h. die CL (Initialblau) ist schon nach wenigen Sekunden abgeklungen. Für  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$  zeigten die Trendlinien immerhin eine deutlich positive Korrelation mit *allen Peaks zusammen*, was generell auf eine Steigerung der CL-Intensität durch  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren im gesamten Spektralbereich bzw. durch eingebautes Ti und die höhere CL-Stabilität der Ti-Zentren im Vergleich zu anderen Zentren hinweisen könnte. Ti-Defekte bzw. eingebautes Ti scheinen hier Aktivatoren der CL zu sein, bzw. der Ti-Gehalt generell (siehe Abb. 7.5–5 und Abb. 7.5–7 im Anhang). Zu vermerken ist noch, dass diese Ti-Korrelation mit der Summe der CL-Peaks im blauen Spektralbereich ausgeprägter ist als im roten (Abb. 7.5–8 im Anhang).

Für Al-Element- bzw. -Zentrenkonzentrationen zeigen sich sowohl im blauen als auch roten CL-Bereich nur eine schwache oder keine Korrelation (Abb. 7.5–9 im Anhang). Korreliert man die Element- bzw. Zentrenkonzentrationen zur gesamten, integrierten CL-Intensität (Summe aller Peaks), ergibt sich für Ti (sowohl Element als auch Zentren) eine deutlich erkennbare positive Korrelation. Die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren korrelieren ebenfalls positiv mit der Gesamt-CL, die Al-Elementkonzentration jedoch negativ (Abb. 7.5–10 im Anhang). Die gesamte CL-Intensität nimmt insgesamt mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu. Bei allen genannten Korrelationen streuen die Messwerte erheblich.

### 7.5.5 Beschreibung der CL von Quarz in den Gesteinsproben

Die CL-Farbe der Quarze aus dem Bedretto-Fensterstollen war generell veränderlich von dunkelviolett (oder tiefblau bis türkis) nach dunkelrotbraun. Bei manchen Proben war die CL sehr schwach (*Tab. 7.5–2a* des *Anhangs*) und die Spektren mussten zum Teil direkt mit dem Schreiber aufgezeichnet werden, da bei einer Datenerfassung mit dem Rechner (A/D-Umwandler) die Auflösung des Signals zu gering gewesen wäre. Nach einer oft deutlichen, nur wenige Sekunden dauernden türkisfarbenen CL bei initialer Bestrahlung ging die Farbe nach etwa einer Minute Bestrahlungsdauer von dunkelviolett bis schwarz in rotbraun über. Das initiale türkis war in den einzelnen Körnern unterschiedlich stark, an den Kornrändern viel schwächer, oder es fehlte ganz. Innerhalb der Bereiche in türkis waren schwarze „Crackling“-Strukturen sichtbar, die jedoch mit dem Abklingen des initialen türkis verschwanden. Andere Proben (z.B. R-1200 bis R-2574 sowie R-4800 bis R-5220, siehe *Tab. 7.5–2a* des *Anhangs*) zeigten auch ein kurzlebiges, weniger als fünf Sekunden dauerndes „flaschengrün“. In R-4379 waren radioaktive Höfe (hellrote CL) um opake Einschlüsse deutlich erkennbar. Die Angaben für die initiale Farbe in der *Tabelle 7.5-2a* des *Anhangs* entspricht der beobachteten Farbe zu Anfang des Elektronenbeschusses. Diese Farbe bestand oft nur wenige Sekunden. Das initiale Spektrum konnte aufgrund der Zeit, die zur Aufnahme benötigt wurde, die eigentliche Initialfarbe nicht mehr wiedergeben, da diese meist sehr instabil war.

Die CL-Spektren der Quarze zeigten Hauptpeaks bei 460 nm (2,695 eV, blau), 600–620 nm (2,066–2,0 eV, orange/rot), und 800 nm (1,55 eV, IR). Letzterer ist, wie schon erwähnt, wahrscheinlich ein Oberton von „blau“ (konstantes Verhältnis), daher kein Kriterium zum Unterscheiden von Quarz-Typen. In einigen Proben (R-2074, R-2574 und R-4379) war ein kleiner Peak bei 680–700 nm (1,82–1,77 eV) initial deutlich sichtbar, der auch für die asymmetrischen „Rotpeaks“ verantwortlich schien. Auffällig war ein ungewöhnlicher Peak bei 700 nm (1,77 eV), der am deutlichsten in R-1900 auftrat, aber auch in R-2304, R-1417 und R-5100, sowie extrem schwach in R-4060, R-4698 und R-2760, jedoch nicht erkennbar in R-3659 und R-3098. Nach MARSHALL (1988) könnte ein erhöhter  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt in Quarz dafür verantwortlich sein.

Zwei Quarzproben des Fibbia-Granitgneises (S-4359, S-3980) und eine aus dem Prosa-Tremola-Granit (S-3549) zeigten die gleichen CL-Eigenschaften wie die oben beschriebenen des Rotondo-Granits. Auch der Peak bei 700 nm (1,77 eV) trat auf, deutlich in S-3549, schwach in S-4359.

Eine andere Gruppe sind Quarze aus biotitreichen Gneisen und Schiefern: R-345 (Tremola-Serie, Bedretto-Fensterstollen), S-1785 (Tremola-Serie, Gotthard-Straßentunnel), R-599 (Prato-Serie, Bedretto-Fensterstollen) und S-3390 (Sorescia-Gneis, Gotthard-Straßentunnel), die nur ein schwaches, sehr dunkles Initialblau zeigten. Die Farbe wechselte aber, wie bei den anderen Proben, nach etwa einer Minute Bestrahlung zu rotbraun.

### 7.5.6 CL von gesteinsbildendem Feldspat und Kluftquarz

Neben Quarz sind auch die CL-Beobachtungen von Feldspäten interessant. Die CL der Kalifeldspäte ist grundsätzlich blau. Sericitisierter Plagioklas erscheint dunkelrosa, nicht sericitisierte Bereiche (meist Kornrand) blau. Zusätzlich treten zwei jüngere Albitphasen auf, wobei die ältere zinnoberrot, die jüngere braungelb ist. Plagioklas zeigt gelbgrüne/gelbe, rotbraune/rote und blaue Lumineszenz mit komplexen Zonierungen. Die feinkörnigen Plagioklase in den oben genannten biotitreichen Gneisen und Schiefern erscheinen meist blau und zeigen manchmal gelblich-grüne Kerne.

Die CL von Kluftquarz aus zwei Fundstellen östlich des St. Gotthard-Passes (Proben B251a-c und B168b I, II und B168c I, II, siehe *Tabelle 6-1d*) wurde zum Vergleich mit Gesteinsquarz aus dem Bedretto-Fensterstollen und dem Gotthard-Straßentunnel ebenfalls gemessen. Sie ergaben bis auf eine Ausnahme (B251b) keine Besonderheiten. Das initiale türkis war sehr kurz und trat im Kristall mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Dadurch wurden nur einige Crackling-Strukturen (schwarz) kurz kontrastiert. Zonarbau war in keinem Fall erkennbar. Bei der Probe B251b konnte kein Initialtürkis beobachtet werden, und der Anstieg der Rotintensität war im Vergleich zu den anderen Proben geringer.

Die visuell beobachtbare Initialfarbe türkis ist selten, tritt aber bei den hier untersuchten Proben gehäuft auf. Die gemessenen Farbspektren unterscheiden sich jedoch nicht von

denen der anderen bisher aufgenommenen Quarze. Das türkis ist möglicherweise ein Effekt der Probenpräparation.

### 7.5.7 Zusammenfassung der CL-Ergebnisse

Die ermittelten CL-Daten zeigen variable CL-Spektren. Die Verhältnisse der Banden im Bereich 650 nm (1,9 eV) und 460 nm (2,7 eV) zeigen bei allen Proben geringe Unterschiede. Diese sind in der Variabilität der Fluid-Interaktion (Ausmaß und Chemismus von Fluiden), der variierenden lokalen Strahlung des Gefügeumfelds, den sich verändernden mechanischen Spannungen im Gefüge, sowie den lokal unterschiedlichen Auswirkungen der Gesteinsmetamorphose zu sehen. Übereinstimmend zeigen jedoch alle Proben nach einer mehr oder weniger stark sichtbaren, relativ kurzen initialen Lumineszenz von einigen Sekunden eine rotbraune CL-Farbe, was auf eine ziemlich einheitliche, relativ schwache Metamorphose der untersuchten Gesteine hinweist (SPRUNT et al. 1978) und mit dem heutigen Stand der geologischen Erkenntnisse (*Kap. 5*) durchaus übereinstimmt. Eine stabile blaue CL war bei keiner Probe zu beobachten, was möglicherweise mit dem relativ geringen Ti-Gehalt im Quarz und damit niedriger Konzentration an  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren zusammenhängt (VAN DEN KERKHOF et al. 1996). Die flaschengrüne initiale CL einiger Proben ist ungewöhnlich, zumal sie auf hydrothermalen bis pegmatitischen Ursprung der Quarze hinweisen könnte. Die betroffenen Proben bestehen jedoch aus typischem Rotondo-Granit und zeigen petrographisch keine auffälligen Besonderheiten. Möglicherweise könnte es sich hierbei um Präparationsartefakte handeln.

Die Al zugeordneten CL-Zentren sind sehr instabil, und die CL ist nach wenigen Sekunden schon abgeklungen. Daher lassen sich hier für Al keine positiven Korrelationen mit den relevanten CL-Peaks finden (siehe auch MÜLLER 2000).

Die schwachen Abhängigkeiten lassen sich auf folgende Tatsachen zurückführen:

- a) Die CL-Spektren, die mit niedriger Auflösung aufgenommen sind, zeigen kombinierte Effekte für blaue und rote Lumineszenz. So wird „blau“ von Al (instabil), Ti



- (stabil) und intrinsischen Ursachen bestimmt. Für die finale CL, d.h. für die registrierten Spektren ist daher ein Zusammenhang mit den Ti-Gehalten zu erwarten.
- b) Die EPR wurde an natürlichen Proben gemessen. Da die Proben unterschiedliche Entwicklungen durchgemacht haben, können auch bei gleichen Spurenelementgehalten unterschiedliche Zentrenkonzentrationen vorhanden sein.
  - c) Die Unterschiede zwischen den Proben sind petrographisch und geologisch nicht besonders groß und die Spurenelementgehalte, insbesondere Ti und Al gering. Dies führt letztendlich zu ähnlichen CL-Farben und daher auch ähnlichen CL-Spektren.
  - d) Die Messwerte streuen stark, nicht zuletzt aus den genannten Gründen, was die Signifikanz erkannter Korrelationen deutlich schwächt. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass sie nicht unbedingt unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen (z.B. Ti- und Al-Defektzentren oder andere Defekte, die miteinander wechselwirken können).

Obwohl eine Korrelation der CL mit der Konzentration einiger Spurenelemente bzw. Defektzentren von verschiedenen Autoren erwähnt wurde (WALTHER et al. 1996, WATT et al. 1997, MÜLLER et al. 2000), existiert eine strenge Korrelation zwischen Banden-Intensitäten und Konzentrationen spezifischer Defekte oder Spurenelemente wohl nicht. So zeigte SPRUNT (1981), dass variable Al- und H<sub>2</sub>O-Gehalte im Quarz, mehrfaches Tempern über die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung sowie Langzeit-Tempern bei 660 °C keinen systematischen Einfluss auf die CL-Farben hatten. Daher ist die Rekonstruktion der Ursache der Banden im natürlichen Quarz schwierig, zumal gezeigt wurde dass die Bandenlagen der CL von der besonderen Struktur der SiO<sub>2</sub>-Polymorphe und von den experimentellen Untersuchungsbedingungen abhängen (LUFF & TOWNSEND 1990, ITOH et al. 1988).

Viele Parameter, unter anderem auch die Probenaufbereitung, können die CL-Spektren signifikant beeinflussen. Daher ist eine Quantifizierung der Spektren mit Schwierigkeiten verbunden. Sicherlich sind diese Unsicherheitsfaktoren ein Grund dafür, dass eine strenge Zuordnung einzelner EPR-Zentren oder Spurenelementen zu definierten CL-Peaks bislang nicht erhärtet ist und auch im Rahmen der hier vorgestellten Ergebnisse nicht gefunden werden konnte.

### 7.6 $\gamma$ -Bestrahlung und Dosimetrie

Da die Vorgehensweise bei der Bestrahlung von Mineralproben zur Erzeugung von Defekten in der vorhandenen Literatur oftmals nur angedeutet wird, soll hier näher darauf eingegangen werden.

Um die künstliche  $\gamma$ -Bestrahlung natürlicher Systeme tatsächlich kalibrieren zu können, ist folgendes zu beachten: Bei  $\gamma$ -Quellen mit gleichen Aktivitäten aber unterschiedlichen Strahlungsenergien bleiben zwar die Aktivitäten in definiertem Abstand von der Quelle (in Luft) fast identisch, die Absorptionen sind jedoch verschieden, da für jede Wellenlänge und für jedes Absorbermaterial ein anderer Absorptionskoeffizient gilt. Somit weichen auch die akkumulierten Dosen voneinander ab. Es ist daher wichtig, für die Dosiskalibrierung das entsprechende Absorbermaterial (Dosimeter) anzugeben. Die Geometrie der Proben ist in gewissen Grenzen vernachlässigbar (kleine Volumina), da die substanz eigene Absorption die Strahlungsintensität bei diesen Wellenlängen nur unwesentlich schwächt.

Da die zu bestrahlende Probe eine endliche Ausdehnung hat und daher nicht als punktförmig angenommen werden kann, ergibt sich bei der rechnerischen Bestimmung der Dosis prinzipiell ein gewisser Fehler, welcher um so größer ist, je näher sich die Probe an der Strahlungsquelle befindet. Hierbei ist ausdrücklich zu bemerken, dass die rechnerisch ermittelte Dosis nicht der tatsächlich absorbierten Dosis entspricht. Zur Überprüfung der Dosisleistung ist es daher notwendig, einen Dosimeter mitzubestrahlen.

Um gleichbleibende Bestrahlungsbedingungen überprüfen zu können, wurden am Strahlencentrum der Universität Gießen Fricke-Dosimeter (KOHLRAUSCH 1996) von Zeit zu Zeit in der Bestrahlungskammer mitbestrahlt. Am Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI) wurden als Dosimeter jeweils einige L-Alanin-Proben (L-Enantiomer des  $\alpha$ -Alanins, einer chiralen  $\alpha$ -Aminosäure der Summenformel  $C_3H_7NO_2$ ) mitbestrahlt. Die durch die Bestrahlung erzeugten freien Radikale im Alanin wurden mittels EPR-Analyse ermittelt (REGULLA & DEFFNER 1982, BAI et al. 1993). Typische Eigenschaften von Alanin sind der große Dosisbereich von  $1-10^5$  Gy und die energieunabhängige Radikalbildung durch Photonen oberhalb 100 keV, die Langzeitstabilität des EPR-Signals und die relativ schnelle und eindeutige Auswertungsmöglichkeit der Signale.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der metastabilen paramagnetischen Defektzentren von der absorbierten  $\gamma$ -Dosis zu ermitteln, wurden systematische Bestrahlungen mit verschiede-

nen  $\gamma$ -Dosen von  $^{60}\text{Co}$  am Strahlencentrum der Universität Gießen durchgeführt. Dort stand ein  $^{60}\text{Co}$ -Gelenkquellensystem mit mehreren zylindrischen  $^{60}\text{Co}$ -Quellen unterschiedlicher Aktivität (Gesamtaktivität am 31.12.01:  $1,323 \times 10^{14}$  Bq) zur Verfügung. Sechs zylindrische Quellen konnten so angeordnet werden, dass jeweils 3 Quellen oberhalb bzw. unterhalb einer Bestrahlungskammer in einem sogenannten Ringschieber-System positioniert waren. Dadurch wurde ein möglichst homogenes  $\gamma$ -Strahlungsfeld erzeugt. Die Bestrahlungskammer bot gerade Platz genug für ein Magazinkästchen der Größe  $17 \times 12$  cm mit einer Unterteilung in 12 gleich große Schälchen.

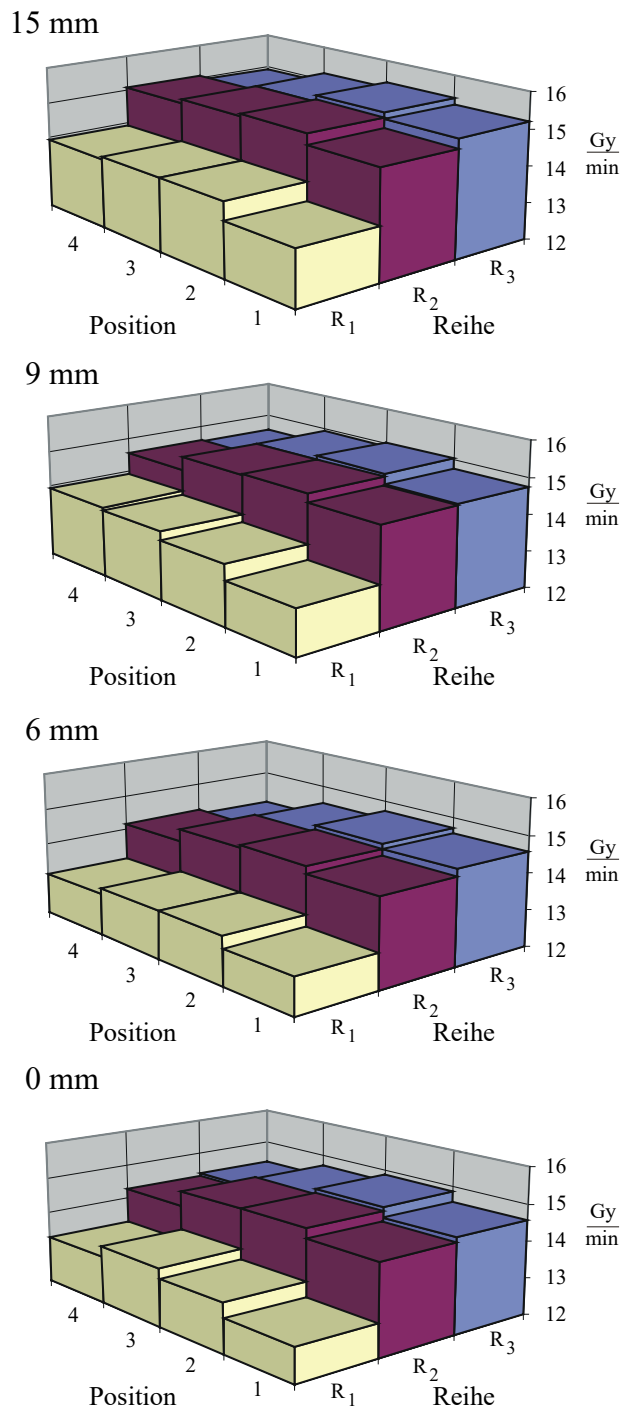


Abb. 7.6-1: Absorbierte Gammadosis in Abhängigkeit von der Position der Fricke-Dosimeterlösung in der Bestrahlungskammer des Ringschiebersystems.

Zur Ermittlung der Dosis bzw. Dosisverteilung innerhalb der Kammer wurden zunächst Messungen mittels Fricke-Dosimetrie durchgeführt. Hierzu wurden Glasschälchen in 12 Kammern des Magazins in Reihen 1 bis 3, Positionen 1 bis 4 mit den Höhen  $h = 0$  mm, 6 mm, 9 mm und 15 mm über dem Boden der Bestrahlungskammer angeordnet (Abb. 7.6-1). Die Glasschälchen wurden mit jeweils 5 ml Fricke-Dosimeterlösung (0,001M  $\text{FeSO}_4$ , 0,8N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,001M  $\text{NaCl}$ ) gefüllt.  $\text{NaCl}$  dient hier zur Herabsetzung des Einflusses organischer Verunreinigungen. Angesetzt wurde die Lösung in zweifach destilliertem Wasser. Die Schälchen wurden etwa 10 min bestrahlt und anschließend sofort im Spektralphotometer gemessen. Das Fricke-Dosimeter ist ein chemisches Dosimeter. Sein Anwendungsbereich erstreckt sich auf Dosiswerte zwischen 20 Gy und 400 Gy. Die Funktionsweise beruht auf der Radiolyse von Wasser und den oxidierenden Eigenschaften der Radiolyseprodukte. Hierbei werden pro 100 eV 15,6  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in  $\text{Fe}^{3+}$  überführt (MAJER 1982, KRIEGER 1997)

Die absorbierte Dosis  $D_{\text{abs}}$  ergibt sich aus der Messung der optischen Extinktion  $X$  mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der Fricke-Dosimeterlösung bei der Wellenlänge 304 nm zu

$$D_{\text{abs}} = \frac{N_A}{\rho \times \varepsilon \times G_{\text{Fe}^{3+}}} \times \frac{X}{x} \quad (7.6-1)$$

wobei

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho = 1,024 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$$

$$\varepsilon (22 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,15 \times 10^3 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$$

$$x = \text{optische Weglänge [cm]}$$

$$G_{\text{Fe}^{3+}} = 15,6/100 \text{ eV}$$

Im Mai 1998 betrug die mittlere Dosisleistung (Mittel über alle 48 gemessenen Positionen im Bestrahlungsraum) mit Standardabweichung  $14,324 \pm 0,683 \text{ Gy/min}$ .

Vor der  $\gamma$ -Bestrahlung im Ringschieber wurden die Quarzproben zur Zerstörung der metastabilen paramagnetischen Defektzentren für 5 Stunden bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert (Nullstellung). EPR-Messungen zeigten nach dieser Prozedur keine metastabilen Defektzentren mehr.

Da die Ionisation im Quarz nicht direkt durch die  $\gamma$ -Strahlung hervorgerufen wird sondern durch Sekundärelektronen aus der Wechselwirkung der  $\gamma$ -Photonen mit den Atomen, müssen einige Phänomene berücksichtigt werden. An der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Ionisationsraten (Luft/Glas) ist die Sekundärelektronendichte nicht proportional zur Stärke des  $\gamma$ -Strahlungsfeldes. Erst ab einer Tiefe, die der maximalen Reichweite der Sekundärelektronen entspricht (ca. 2 mm Glas bei 1,33 MeV  $\gamma$ -Strahlung für  $^{60}\text{Co}$ ) ist eine Proportionalität gewährleistet (ATTIX 1968, AITKEN 1985, GRÜN 1989). Die Sekundärelektronenerzeugung führt zu einer geringen Abschwächung der  $\gamma$ -Strahlung um wenige Prozent pro mm in Quarz (AITKEN 1985). Um das Sekundärelektronengleichgewicht am Ort der Probe zu erfüllen, sollten die Probenbehälter aus Material bestehen, welches dem Quarz chemisch sehr ähnlich ist. Die Proben wurden daher in Glasröhrchen mit einer Wandstärke von 2 mm gefüllt und auf die 12 verschiedenen Positionen in der Bestrahlungskammer aufgeteilt. Mehrere Röhrchen wurden in jeder Kammer diagonal liegend übereinander in den Abständen 0, 6, 9 und 16 mm vom Kammerboden angeordnet. Die applizierte Dosis wurde dann anhand der für jede Position berechneten Dosisleistung ermittelt. Diese wurde

für Quarz korrigiert, da die Fricke-Lösung (Wasser) und  $\text{SiO}_2$  unterschiedliche Massenenergieabsorptionskoeffizienten aufweisen (Konversionsfaktor von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2 \approx 0,9$ ).

Im Ringschieber des Strahlencentrums der Universität Gießen wurden systematische Bestrahlungsreihen mit Dosen von 100 Gy bis  $10^5$  Gy erstellt. Aufgrund der relativ geringen mittleren Dosisleistung von ca. 14 Gy/min mussten einige Bestrahlungen mit einer Dosis  $D = 10^6$  Gy an der  $^{60}\text{Co}$ -Quelle des HMI über längere Zeit durchgeführt werden. Dabei wurden jeweils zwei Teilproben mit zwei verschiedenen Dosisleistungen (mit verschiedenem Abstand von der Strahlenquelle) bestrahlt, um eine mögliche Dosisleistungsabhängigkeit zu prüfen. Die Dosisleistungen betragen jeweils 28,9 Gy/min (0,481 Gy/s) und 19,97 Gy/min (0,333 Gy/s).

$^{60}\text{Co}$  ist aufgrund seiner spezifischen  $\gamma$ -Strahlung (1,17 MeV und 1,33 MeV) für die Erzeugung paramagnetischer Zentren sehr günstig, da die Strahlung der natürlichen radioaktiven Isotope eine ähnliche Energieverteilung aufweist. Bestrahlungen mittels Röntgenröhren sind ungeeignet, da die Selbstabsorption der Proben im niederenergetischen Strahlungsbereich wesentlich größer ist und daher ein Dosisgradient in der Probe nicht vermieden werden kann.

Werden Proben besonders starker künstlicher Bestrahlung ausgesetzt, kann sich das Sättigungsniveau der Zentren ändern. Es kann sich durch Erzeugung neuer Fehlstellen erhöhen oder durch die teilweise Zerstörung des Kristallgitters verkleinern (AITKEN 1985)

Es muss natürlich darauf hingewiesen werden, dass die künstliche Bestrahlung der Proben im Vergleich zur natürlichen mit extrem hohen Dosisleistungen erfolgen. Sie sind meistens ca.  $10^9$ -fach stärker als die natürliche Strahlung. Es ist zu vermuten, dass die EPR-Empfindlichkeit von der Dosisrate abhängig ist. Für die Thermolumineszenz wurden solche Effekte für Dosisleistungen von  $>10^8$  Gy/s beschrieben (TOCHILIN & GOLDSTEIN 1966). Für EPR-Datierungsexperimente werden meist geringere Dosisleistungen verwendet, die in der Regel zwischen 0,1 bis 10 Gy/s liegen. Spezifische EPR-Untersuchungen von WIESER et al. (1985) und GRÜN et al. (1987) zeigten keine Dosisrateneffekte. Dennoch ist die Anzahl der erzeugten Defekte in Quarz nachweislich auch zu einem gewissen Teil von der Dosisleistung abhängig, wie HALLIBURTON et al. (1993) selbst für Dosisleistungen von 0,6 bis 60 Gy/s zeigten. Dies konnte durch eigene Messungen bei 0,481 und 0,333 Gy/s bestätigt

werden. Für die hier durchgeführten Betrachtungen sind die Effekte jedoch vernachlässigbar.

Eine gute Übersicht über die Technik und Anwendung von künstlicher radioaktiver Bestrahlung auf Mineralien und Edelsteine lieferte ASHBAUGH (1988). Die theoretischen Aspekte der Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Festkörpern und ihre Auswirkung auf die Defekterzeugung werden in der hervorragenden Monographie von LEHMANN (1977) im Detail behandelt.

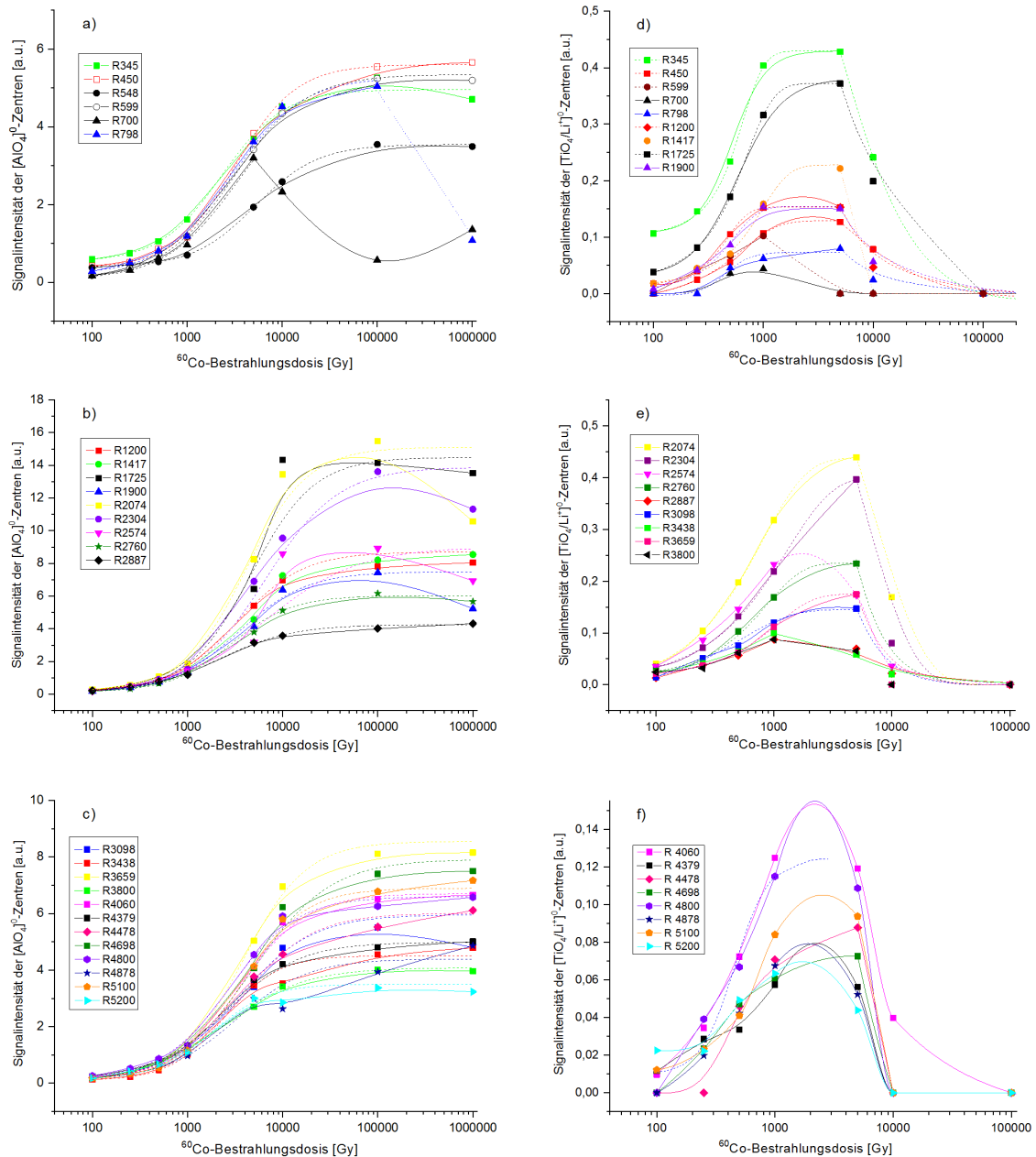


Abb. 7.6-2: Intensitäten der  $[AlO_4]^0$ -Zentren (a-c) und  $[TiO_4/Li^{+}]^0$ -Zentren (d-f) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis in Gy. Durchgezogene Linien sind angefittete Spline-Funktionen. Gestrichelte Linien sind Fits der Logistic- bzw. Boltzmann-Funktion. Intensitäten in willkürlichen Einheiten [a.u.].

Abb. 7.6–2 zeigt den Intensitätsverlauf der  $[\text{AlO}_4]^0$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren bei Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen bis zur Zentren sättigung.

Die Kurven wurden mit einer logistischen Wachstumsfunktion angefitet, für die Ti-Zentren wurde ein Boltzmann-Fit gewählt (Spezialfall der logistischen Wachstumsfunktion).

Das Wachstum der Defektzentrenkonzentration bei Bestrahlung folgt einer logistischen Abhängigkeit, d.h. der Zuwachs an einem bestimmten Defektzentrum ist proportional zum Produkt aus dem gegenwärtigen Bestand an Zentren und der Menge der noch aktivierbaren zugehörigen Präcursozentren – gemessen als Abstand des jetzigen Bestandes zu einer Konzentrationsgrenze (Sättigung). Wie auch bei RAKOV et al. (1985), AGEL (1992) und PLÖTZE (1995) steigen die Konzentrationen der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren mit zunehmender Bestrahlungsdosis schnell an und erreichen zwischen  $10^3$  und  $10^4$  Gy ihre Sättigungskonzentration. Bei höheren Dosen werden sie wieder radiogen zerstört. AGEL (1992) und PLÖTZE (1995) beobachteten einen mit der radiogenen Zerstörung des  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrums einhergehenden Konzentrationsanstieg von  $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentren, welche jedoch in den hier untersuchten Quarzproben nicht nachgewiesen werden konnten.

Die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren erreichen ihre Sättigungskonzentrationen meist zwischen  $3 \times 10^4$  und  $10^6$  Gy, bei manchen kann die Konzentration sogar schon wieder abnehmen. Es erfolgen also auch hier anscheinend Umladungsprozesse bei hohen Dosen, die vermutlich andere Defektzentren begünstigen, welche nicht unbedingt paramagnetisch sein müssen. So beschrieben schon HITT & MARTIN (1983) eine strahleninduzierte Mobilisierung der Kompensatorionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  in Quarz unter Bildung unbekannter Zentren.

In der Abb. 7.6–2 (f) wird der vermutete Kurvenverlauf der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren für einige Proben dargestellt sowie ein logistischer Fit für Probe R-4800, welcher zeigt, dass im Bereich der vermuteten Maxima der Kurven, wie sie u.a. aus den Bestrahlungsdaten von PLÖTZE (1995) abgeleitet werden können, eine solche logistische Abhängigkeit nicht mehr gültig ist. Da der Übergang zur Sättigung in einem sehr schmalen Bereich mit steilem Maximum auftritt, können vergleichbare Intensitätswerte für charakteristische Bestrahlungsdosen im Prinzip nur vor dem Maximum gewonnen werden, da ein experimentelles Bestimmen des exakten Maximums genaue Messungen im Scheitelpunkt der Dosisabhängigkeit erforderlich machen, was relativ aufwendig ist. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an paramagnetischen Ti-Defektzentren wurden die relativen Intensitäten



bei 1000 Gy verwendet, da sie sich noch in dem Bestrahlungsbereich befinden, der von der Fit-Funktion hinreichend gut beschrieben werden kann.

PETROV et al. (1990b) konnten zeigen, dass bei künstlichen Bestrahlungsdosen von  $5 \times 10^7$  Gy die kompensierenden  $H^+$  bzw.  $Li^+$ -Ionen am  $[TiO_4/M^+]^0$ -Zentrum wegdiffundieren und unkompenzierte  $[TiO_4]^-$ -Zentren gebildet werden. Bei den hier verwendeten Bestrahlungsdosen konnte dies nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente sind in *Tabelle 7.6–1* im Anhang dargestellt.

### 7.6.1 Sättigungsbestrahlungen

Die Abhängigkeit der strahleninduzierten Defektzentren von der Bestrahlungsdosis ist im Wesentlichen abhängig von der Vorzentrenkonzentration, d.h. von der Menge an Al und Ti auf Si-Gitterposition. Das Modell dazu kann der Photochemie entlehnt werden. Je höher die Vorzentrenkonzentration, desto größer ist die Trefferwahrscheinlichkeit (Absorptionsrate) der Gammaquanten pro Zeiteinheit. So erreichen unterschiedliche Quarze die gleiche Defektzentrenkonzentration in unterschiedlichen Bestrahlungszeiten bei gleicher Dosisleistung. Diese einfache statistische Abhängigkeit wird moduliert durch Faktoren, wie z.B.  $H_2O$ -,  $OH^-$ -Gehalte oder andere Konkurrenzprozesse, die kaum quantifizierbar sind.

Eine interessante theoretische Betrachtung zu den hierbei stattfindenden Prozessen findet sich bei Rakov (1997), der in seiner Studie versuchte, die Inkonsistenzen zwischen bislang akzeptierter Theorie und Experimenten aufzulösen und dafür vorwiegend Diffusionsprozesse im Gitter sowie Wechselwirkungen verschiedener paramagnetischer Zentren im Gitter verantwortlich machte.

Grün (1991) beschrieb die Bestrahlungskurve mit einer Exponentialfunktion bezugnehmend auf eine Kinetik 1. Ordnung und einen einfachen Prozess der Form

$$C = C_S \times (1 - e^{-\lambda(D+P)}), \quad (7.6-2)$$

wobei  $C$  die Konzentration der Defektzentren und  $C_S$  die maximale Konzentration der Defektzentren bei Sättigung bedeutet, d.h. es muss eine feste Anzahl  $\lambda$  an Vorzentren (Elektronenfallen) vorhanden sein.  $D$  ist die applizierte künstliche Dosis und  $P$  die natürlich akkumulierte „Paläodosis“. Eine lineare Näherung kann nur weit weg von der Sättigung angenommen werden. Dann ergibt sich

$$C = C_S \times \lambda \times (D+P) \quad (7.6-3)$$

Die Effizienz der Bestrahlung (Konzentration pro Dosis) ergibt sich aus der Steigung des linearen Teils, d.h. durch  $C_S \times \lambda$ .

Da die Proben vor der Bestrahlung getempert wurden, um die Paläodosis  $P$  zu löschen, kann diese in der obigen Gleichung gleich Null gesetzt werden.

Es ist notwendig, ein Maß für die Sättigungskonzentration der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren bzw.  $[\text{TiO}_4/M^+]^{0-}$ -Zentren (d.h. alle durch Bestrahlung aktivierbaren Al- bzw. Ti-Vorzentren werden zu  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - bzw.  $[\text{TiO}_4/M^+]^{0-}$ -Zentren) in Quarz zu bestimmen, da das Ausmaß der Sättigung einen starken Einfluß auf die Kinetik der Zentren haben sollte. Um beispielsweise möglichst alle Al-Vorzentren zu aktivieren, werden relativ hohe Bestrahlungsdosen benötigt. Hierbei ist es möglich, dass durch die extrem hohe Dichte an ionisierender Strahlung Sekundäreffekte bewirkt werden, die die Defektzentrenkonzentration nachhaltig beeinflussen. So könnten sich weitere Strahlungsdefekte, die nicht unbedingt paramagnetisch sein müssen, anreichern. Diese führen unter Umständen zur Zerstörung bzw. Rekombination der metastabilen strahleninduzierten paramagnetischen Defekte bzw. können durch die massive Beschädigung des Kristallgitters deren Stabilität (Lebensdauer) signifikant beeinflussen. Ein weiteres Problem ist dadurch gegeben, dass bei sehr hohen Dosisleistungen schon durch Strahlung induzierte Defektzentren mehrfach von  $\gamma$ -Photonen getroffen werden, aber keine Anregung mehr stattfinden kann. Der Anstieg der Defektzentrenkonzentration mit der Dosis folgt dann keinem dem Maß der applizierten Dosis proportionalen Verlauf, sondern liegt wahrscheinlich unterhalb dessen, was bei vollständiger Absorption der Strahlungsquanten möglich wäre. Andererseits ist es auch möglich, dass durch die hohe Dosisleistung neue Gitterbaufehler geschaffen werden, die somit zu einer erhöhten Dosisabsorption führen, d.h. dass bei höherer Dosisleistung höhere Konzentrationen gewisser Defektzentren erzeugt werden, als bei kleinerer Dosisleistung, jedoch gleicher applizierter Dosis. Folglich sollten, wenn möglich, sowohl zu hohe Dosisleistungen als auch Sättigungsbestrahlungen vermie-

den werden, die oft auch nur bei entsprechend hohen Dosisleistungen vorgenommen werden können.

Es ist daher sinnvoll, als relatives Maß für die Konzentration von Al bzw. Ti auf Si-Gitterposition im Quarz den Empfindlichkeitsfaktor mittels experimenteller Gammabestrahlung zu bestimmen. Hierzu können die applizierten Dosen geringer gehalten werden und damit auch mögliche Sekundäreffekte minimiert werden. Der Quarz wird dazu einer festgelegten Gammadosis (z.B. 1000 Gy) ausgesetzt. Hierbei sollte die Dosisleistung gerade so gering gewählt werden, dass die gewünschte Dosis in einem zeitlich vertretbaren Rahmen appliziert werden kann.

### 7.7 Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA)

Für die Bestimmung der internen Dosisleistung der Quarzproben (*Kap. 7.4*) ist die Kenntnis der Gehalte an radioaktiven Isotopen notwendig. Diese wurden mit instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ermittelt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 7.7-1* im Anhang aufgeführt.

Die instrumentelle Neutronenaktivierung ist für die Untersuchung von Spurenelementen in Quarzproben besonders geeignet. Vorteilhaft ist, dass die Spurenelement-Bestimmung von der Quarzmatrix kaum beeinträchtigt wird. Die Nachweisgrenzen sind für die meisten Elemente sehr niedrig, und es können simultan sehr viele Elemente analysiert werden. Kontamination durch die Probenaufbereitung ist vernachlässigbar, und das Probenmaterial wird durch die Analyse nicht zerstört. Es kann nach Abklingen der Strahlungsaktivität für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Multielement-Aktivierungsanalysen an Quarzen zur geochemischen Charakterisierung wurden beispielsweise von HALLBAUER & KABLE (1982), GERLER (1990), sowie WÜNSCH (1990) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass Quarz in Abhängigkeit vom Bildungsmilieu, spezifischen Mobilisierungsprozessen oder anderen Faktoren charakteristische Spurenelement-Muster aufweist und sich vermutlich zur Unterteilung von Mineralisationszyklen oder zur Stützung genetischer Modellvorstellungen eignet (GERLER 1990).

Die Neutronen-Aktivierungsanalyse wurde am Forschungsreaktor BERII des Hahn-Meitner-Institutes in Berlin durchgeführt. Sie bestand aus zwei Vorgängen:

### *1. Kurzzeitaktivierung*

Hierzu wurden Proben von Quarzkörnern (63–100  $\mu\text{m}$ , 100–200 mg) in Polyethylenröhrchen gefüllt und zur Aktivierung der Elemente Al, Ti, Na, K, Mg, Mn, V und Cl in die Trockenbestrahlungsvorrichtung im Reflektor (sog. *TBR*) gegeben. Die Bestrahlungsposition lag im äußeren Bereich des Beryllium-Reflektors bei einer Flussdichte  $\Phi$  thermischer Neutronen von  $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Zwei Proben und ein Standard wurden jeweils für 3 Minuten bestrahlt. Die  $\gamma$ -Spektren wurden 5 Minuten mit Standard-Ge-Detektoren aufgenommen, einschließlich Totzeit-Korrektur.

### *2. Langzeitaktivierung*

Für die Bestimmung von Ba, Cs, Cr, Co, Eu, Fe, Rb, Sc, Se, Ag, U, Th und Zn wurde die Aktivierung in einer drehbaren Bestrahlungsvorrichtung im Kern des Reaktors mit rotierendem und oszillierendem Probenhalter durchgeführt<sup>10</sup>. Dazu wurden die Proben in hochreine Quarzröhrchen eingefüllt und sieben Tage bei einer Neutronenflussdichte  $\Phi$  von  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  bestrahlt. Zum Abklingen der Strahlung unter eine gewisse Dosisleistung wurden sie sieben Tage gelagert und danach die  $\gamma$ -Spektren 2 Stunden lang mit Standard-Ge-Detektoren aufgenommen.

Als Standardmaterialien wurden die Mehrelementstandards M746b, M747b und M716b von Merck eingesetzt. Zur Auswertung der Spektren diente das GENIE-Softwarepaket der Firma Canberra Nuclear. Ergänzende INAA-Analysen einiger Proben wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Spettel am Max Planck Institut für Chemie in Mainz, Abteilung Kosmochemie, am dortigen Forschungsreaktor durchgeführt.

## **7.8 Laser-Ablation (LA-ICP-MS)**

Die Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle ermöglicht ähnlich der Mikrosonde eine orts- und zeitaufgelöste Messung von Spurenelementen in Mineralien. Ein großer Vorteil der Methode besteht darin, dass das Probenmaterial als solches untersucht werden kann und keiner komplizierten Aufbereitung unter-

---

<sup>10</sup> Drehbare Bestrahlungsvorrichtung im Kern (DBVK)

worfen werden muss. Eine Übersicht über die Methode und die Konzentrationsberechnungen geben LONGERICH et al. (1996), DURRANT (1999) und GÜNTHER et al. (1999). Die Anwendung der Methode für die Untersuchung von strukturell gebundenen Spurenelementen in Quarz wird in FLEM et al. (2002) beschrieben. Für die Untersuchungen wurden einseitig geschliffene und polierte Gesteinsstücke sowie polierte Dickschliffe verwendet.

Die Messungen wurden an Geräten der Universitäten Göttingen und Karlsruhe durchgeführt.

Das an der *Abteilung Geochemie des Geowissenschaftlichen Zentrums der Universität Göttingen* verwendete Gerät bestand aus einem Massenspektrometer VG PQ2+, das mit einer S-Option zur Empfindlichkeitserhöhung ausgestattet war. Die Zählrate lag typischerweise bei 1000 bis 10.000 cps/ppm, abhängig von der Masse des gemessenen Isotops. Das verwendete Laserablationssystem bestand aus einer 266 nm Nd:YAG VG UV Mikrosonde. Die Messung, die im Prinzip nach der von NORMAN et al. (1996) beschriebenen Methode ausgeführt wurde, erfolgte bei einer Schussfrequenz des Lasers von 7 Hz mit einer zeitaufgelösten Aufnahme der Zählimpulse in 50 Sekunden Messzeit, 1 Punkt pro Peak im Peak-Jump-Mode und 2–3 mJ Energie auf der Probenoberfläche. Die Vorablationsphase betrug 15 Sekunden, die Gasflusseinstellungen betragen 13 l/min Kühlgas, 0,5 l/min Hilfsgas sowie 1,1 l/min Nebulizer-Gas, und Blendenwerte von 50 bis 70  $\mu\text{m}$ .

Si diente als interner Standard, der Glasstandard NBS-610 des *National Institute of Standards and Technology* (NIST) als externer Kalibrierungsstandard. Die Konzentrationen wurden nach der Methode von LONGERICH et al. (1996) berechnet. Der Fehler der Einzelmessung lag bei etwa 20 %.

Am *Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe* kam ein Gerät vom Typ Merchantek MicroProbe II zum Einsatz. Es war mit einem VG MicroProbe II YAG-Nd-Festkörperlaser mit 266 nm Wellenlänge ausgerüstet. Die Messungen erfolgten bei einer Schussfrequenz von 12 Hz mit einer Energie von ca. 1–1,5 mJ/Puls, 50  $\mu\text{m}$  Ablationsdurchmesser, 20  $\mu\text{m}/\text{sek}$  Scangeschwindigkeit, Scanmodus: Linie. Die Fokussierung betrug 5  $\mu\text{m}/\text{pass}$  (hineinfahren, fokussieren, zurückfahren, fokussieren usw.). Die Linienlänge betrug 150  $\mu\text{m}$  für die Bestimmung der Konzentration und 1000  $\mu\text{m}$  für die Messung der Signalintensität über das Mineralkorn (Spurenelement-Homogenität)).

Die Bedingungen für das angekoppelte ICP-MS vom Typ VG Axiom waren 13 l/min Plasmagas, 0,54 l/min Hilfsgas, 1,1 l/min Nebulizer-Gas, Nickel Cones, 1250 W RF-power.

Als interner Standard diente Si, als Kalibrierungsstandards wurden zwei synthetische Silikatgläser des NIST, SRM-612 und -614 verwendet. Weitere Aufnahmeparameter waren peak-hopping scanning modus, 15–20 ms dwell time, e-scan Akquisition, niedrige Auflösung (400). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte bei 8–15 runs, 1 sweep/run, 1 scan/run, die zeitaufgelöste Messung bei 1 run, 500 sweeps/run, 1 scan/run, d.h. in 4 Minuten wurde eine Strecke von 1 mm mit einer Scan-Geschwindigkeit von 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  vor und zurück abgefahren und das jeweilige Isotop (Li oder Ti) 500 mal mit dem Massenspektrometer gemessen.

Nachweisgrenzen und Fehler der Messungen sind bei diesen Geräten oft von der jeweiligen Matrix sowie der Stabilität der Messparameter abhängig, welche von Tag zu Tag in gewissen Grenzen schwanken können.

*Tabelle 7.8-1* im Anhang enthält die Messergebnisse ausgewählter Elemente mit Fehlern, soweit sie innerhalb der eingestellten Messroutine ermittelbar waren. Die *Abb. 7.8-1* und *7.8-2* demonstrieren eine örtliche und zeitliche Schwankung des Messsignals der Probe R-1900, was eine direkte Folge der Spurenelement-Inhomogenität innerhalb des Kristalls ist. Die Suffixe 1, 2 und 3 kennzeichnen unterschiedliche Quarzkörner innerhalb der Probe R-1900.

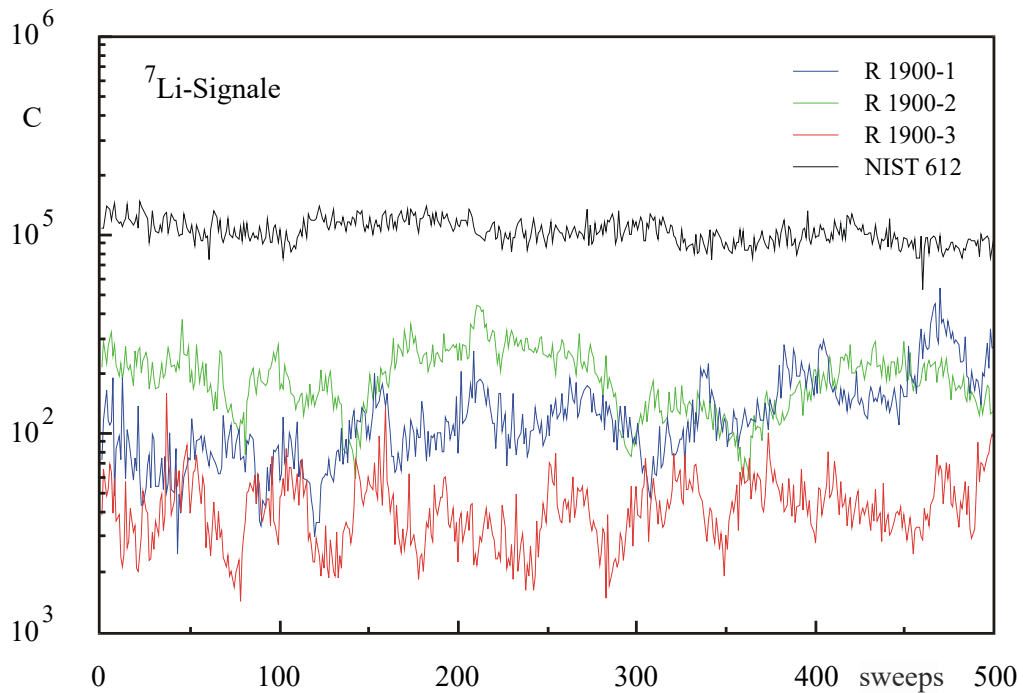


Abb. 7.8-1:  ${}^7\text{Li}$  Signale in Quarz und Standard. Variation der Konzentration von Li (in cps) in drei verschiedenen Quarzkörnern aus der Granitprobe R-1900 des Bedretto-Fensterstollens im Vergleich zum Standard NIST SRM-612.

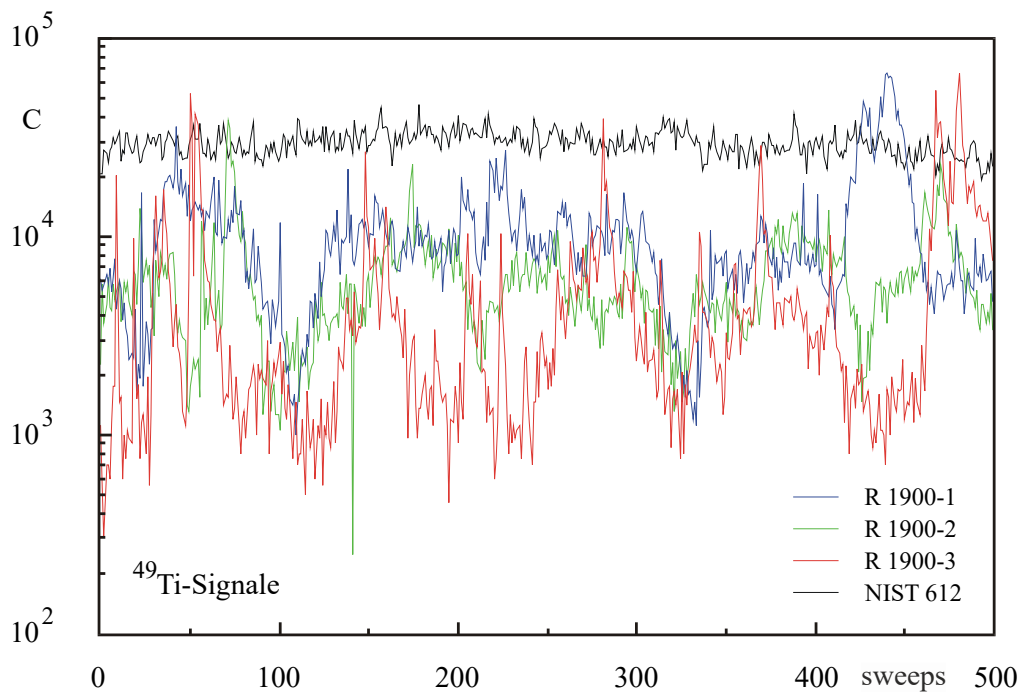


Abb. 7.8-2:  ${}^{49}\text{Ti}$  Signale in Quarz und Standard. Variation der Konzentration von Ti (in cps) in drei verschiedenen Quarzkörnern aus der Granitprobe R-1900 des Bedretto-Fensterstollens im Vergleich zum Standard NIST SRM-612.

Im Vergleich zu den Standards weisen die Quarze eine beträchtliche Inhomogenität sowohl innerhalb der Körner als auch im Vergleich unterschiedlicher Körner einer Probe auf.

Die besonders hohen Konzentrationsschwankungen und Standardabweichungen bzw. Messfehler bei Ti lassen sich durch submikroskopische Einschlüsse erklären, die oft in Quarz vorkommen können. Bei Al, Li und Ge darf man wohl annehmen, dass es sich weitgehend nicht um Fremdeinschlüsse, sondern um strukturelle Substitutionen (Al) bzw. Positionen auf Zwischengitterplätzen (Li) im Quarz handelt.

### 7.9 Porositätsbestimmung ausgewählter Gesteinsproben

Bei der Bestimmung der Dosisleistung wurde der Wassergehalt in allen Proben als konstant angenommen. Dies setzt also auch eine annähernd konstante Porosität des Gesteins voraus. Um dies zu überprüfen, wurde an einigen ausgewählten Proben die Trockenrohichte, Wasseraufnahme und Nutzporosität an Einzelstücken in Anlehnung an DIN 52102 gemessen, also mittels einer Kombination aus Porenvolumenabschätzung unter Flüssigkeitssättigung (Sättigungsmethode) und der Messung des Gesamtvolumens unter Auftrieb nach Archimedes.

Das Probenmaterial bestand aus regelmäßig geformten oder unregelmäßig gedrungen geformten Gesteinsproben, die ein Volumen von mindestens 50 cm<sup>3</sup> hatten und unter Wasser gereinigt und von losen Teilen befreit wurden. Die Proben wurden anschließend einer Ofentrocknung bei 105 °C unterzogen und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Sie kühlten im Vakuum-Exsikkator auf Raumtemperatur ab, und ihre Trockenmasse,  $m_d$ , wurde durch anschließendes Wägen bestimmt. Durch einfache Tauchwägung bei 25 °C in voll entsalztem, entlüftetem Wasser wurde das Gewicht der trockenen Probe unter Auftrieb,  $m_a$ , bestimmt. Die Differenz  $m_d - m_a$  ergibt das effektive Gesamtvolumen  $V_o$  des Probenkörpers. Mit Hilfe von  $V_o$  und  $m_d$  kann nun die Trockenrohichte  $\rho$  nach der Beziehung

$$\rho = m_d / V_o \quad [\text{g/cm}^3] \quad (7.9-1)$$

berechnet werden. Anschließend wurde die Probe einer zweiwöchigen Wasserlagerung unterzogen und nach kurzem Abtupfen mit saugfähigem, nicht faserndem Stoff erneut gewogen, was zum Wert  $m_{wa}$  führte.



Die Wasseraufnahme  $w_A$  ergibt sich aus der Beziehung

$$w_A = (m_{wa} - m_d) / m_d \quad [\%] \quad (7.9-2)$$

Die Differenz aus der Masse nach Wasserlagerung  $m_{wa}$  und der Trockenmasse  $m_d$  ergibt die Menge des von der Probe aufgenommenen Wassers  $m_w$  bzw. dessen nutzbares Porenvolumen  $V_n$ :

$$m_w = m_{wa} - m_d = V_n \quad [\text{cm}^3] \quad (7.9-3)$$

Die nutzbare Porosität  $p_n$  ergibt sich aus dem Verhältnis von nutzbarem Porenvolumen  $V_n$  zum Gesamtvolumen  $V_o$  nach der Definition:

$$p_n = (V_n / V_o) \times 100 \quad [\%] \quad (7.9-4)$$

Typische Werte für Gneis, Amphibolit und Granit finden sich in *Tabelle 7.9-1*.

In *Tabelle 7.9-2* sind die gemessenen Porositäten einiger Proben des Rotondo-Granits aufgeführt.

*Tab. 7.9-1:* Mittlere Häufigkeit von Trockendichten, Wasseraufnahmen und Nutzporositäten (SCHUMANN 1991, FLOSS 1997)

	Trockenrohichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Wasseraufnahme $w_A$ [%]	Nutzporosität $p_n$ [%]
Gneis	2,60 – 3,00	0,1 – 1,9	0,3 – 1,8
Amphibolit	2,70 – 3,10	0,1 – 0,4	0,3 – 1,2
Granit	2,54 – 2,80	0,2 – 1,5	0,4 – 1,4

*Tab. 7.9-2:* Porositätswerte der Gesteinsproben aus dem Bedretto-Fensterstollen

Probe	Gewicht trocken [g]	Gewicht unter Auftrieb [g]	Volumen [ml]	Dichte [gcm <sup>-3</sup> ]	Gewicht naß [g]	Nutzbares Porenvolumen [ml]	Nutzporosität [%]
R-345	31,4	20,4	11,0	2,85	31,5	0,1	0,91
R-450	50,3	33,0	17,3	2,91	50,5	0,2	1,16
R-548	42,7	26,4	16,3	2,62	42,9	0,2	1,23
R-700	653,7	387,0	266,7	2,45	656,1	2,4	0,90
R-798	122,7	79,0	43,7	2,81	123,1	0,4	0,92
R-1200	603,4	373,3	230,1	2,62	605,8	2,4	1,04
R-1417	191,4	118,2	73,2	2,61	192,3	0,9	1,23
R-1725	104,1	62,2	41,9	2,48	104,8	0,7	1,67
R-1900	49,8	30,7	19,1	2,61	50,0	0,2	1,05
R-2074	142,9	88,1	54,8	2,61	143,6	0,7	1,28
R-2304	80,9	50,0	30,9	2,62	81,4	0,5	1,62

Probe	Gewicht trocken [g]	Gewicht unter Auftrieb [g]	Volumen [ml]	Dichte [ $\text{gcm}^{-3}$ ]	Gewicht naß [g]	Nutzbares Porenvolumen [ml]	Nutzporosität [%]
R-2574	97,8	60,4	37,4	2,61	98,4	0,6	1,60
R-2760	21,4	13,2	8,2	2,61	21,5	0,1	1,22
R-2887	534,8	332,5	202,3	2,64	537,1	2,3	1,14
R-3098	79,4	49,6	29,8	2,66	79,8	0,4	1,34
R-3438	409,8	252,3	157,5	2,60	412,4	2,6	1,65
R-3659	94,7	58,5	36,2	2,62	95,3	0,6	1,66
R-3800	224,5	137,5	87,0	2,58	225,4	0,9	1,03
R-4060	99,6	61,8	37,8	2,63	100,2	0,6	1,59
R-4379	262,0	162,2	99,8	2,63	263,2	1,2	1,20
R-4478	479,8	296,6	183,2	2,62	483,2	3,4	1,86
R-4698	191,6	118,2	73,4	2,61	193,2	1,6	2,18
R-4878	1092,9	678,5	414,4	2,64	1097,3	4,4	1,06
R-5100	877,5	544,2	333,3	2,63	883,1	5,6	1,68
R-5220	55,7	34,4	21,3	2,62	56,0	0,3	1,41

Es zeigt sich, dass innerhalb des Tunnelprofils die Porositäten doch beträchtlich schwanken können. Von daher sind natürlich Migrationsprozesse innerhalb des Profils durchaus in unterschiedlichem Maße möglich. Dies könnte zu deutlichen temporären Schwankungen der Radioaktivitätswerte sowie des Porenwassergehaltes beitragen. Dennoch ist es schwierig, solche Migrationsprozesse zu quantifizieren, zumal Druck-, Temperatur- sowie Konzentrationsgradienten eine komplexe, miteinander wechselwirkende Beeinflussung darstellen. Auf die Berechnung der natürlichen Gesteinsdosisleistung (*Kap. 7.4*) hat die hier auftretende Porosität keinen Einfluss.

## 7.10 Kinetik der Defektzentren

### 7.10.1 Einleitung, theoretische Basis

FLETCHER & BROWN (1953) diskutieren verschiedene Modelle für die thermische Zerstörung von Punktdefekten. Diese können durch

- (a) monomolekulare Rekombination (Zusammenführung) von Frenkel- oder Anti-Frenkel-Defekten (Kation bzw. Anion auf Zwischengitterplatz kombiniert mit entsprechender Leerstelle am Gitterplatz, *Kap. 2*),
- (b) kurzlebige Diffusion von Punktdefekten zu Defekt-Potentialmulden, wie z.B. Versetzungen oder Probenoberflächen und
- (c) bimolekulare Rekombination komplementärer Defekte

zerstört werden. Für die Fälle (a) und (b) kann die Verringerung der Defektkonzentration während eines Temper-Experiments bei konstanter Temperatur  $T$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  durch die Summe  $n$  exponentieller Zerfallsfunktionen folgender Art beschrieben werden (BERTEL & MÄRK 1983):

$$p(t) = \sum_{i=1}^n p_i \exp(-\alpha_i t) \quad (7.10-1)$$

In (7.10-1) ist  $p(t)$  die Defektkonzentration zur Zeit  $t$ . Die Koeffizienten  $p_i$  und  $\alpha_i$  werden aus den gefitteten experimentellen Daten gewonnen.

Im Fall (b) (Diffusion) wird der Defektabbau durch den Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  gesteuert, welcher die Abhängigkeit von  $T$  bestimmt sowie durch eine charakteristische Diffusionslänge  $\Lambda$ , welche entweder von der Probenoberfläche (Diffusion zur Oberfläche) oder von der Konzentration von Kristalldefekten abhängt, die als Potentialmulden für Punktdefekte dienen (z.B. Diffusion zu Versetzungen). Folglich sollten dann die Koeffizienten  $\alpha_i$  von (7.10-1) alle die gleiche Abhängigkeit von  $T$  haben, woraus sich eine einheitliche Aktivierungsenergie ergibt.

Betrachtet man den Fall (a), so zeigt sich, dass abhängig von der relativen Position  $i$  der rekombinierenden Defekte zueinander die mittlere Rekombinationszeit  $\tau_i$  gegeben ist durch

$$\tau_i = \tau_{i0} \cdot \exp(E_{\text{eff}}/kT) \quad (7.10-2)$$

$E_{\text{eff}}$  ist die „effektive“ Aktivierungsenergie und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Folglich kann die Zerfallsfunktion geschrieben werden als:

$$p(t) = \sum_i p_{i0} \exp(-t / \tau_i) \quad (7.10-3)$$

Der einfachste Fall ist die bekannte Zerfallsgleichung

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (7.10-4)$$

mit  $N_0$  = Anzahl der zur Zeit  $t = 0$  vorhandenen Zentren. Nach dieser Gleichung kann man durch isotherme Temperkurven bei verschiedenen Temperaturen die jeweiligen Zerfallskonstanten ermitteln. Daraus lässt sich dann über die Arrheniusgleichung (7.10-7) die Aktivierungsenergie des Vorganges ermitteln.

Der Fall (c) der bimolekularen Rekombination würde dann eintreten, wenn sich die komplementären Punktdefekte gegenseitig während ihrer Diffusionsbewegung im Gitter treffen, d.h. die Anzahl der Rekombinationspartner genau so groß ist, wie die Anzahl der Zentren. Die Abnahme der Zentren ist dann proportional dem Quadrat der noch vorhandenen Zentren (Reaktion 2. Ordnung). Daraus ergibt sich folgendes Zerfallsgesetz:

$$dN/dt = -\lambda \cdot N^2 \quad (7.10-5)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor  $\lambda$ , der den Diffusionskoeffizienten enthält und  $N$  der Anzahl der Punktdefekte pro Volumeneinheit.

Durch Integration ergibt sich eine hyperbolische Zerfallsfunktion der Form:

$$N = \frac{1}{\lambda t + \frac{1}{N_0}} \quad (7.10-6)$$

Verhält sich die Zentrenzerstörung nach dieser Abhängigkeit, sollte die Defektkonzentration bei einem isothermen Temperexperiment hyperbolisch mit der Zeit abnehmen.

Überlagern sich unendlich viele Zerfallsprozesse 1. Ordnung, so kann man diesen Vorgang ebenfalls durch eine hyperbolische Zerfallsfunktion beschreiben.

Daraus folgt, dass man bei einem hyperbolischen Kurvenverlauf nicht festlegen kann, ob ein echter Prozess 2. Ordnung vorliegt oder ob sich mehrere Prozesse 1. Ordnung mit unterschiedlichen Zerfallskonstanten überlagern. Eine detailliertere Betrachtung zu dieser Problematik unter Verwendung von Modellrechnungen für isotherme Temperkurven findet sich in WALTHER (1995).

Noch komplexere Vorgänge über Ladungstransfers von verschiedenen Zentren, gekoppelt mit Diffusions- und Oxidationsprozessen sind denkbar, entziehen sich jedoch bis jetzt einer detaillierten quantitativen Betrachtung.

Die bisher publizierten mathematischen Modellrechnungen versuchen, alle Parameter, die das Wachstum und den Zerfall der Defekte beeinflussen, nach derzeitigem Kenntnisstand zu berücksichtigen (FLETCHER & BROWN 1953, BERTEL & MÄRK 1983, GRÜN 1989, KOSHCHUG & SOLOVYOV 1998, GRÜN et al 1999, WHITEHEAD et al. 2009, HERMANN & KING 2018). Dies ist insbesondere bei natürlichen Materialien ein schwieriges Unterfangen, da nicht alle relevanten Faktoren bekannt sein dürften. So können Spurenelemente, Einschlüsse und mechanische Spannungen gravierende Einflüsse auf die Stabilität und Wachstum der Defekte haben (siehe *Kap. 4.2*). Die geologischen „externen“ Faktoren aus den Gesteinskörpern selbst können nur unter extrem vereinfachten Annahmen (konstante Abkühlverhalten, Hebungsraten, Gesteinsstrahlung usw.) berücksichtigt werden.

Also geht es prinzipiell darum, wie sich das Wachstums-Zerfalls-Gleichgewicht durch  $T$ ,  $\Delta T$ ,  $\gamma$ -Dosis  $D_\gamma$ , Signalwachstum  $\Delta I/t$  (*Kap. 7.6*) sowie Zerfall  $dN/dt$  (*7.10–5*) beschreiben läßt.

Allein für den Zerfallsprozess gibt es unterschiedliche Modelle, die je nach interagierenden Defekten und deren Konzentration – die als räumlich konstant angenommen werden muß – verschiedene Ordnungen aufweisen können. Hierfür kommt man letztendlich nicht um eine mathematische Modellierung der Parameter und eine Anpassung an die gemessenen Wachstums- und Zerfallsvorgänge herum. Dies würde einen erheblichen zeitlichen Aufwand bedeuten. Dies kann und soll in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden. Eine nachfolgende Betrachtung der Meßergebnisse ist jedoch vorgesehen (*Kap. 10*).

### 7.10.2 Temperexperimente

Eine Auswahl von Quarzproben wurde isotherm über verschiedene Zeiten ausgeheizt, um die Kinetik der thermischen Zentrenzerstörung zu ermitteln. Die Experimente wurden bei höheren Temperaturen (200, 250 und 300 °C) über kürzere Zeiten als auch im Niedertemperaturbereich (75 °C) über längere Zeiten durchgeführt. Des Weiteren wurde eine Bestrahlungsserie zwischen 30 bis 350 °C mit einer festen Dosis von 1000 Gy durchgeführt.

Zwei Proben aus dem Rotondo-Granit (R-2074 und R-4800) wurden 500 Minuten bei 300 °C ausgeheizt und in zeitlichen Abständen von 15 Minuten gemessen. Beide Quarzproben zeigen unterschiedliches Temperverhalten, Probe R-2074 lässt sich ungefähr durch ein exponentielles Zerfallsgesetz 2. Ordnung beschreiben, bei R-4800 kommt ein exponentielles Zerfallsgesetz 3. Ordnung dem Verlauf der Ausheizkurve näher (Abb. 7.10–1).

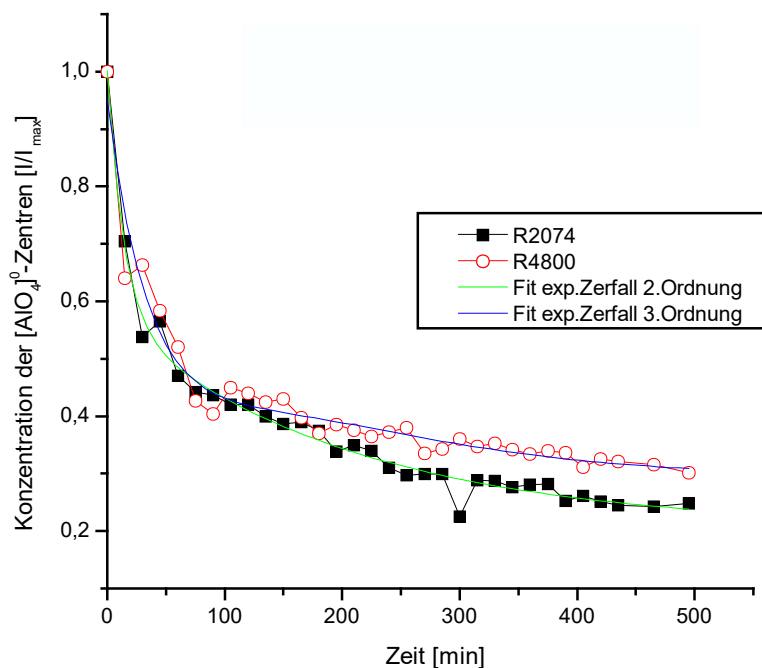


Abb. 7.10–1: Temperkurven der  $[AlO_4]^0$ -Defekte der Quarzproben R-2074 und R-4800 bei 300 °C über 500 Minuten.

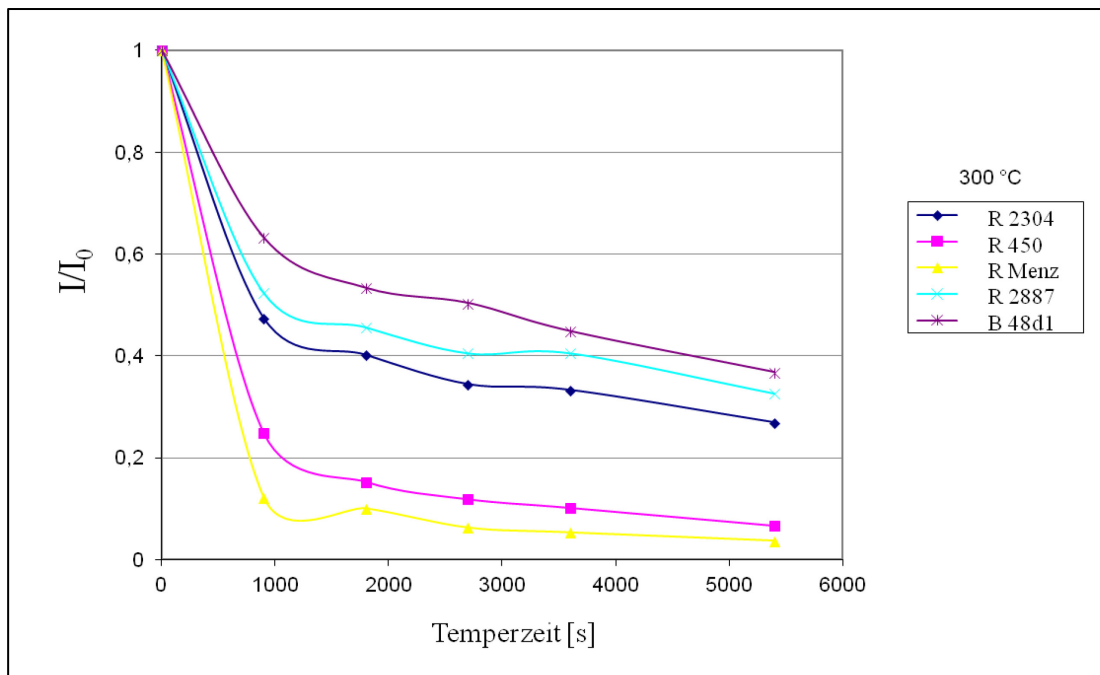


Abb. 7.10-2: Temperkurven der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte bei 300 °C.

Es wurde versucht, die Aktivierungsenergie des Zerfalls- bzw. Rekombinationsprozesses für  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte zu ermitteln, indem zunächst die Reaktionskonstanten für 5 verschiedene Proben bei 200, 250 und 300 °C bei einer Heizzeit von 5500 s unter Verwendung einer Abhängigkeit erster Ordnung bestimmt wurden. Die Zerfallskonstante gibt hier den prozentualen Zerfall der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defektkonzentration pro Sekunde an.

Die Abhängigkeit der Zentrenkonzentration für die verschiedenen Temperzeiten bei  $T = 300 \text{ °C}$  zeigt *Abb. 7.10-2*.

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Rekombination eines Elektrons mit dem Elektronenloch im  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum lässt sich mittels eines Arrhenius-Plots ermitteln, basierend auf der Funktion

$$\ln \lambda = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7.10-7)$$

mit:  $\lambda$  = Zerfallsrate

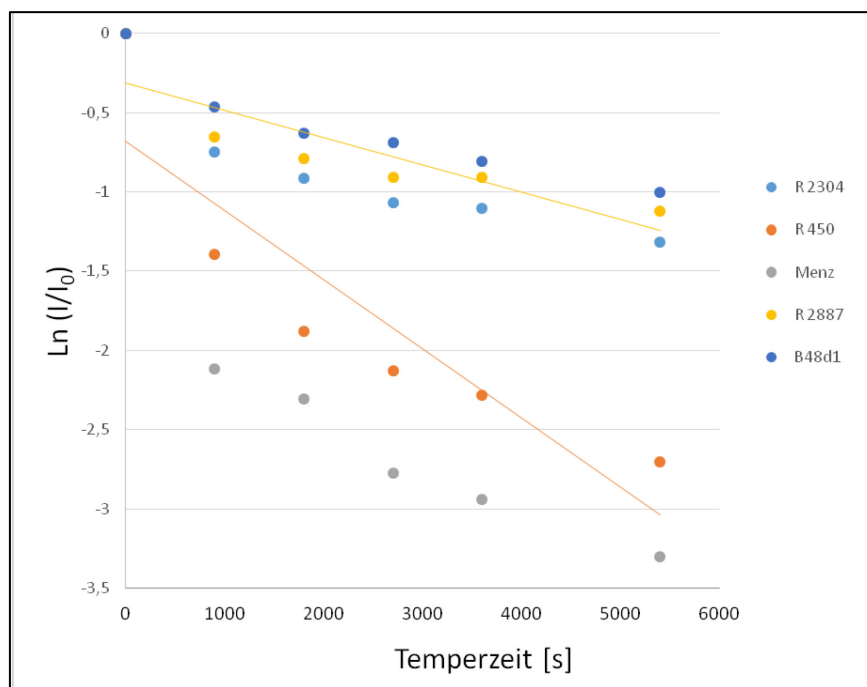
$A$  = präexponentiellem Faktor

$R$  = Gaskonstante ( $8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

Die Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot entspricht der Aktivierungsenergie.

Die aus der gefitteten Geraden ermittelten Aktivierungsenergien lagen zwischen 17,469 kJ/mol (0,181 eV) für die Probe Menz bis 26,639 kJ/mol (0,276 eV) für die Probe R-2887. Sie liegen damit etwa um den Faktor 5 bis 10 niedriger, als bislang für Al-Zentren publizierte Werte (IMAI et al. 1985, MELNIKOV et al. 1989, IKEYA & TOYODA 1991, TOYODA & IKEYA 1991, TOYODA & IKEYA 1994b, GRÜN et al. 1999), was darauf hinweist, dass eine Reaktionsordnung von 1 hier nicht vorlag. Ein komplexeres Verhalten zeigt sich auch an den Temperkurven in *Abb. 7.10–2*, die selbst bei 300 °C für die ausgewählten Proben noch keinen stabilen Zerfallsverlauf zeigen und sich von der Temperkurve der Proben R-2074 und R-4800 deutlich unterscheiden. Bei niedrigeren Temperaturen werden die Abweichungen von einer idealisierten exponentiellen Zerfallsfunktion immer deutlicher bis hin zu der extremen Ausprägung bei den Ausheizexperimenten bei 75 °C.

Die Berechnung einer Aktivierungsenergie setzt aber ein korrektes  $\lambda$  für alle Prozesse voraus. Die isotherme Temperung der Quarzproben zeigt eine gemischte Reaktionsordnung (mindestens 2 Prozesse). *Abb. 7.10–3* und *7.10–4* zeigen, dass eine Logarithmierung keine hinreichende lineare Abhängigkeit ergibt. Daher lässt sich keine sinnvolle Aktivierungsenergie berechnen, solange die Prozesse nicht identifiziert und separiert werden können. Hierzu wären umfangreiche weitere Untersuchungen notwendig. Schon PRIMAK (1955) beschreibt diese Problematik in einer detaillierten mathematisch-analytischen Betrachtung, die Arbeit scheint aber weitgehend unbeachtet.



*Abb. 7.10–3*: Fit für einen Zerfall 1. Ordnung (Trendlinie für R-2887 und R-450) bei 300 °C.



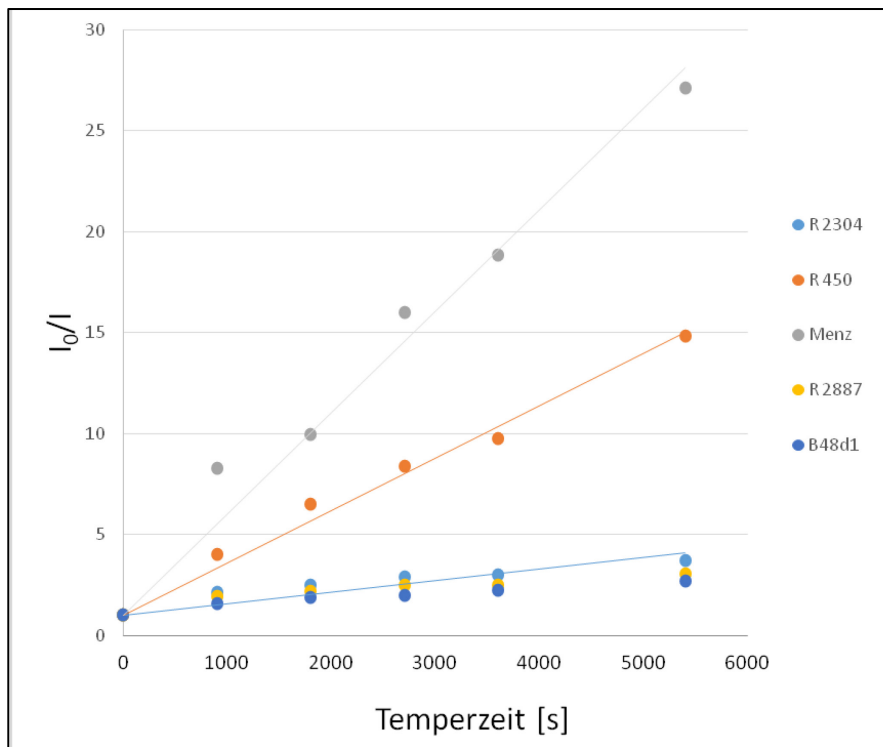


Abb. 7.10-4: Fit für einen Zerfall 2. Ordnung (Trendlinie für R-2304, R-450 und Menz) bei 300 °C.

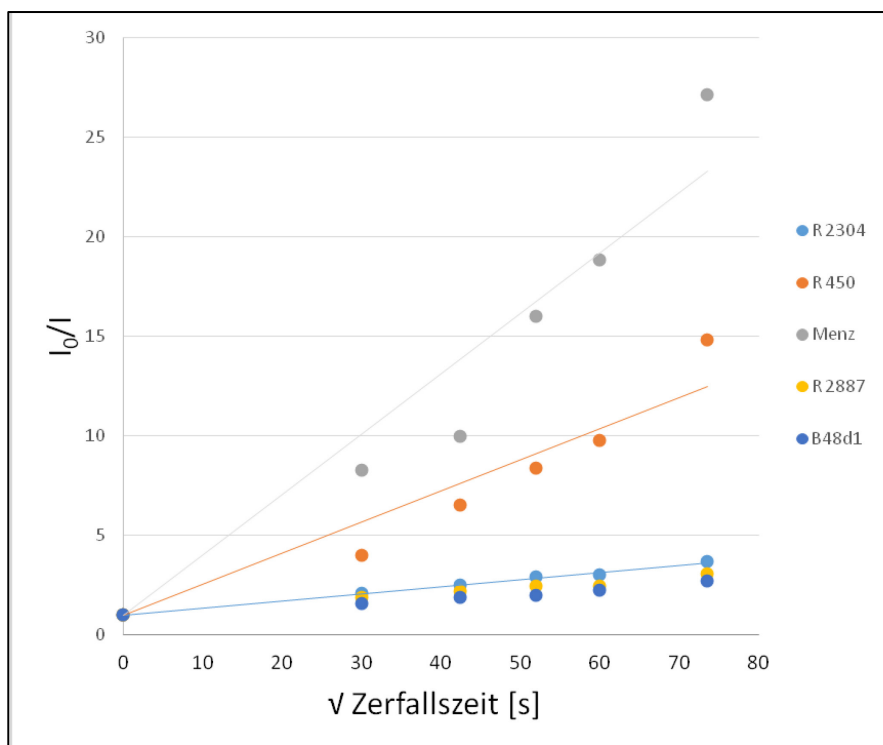


Abb. 7.10-5: Fit für eine diffusionsgesteuerte Kinetik (Wurzel-t-Abhängigkeit), Trendlinien für R-450, R-2304 und Menz bei 300 °C.

*Abb. 7.10–5* zeigt den Fit für den Fall einer diffusionsgesteuerten Kinetik, wie sie unter anderem von MOISEEV (1985) vorgeschlagen wurde. Interessanterweise zeigen die Proben R-2304 bzw. R-2887 eine recht gute Linearität. Wie oben erwähnt, ist die Ermittlung einer gültigen und hinreichend genauen Reaktions- bzw. Diffusionskinetik schwierig und bedarf einer Vielzahl von Einzelmessungen über lange Zeiten.

Ti-Zentren haben bezüglich der Temperatur eine stabilere und eine weniger stabile Komponente (TOYODA & IKEYA 1994b). Eine Trennung beider Komponenten wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Stabilität der Titanzentren zeigt sich in dieser Arbeit geringer, als die der Al-Zentren. Schon nach einer halbstündigen Temperung bei 250 °C sind alle Ti-Zentren der betrachteten Proben ausgeheizt. Eine Temperkurve ließ sich lediglich bei 200 °C ermitteln.

Der Zerfall der Al- und Ti-Zentren geschieht wahrscheinlich durch Rekombination eines Loches beim Al-Zentrum und eines Elektrons am Ti-Zentrum, da die Abnahme beider Zentren miteinander korreliert zu sein scheint (AGEL 1992).

Für die Bestrahlungsexperimente bei hohen Temperaturen wurde ein zylindrischer Ofen konstruiert, der in der <sup>60</sup>Co-Bestrahlungskammer des Strahlencentrums der Universität Gießen in größerem Abstand zur Strahlenquelle als im Ringschieber in einem relativ „homogenen“ Strahlungsfeld operieren konnte. In einem dünnwandigen Al-Zylinder (1 mm) mit 15 cm Durchmesser befand sich ein zweiter Al-Zylinder, der von einem Hochtemperaturheizleiter spiralförmig umgeben war, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Innenzylinder zu erreichen. Innenzylinder und Heizleiter waren von Mineralwolle zur Temperaturabschirmung umgeben. Die Enden des Metallzylinders waren mit Teflonscheiben verschlossen, wobei eine der Scheiben eine runde Öffnung für die Beschickung des Heizzylinders aufwies. Der Innenzylinder besaß sieben Bohrungen, sechs für die Proben und eine für das Thermoelement, welches mit einem PID-Regler verbunden war, der die Ofensteuerung kontrollierte und eine Temperaturstabilität von  $\pm 1$  °C ermöglichte. Die Proben wurden in kleine Quarzglasröhrchen mit 8 mm Durchmesser und 1 mm Wanddicke gefüllt, im Bild grün angedeutet (*Abb. 7.10–6*).

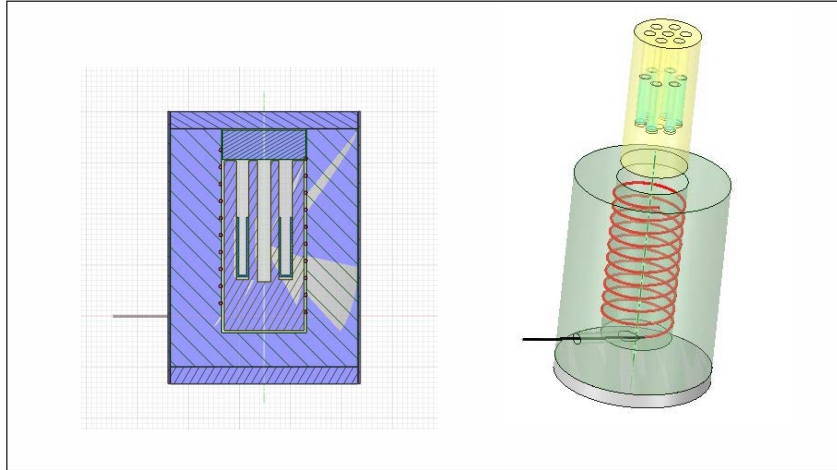


Abb. 7.10–6: Aufbau des Ofens für die Hochtemperaturbestrahlung (Beschreibung siehe Text).

Durch das Design des Ofens wurde gewährleistet, dass bei möglichst geringer  $\gamma$ -Absorption eine gleichmäßige Wärmeverteilung, ein guter Wärmeübergang auf die Probe und eine hohe Temperaturkonstanz im Al-Einsatz gegeben war. Der Wärmetransport wurde durch passgenaue Bohrungen für die Quarzglasröhrchen mit dem Probenmaterial so optimiert, dass praktisch keine Temperaturgradienten für die verschiedenen Probenpositionen des Al-Einsatzes mit dem Digitalthermometer messbar waren. Zum Zeitpunkt der Experimente (9.03. bis 20.07. 2000) hatte die  $^{60}\text{Co}$ -Quelle eine Intensität zwischen 20,418 Gy/min und 19,4627 Gy/min. Die Dosisleistung wurde jeweils zu Beginn der Bestrahlungsexperimente auf den Probenpositionen mittels Fricke-Dosimetrie ermittelt. Für eine 1000 Gy-Dosis war am 20.07.2000 eine Bestrahlungszeit von 51,38 Minuten erforderlich. Da Einfahren und Ausfahren der Quellen jeweils ein paar Sekunden dauert, wurden die Bestrahlungszeiten für den Dosisleistungsanstieg bzw. –abfall entsprechend korrigiert.

Der interessante Verlauf der Temperatur bei 75 °C (siehe unten) ließ vermuten, dass die dort beobachtbaren, bislang unbekanntenen Prozesse eventuell auch die Absorption der  $\gamma$ -Strahlung beeinflussen könnten.

Ziel der Untersuchungen war, herauszufinden, ob etwa eine durch höhere Temperaturen bewirkte gesteigerte Mobilität der Ladungsträger bzw. Kompensatorionen im Quarzgitter die Effektivität der  $\gamma$ -Absorption verändern würde. Nach unseren Kenntnissen wurden bis dato keine solchen Experimente im Bereich strahleninduzierter metastabiler paramagnetischer Zentren durchgeführt. Hierzu sollten erste Erkenntnisse gewonnen werden.

Der oben genannte Sachverhalt hätte im Prinzip ja auch Auswirkungen auf die akkumulierte Dosis in natürlichen Proben und würde vermutlich zu tendentiell erhöhten Werten bei leicht erhöhten Temperaturen führen. Im Bildungs-Zerfalls-Gleichgewicht der Defekte, indem bisher nur der Zerfall als im Wesentlichen temperaturabhängig betrachtet wurde, scheint dies auch für die Akkumulation der Defekte in einem gewissen Maße zuzutreffen. Dies hätte auch Bedeutung für die kinetische Betrachtung des Verhältnisses von strahleninduzierter Zentrenakkumulation und temperaturabhängigem „Fading“.

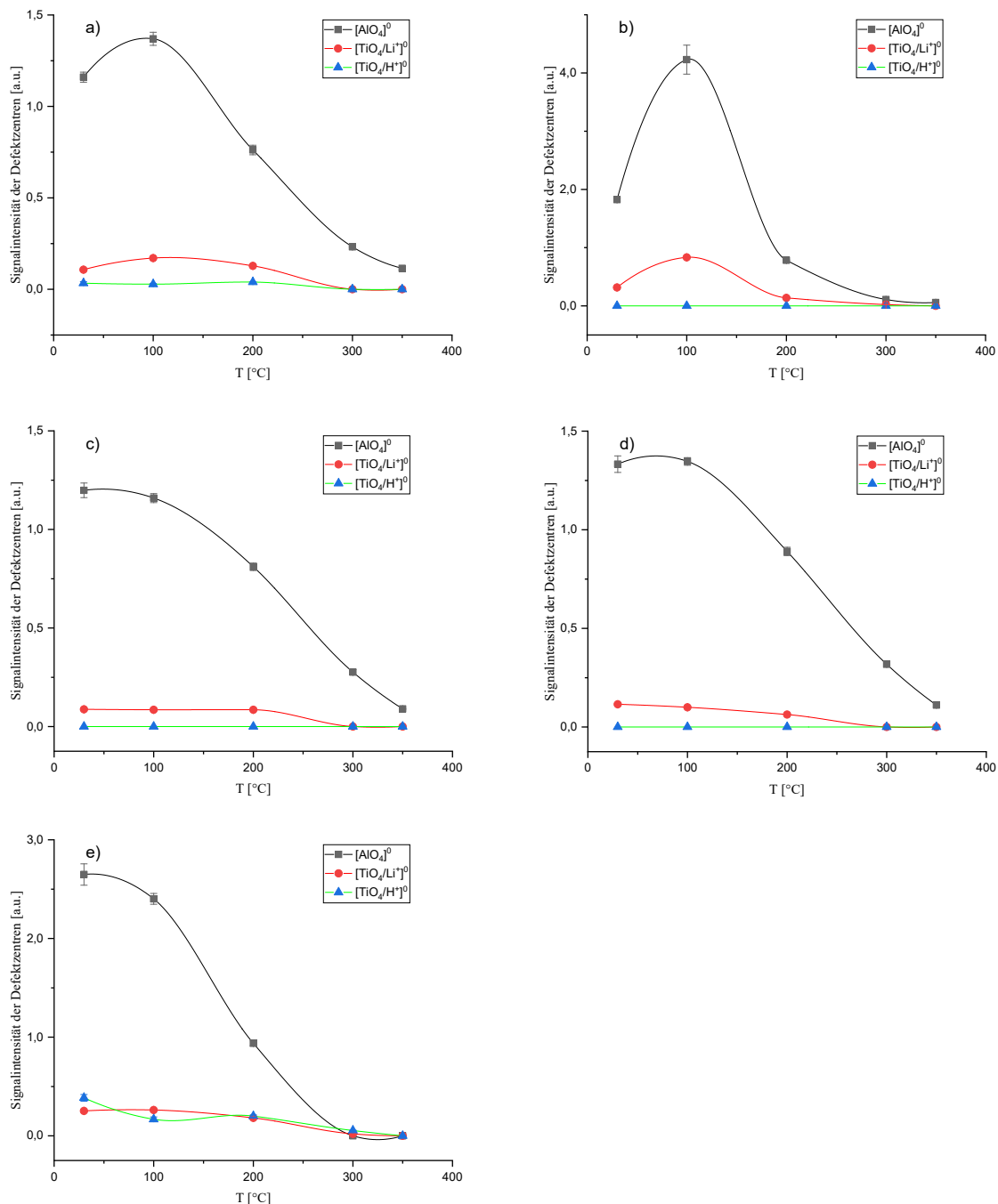


Abb. 7.10–7:  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlungen ausgewählter Proben mit 1000 Gy bei verschiedenen T (30–350 °C) im Bestrahlungssofen: a) R-450, b) R-1725, c) R-2887, d) R-4800 und e) Menz.

Abb. 7.10–7 zeigt die Ergebnisse der  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung mit 1000 Gy bei fünf verschiedenen Temperaturen (30, 100, 150, 200, 300 und 350 °C) für fünf Quarzproben, vier davon aus dem Bedretto-Fensterstollen und eine aus Menzenschwand.

Bei den Proben R-450 und R-1725 zeigt sich bei 100 °C eine deutliche Steigerung der Signalintensität gegenüber 30 °C, insbesondere für die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte, aber auch für die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defekte. Auch bei Probe R-4800 läßt sich für die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte eine leichte Steigerung erkennen. Bei den Proben R-2887 und Menz läßt sich nur bei der Probe Menz für die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defekte ein leichter Anstieg der Zentrenintensität bei 100 °C erkennen, während sich in Probe R-2887 praktisch keine Änderung der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentrenintensität zwischen 30 °C und 200 °C ergibt. Insgesamt zeigt sich, dass das Akkumulationsverhalten und damit die Empfindlichkeit auf die  $\gamma$ -Bestrahlung bei erhöhten Temperaturen (hier bis ca. 100 °C) für manche Proben tendentiell stärker ist, als bei Raumtemperatur. Die hier beobachteten Phänomene könnten ebenfalls zu deutlich erhöhten mittleren Lebensdauern der Defekte führen, weil ein bisher nicht vermuteter zusätzlicher Dosisbeitrag aus einer höheren Dosisakkumulation bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 100 °C stammen könnte. Wie in dem Experiment zu beobachten, ist aber auch dies von Probe zu Probe unterschiedlich.

Da die Experimente aufwändig sind, und hohe Dosisraten erforderlich waren, wurden hier größere Temperaturintervalle (siehe oben) gewählt und nur eine Dosis (1000 Gy) angewandt.

Weitere Untersuchungen mit niedrigen T und kleineren Intervallen wären erforderlich, den beobachteten Sachverhalt zu präzisieren.

Auch systematische Bestrahlungen mit erniedrigten  $\gamma$ -Dosisleistungen im hier betrachteten Temperaturverlauf wären interessant, um Aufschluss zu gewinnen, auf welche Weise sich die Bildungs-Zerfallsgleichgewichte verschieben und inwiefern sich Dosisleistungseffekte, die bei den an dieser Stelle verwendeten Dosisleistungen scheinbar keine Rolle spielen, dabei niederschlagen könnten.

Weitere Untersuchungen wären sicherlich sehr wertvoll für die Interpretation von Datierungsergebnissen in Vertikalprofilen.

Ausheizexperimente bei 75 °C über lange Zeiten ergaben Kurvenverläufe komplexer Form (Abb. 7.10–8).

Einfache Zerfallsfunktionen lassen sich hier nicht anpassen. Vielmehr beobachtet man ein scheinbares Einschwingen auf einen Gleichgewichtswert. Eine noch längere Beobachtung der Zentrenstabilität bei diesen Bedingungen wäre interessant, um die Dauer dieses Einschwingvorganges zu beobachten.

Die Temperexperimente bei 75 °C und damit auch das Verhalten der Quarzkristalle im Gesteinskörper bei  $T < 100$  °C zeigen eine Kinetik, die sich mit herkömmlichen Reaktionsordnungen, die einer arrheniusschen Gesetzmäßigkeit unterliegen, nicht beschreiben läßt. Es ist zu vermuten, dass solche Kinetiken vorwiegend Prozesse in relativ einfach zusammengesetzten Systemen beschreiben, die über eine ausreichende Beweglichkeit aller vorhandenen Reaktionspartner verfügen (Gase, Flüssigkeiten, Festkörpersysteme bei hohen  $T$ ) und deren Reaktionspartner bekannt sind. Solche Systeme beschreibt die statistische Thermodynamik zuverlässig. Sind aber mehrere unbekannte Prozesse involviert, wird zum einen die Reaktionsordnung komplizierter, zum anderen stellen unterschiedliche Diffusionsbedingungen für die einzelnen Prozesse, die sich beispielsweise durch Clusterbildung und lokale Anreicherungen von Reaktionspartnern in einem Energieminimum (Potentialmulde) im Kristall verändern können, eine weitere Hürde dar, die Reaktionsvorgänge hinreichend genau zu beschreiben.

Anhand der Ergebnisse der Temperungen bei 75 °C wirft sich die Frage auf, inwieweit z.B. Berechnungen der mittleren Lebensdauer von Defektzentren zuverlässig sind. Tendentiell könnte die Lebensdauer deutlich höher liegen, da bei niedrigen  $T$  die bekannten Prinzipien der Reaktionskinetik, wie hier gezeigt, nicht oder nur beschränkt gültig sind.

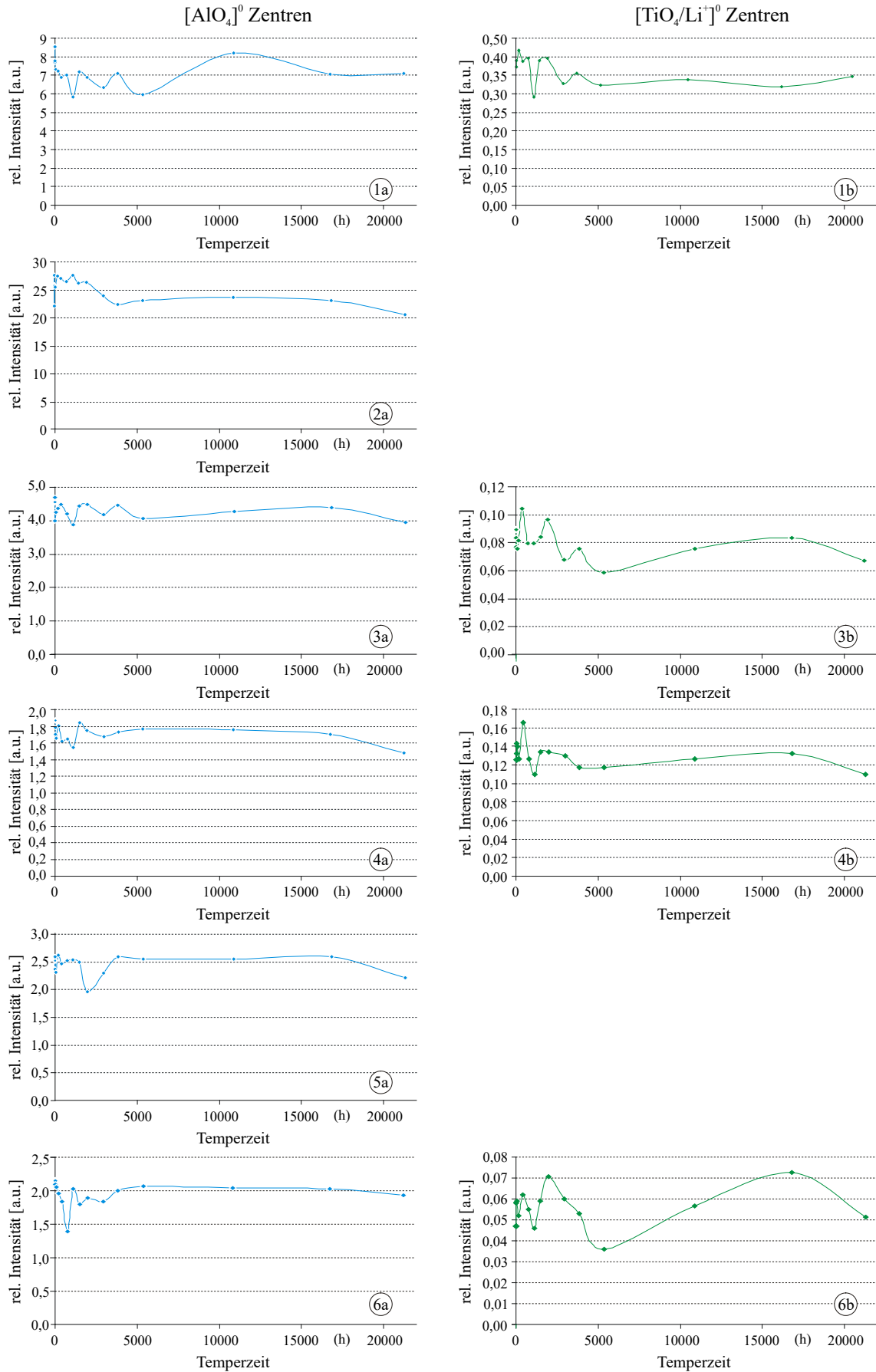


Abb. 7.10-8: Temperexperimente bei 75 °C. Proben 1a,b Menz, 2a Menz III, 3a,b R-2304, 4a,b R-450, 5a 48d1, 6a,b R-2887.

### 8 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung metastabiler paramagnetischer Defekte in Quarz alpiner Tunnelprofile hat, wie erwartet, sehr komplexe Daten ergeben, die ohne Zweifel mit Abhängigkeiten vom Spurenelementgehalt, der natürlichen Bestrahlungsdosis sowie mit der geologisch/thermischen Geschichte des Gesteins im Zusammenhang zu sehen sind (SCHERER 2000). Insbesondere haben sich die  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^{0-}$ -Zentren für die Untersuchungen als besonders geeignet ergeben, da sie die erforderliche Stabilität aufweisen. Systematische Untersuchungen von Gesteinsprofilen wurden bisher meistens an vertikalen Bohrprofilen durchgeführt oder Oberflächenproben wurden verwendet. Die paramagnetischen Defektzentren einer Bohrung im Eldzhurtinskiy-Granit (Russland) und der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in Windischeschenbach (Oberpfalz, Bayern) zeigten erstmals eine relativ einfache Abhängigkeit der Konzentration der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^{0-}$ -Zentren von der Tiefe und damit von  $T$ . Der zeitliche Verlauf von  $T$  wird hier durch die Summe aus Hebung und Abkühlung pro Zeit definiert.

Beim Eldzhurtinskiy-Granit (Kaukasus, Russland) handelt es sich um einen sehr jungen Biotitgranit (Intrusionsalter  $2,0 - 2,4 \times 10^6$  Jahre) praktisch ohne Veränderungen im Mineralbestand seit der Intrusion (HESS et al. 1993, SCHERER et al. 1994, GRÜN et al. 1999). Anders die KTB-Bohrung in der Oberpfalz, welche steil einfallende mittel- bis hochdruckmetamorphe Gesteinspakete in einem Gebiet mit sehr komplexer struktureller Geschichte und Krustenstruktur durchschlägt (ZANG & BERCKHEMER 1993, HIRSCHMANN 1996). Die Quarzproben bis zu einer Tiefe von 1600 m stammten im Wesentlichen aus Material von Quarzgängen und Mobilisaten von Amphiboliten und Paragneisen (AGEL 1992).



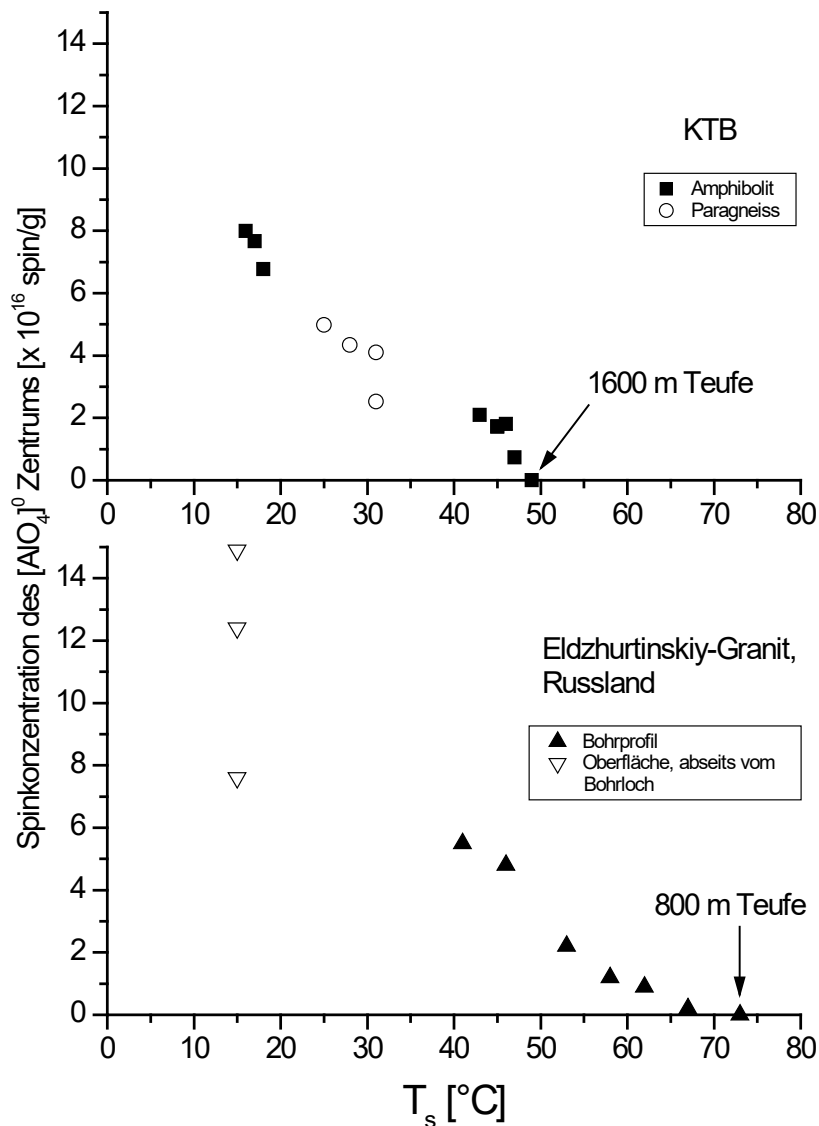


Abb. 8-1: Abhängigkeit der Konzentration des  $[AlO_4]^0$ -Zentrums in Quarz aus Bohrprofilen der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in Windisch-Eschenbach, Oberpfalz und des Eldzhurtinskiy-Granites, Russland, von der *in-situ* Gesteinstemperatur.

Unterschiede in der Gesteinszusammensetzung bzw. im mineralogischen Charakter der Quarzproben (es wurden sowohl Matrixquarz als auch Quarzmobilisate untersucht) wirkten sich nicht signifikant auf diese Abhängigkeit aus. Es ist anzunehmen, dass  $T$  auch hier die bestimmende Größe für die Konzentration der metastabilen paramagnetischen Defekte darstellt. Die von  $T$  unabhängigen Beeinflussungen der Zentrenkonzentration wirken im Tiefenprofil nunmehr modulierend und lassen sich nicht mehr auflösen. Abb. 8-1 zeigt die Konzentration der  $[AlO_4]^0$ -Defekte mit der Tiefe im Profil der KTB und des Eldzhurtinskiy-Granits.

Im Gegensatz zu primär einem  $T$ -Regime unterworfenen Tiefenprofilen können Untersuchungen von Quarz in Gesteinsproben aus horizontalen Profilen, z.B. Stollen und Tunneln dazu beitragen, Einwirkungen verschiedener chemisch/physikalischer sowie geologischer Faktoren auf die Zentrenkonzentration zu studieren.

### **Eigenschaften der Defektzentren in den Tunnelprofilen**

#### *Bedretto-Fensterstollen*

Bei der Betrachtung der Konzentrationen der paramagnetischen Al- und Ti-Defektzentren in den Tunnelprofilen stellte sich heraus, dass die größeren Streuungen der Meßwerte in Abhängigkeit von der Gesamtdosisleistung besonders bei den lithologisch komplexeren Profilen des Gotthard-Straßentunnels und des Furka-Oberalp-Bahntunnels eine Interpretation der Messwerte erschweren würde. Daher wurde der Schwerpunkt weiterer Untersuchungen auf den Bedretto-Fensterstollen gelegt, dessen geologische Ausgangssituation mit seiner idealerweise N-S erstreckenden Tunnelführung und der einfacheren Geologie des hauptsächlich durchschlagenen Rotondo-Granits für nachfolgende Untersuchungen, wie z.B. künstliche Bestrahlung, günstigere Bedingungen aufwies.

*Abb. 8–2* zeigt die nach dem Tunnelvortrieb gemessenen und für die Topographie korrigierten Gesteinstemperaturen (KISSLING, 1976, unveröff. Diplomarbeit) im Bedretto-Fensterstollen. Die Messungen wurden in extra dafür angefertigten 2 m tiefen Bohrungen durchgeführt. Die ersten 11 Messungen müssen ignoriert werden, da laut KISSLING (1976) durch die Zeitdifferenz zwischen Tunnelvortrieb und Temperaturmessungen ( $> 3$  Monate) die Meßwerte durch die Wärmeleitung bis in 2 m Gesteinstiefe verfälscht wurden.

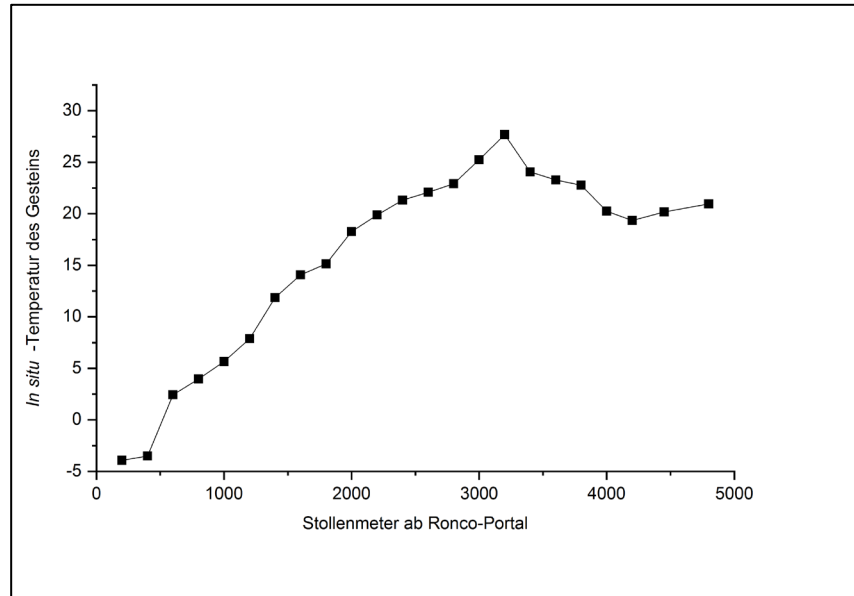


Abb. 8-2: In-Situ-Gesteinstemperaturen im Bedretto-Fensterstollen (aufgenommen von E. KISSLING 1976).

Die Gesteinstemperatur liegt im Tunnel zwischen rund 20,3 °C bei Tunnelmeter 4000 m und 27,7 °C bei 3200 m (Überlagerung 1580 m). Bei diesem geringen Temperaturunterschied und einem nicht vorhandenen Tiefengradienten (im Gegensatz zur KTB bzw. dem Eldzhurtinskiy-Granit) für die unterschiedlichen Probenpositionen kann die Auswirkung der derzeitigen Gesteinstemperatur auf die Defektzentrenkonzentration auch über lange Zeiten praktisch vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der *Gesamtradioaktivität* (aus Gestein und Quarz) zeigt im Profil des Bedretto-Fensterstollens einen deutlichen Unterschied zwischen dem Altkristallin und dem Rotondo-Granit, welcher im Mittel einen recht hohen Gehalt an radioaktiven Elementen hat (Abb. 8-3).

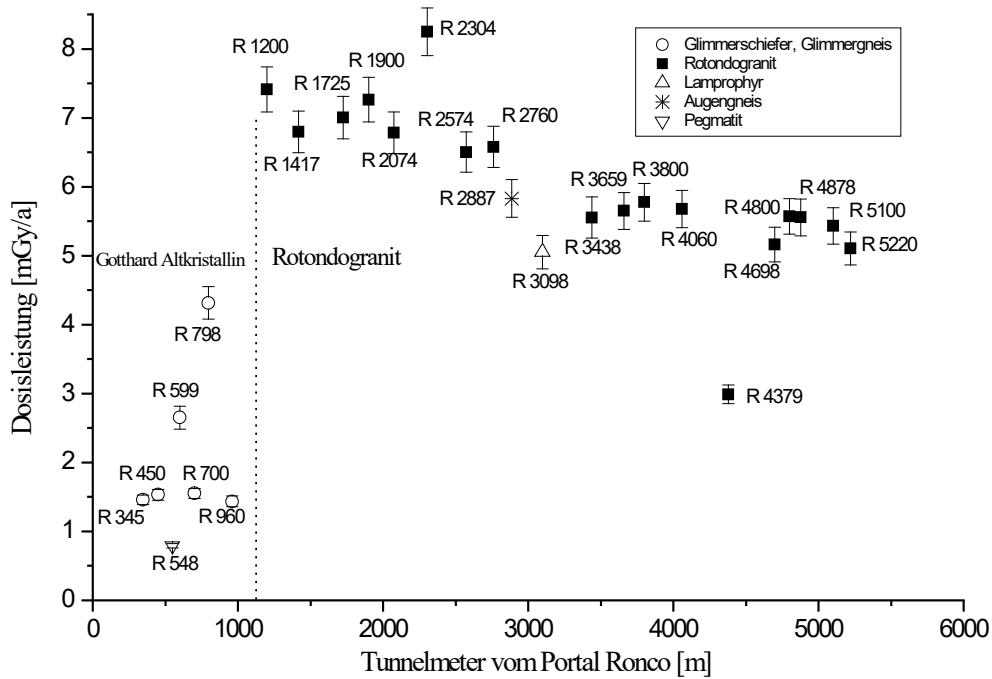


Abb 8-3: Gesamtradioaktivität im Bedretto-Fensterstollen.

Auffällig ist, dass gegen den Rand zum Altkristallin die Radioaktivität leicht ansteigt. Auch Kissling et al. (1978) konnten durch Untersuchungen an der Oberfläche und im Stollen nachweisen, dass die kontaktnahen Bereiche des Granitstocks an Radioelementen bedeutend reicher sind, als der Kern und ermittelten einen Anreicherungsfaktor (Gehalt Rand/ Gehalt Kern) von 2-3 für U und 1,8-2 für Th (siehe auch Kap. 6.4).

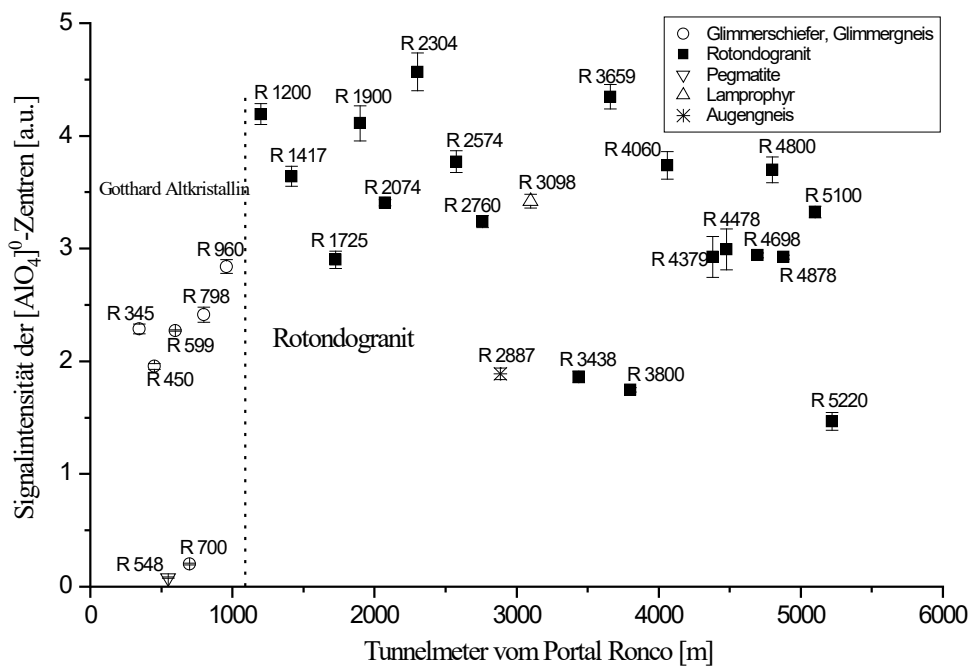


Abb. 8-4: Signalintensität der  $[AlO_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Bedretto-Fensterstollen.

Trägt man die Signalintensitäten (in Text und Grafik synonym auch als Zentrenkonzentration bezeichnet und meist in willkürlichen Einheiten [arbitrary units/ a.u.] angegeben) der gemessenen  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren in den Quarzproben zur Probenposition im Tunnel auf (Abb. 8–4), erkennt man eine Abhängigkeit, die anscheinend der Gesamtradioaktivität fast genau folgt. Da die Al-Zentren in den Quarzproben lokale Dosimeter darstellen, war dies zu erwarten. Bei näherer Betrachtung zeigt sich allerdings eine stärkere Streuung und keine direkte Abhängigkeit. So sind einige Proben, wie beispielsweise R-2887, R-3800 bzw. R-3438 viel niedriger bezüglich der Signalintensität positioniert, als es ihrer Gesamtdosisleistung entspricht. Das heißt, dass die im Quarz akkumulierte Gammadosis für unterschiedliche Quarzproben nicht einheitlich proportional mit der Dosisleistung gestiegen ist. Jede Quarzprobe weist eine unterschiedliche Dosisempfindlichkeit auf.

Der beobachtete Effekt ist bei den  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ -Zentren noch deutlicher ausgeprägt (Abb. 8–5). Es zeigt sich ein besonders großer Unterschied im Vergleich mit den Quarzproben aus dem Altkristallin, die einen noch wesentlich größeren Streubereich aufweisen. Hier fällt insbesondere die Probe R-345 aus dem Rahmen, die auch eine relativ hohe Ti-Elementkonzentration (INAA-Analyse) aufweist. Probe R-700 zeigt jedoch eine viel geringere Ti-Zentrenintensität trotz ähnlich hoher Ti-Elementkonzentration. Außerdem wird beim Vergleich von Abb. 8–4 und 8–5 deutlich, dass die natürlich akkumulierten Zentrenintensitäten für Al- und Ti-Zentren nicht miteinander korrelieren, siehe dazu auch Abb. 8–9.

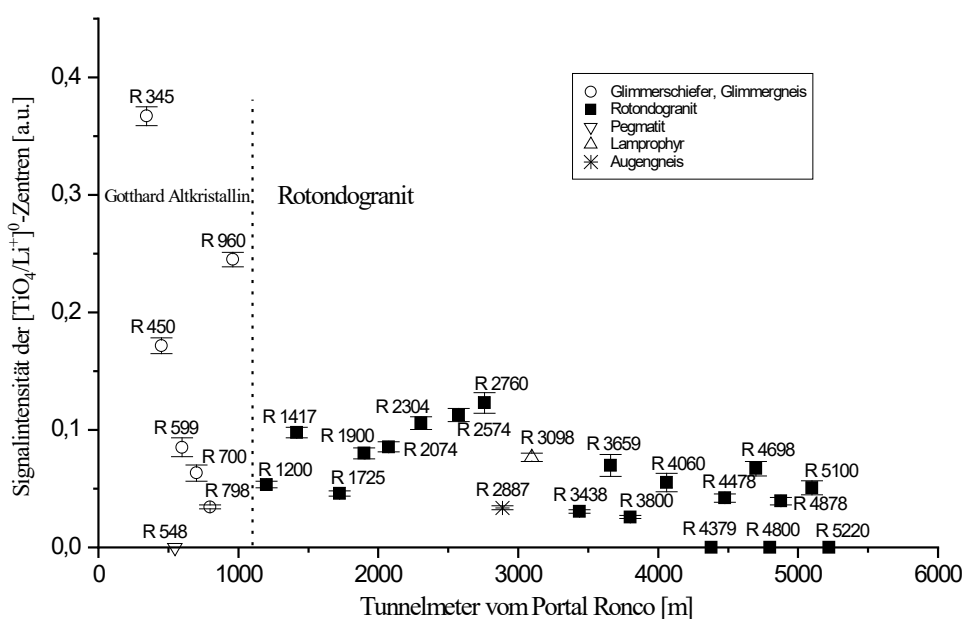


Abb. 8-5: Signalintensität der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Bedretto-Fensterstollen.

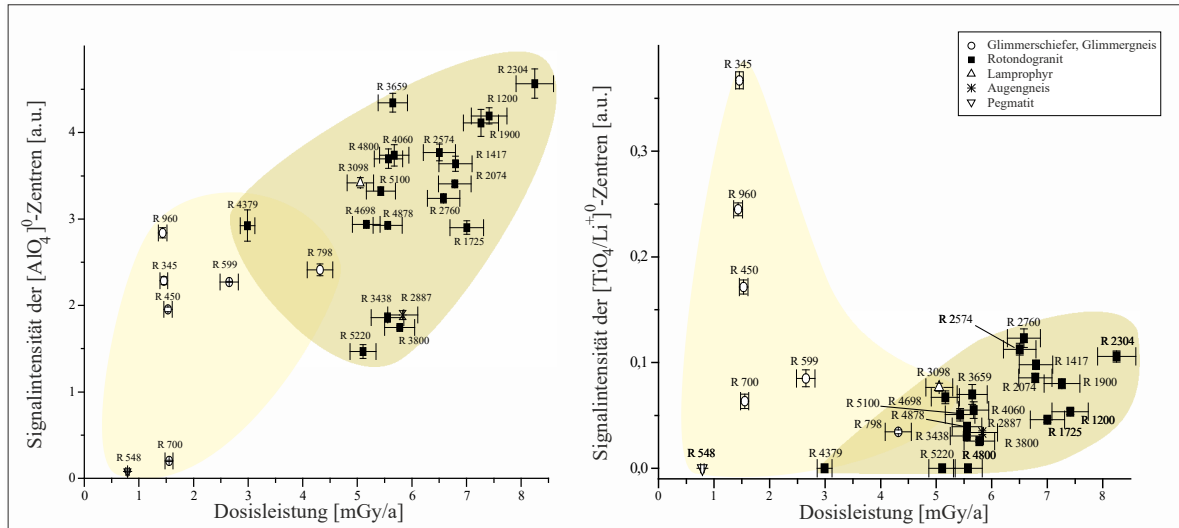


Abb. 8-6: Bedretto-Fensterstollen, Signalintensitäten der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung.

Eine Darstellung der natürlich akkumulierten Dosisleistung der Al- und Ti-Defektzentren in Abhängigkeit zur Gesamtdosisleistung (Abb. 8–6) verdeutlicht diese Abhängigkeiten. Man kann generelle Trends für verschiedene Gesteinstypen und Defektzentren erkennen. Bei den Al-Defektzentren haben die granitischen Quarzproben eine tendentiell höhere Signalintensität und Dosisleistung als die Proben aus dem Altkristallin. Ti-Zentren zeigen tendentiell höhere Signalintensitäten mit extrem großer Streuung bei den Quarzproben aus dem Altkristallin bei gleichzeitig niedrigerer Gesamtdosisleistung, was hier auf beginnende Zentrumsättigung für höhere Dosisleistungen hinweist. Die granitischen Quarze zeigen im Vergleich eine deutlich geringere Streuung.

Normiert man die relative Signalintensität der natürlich akkumulierten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - bzw.  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren auf die Gesamtdosisleistung der jeweiligen Probe und korreliert dies zur künstlich akkumulierten Dosisleistung für beide Zentren bei 1000 Gy, also zu einem Maß der relativen Empfindlichkeit auf die Bestrahlung, erkennt man wiederum eine starke Streuung der Abhängigkeiten für die einzelnen Proben (Abb. 8–7 und Abb. 8–8). Eine im Idealfall bei gleichartigen Quarzen zu erwartende einfache lineare Abhängigkeit ohne Streuung ist nicht vorhanden, weder für Al- noch für Ti-Defekte. Dies unterstreicht die komplexen bislang unbekanntem Vorgänge bei der Akkumulation der Zentren und deren Verhalten im Quarzkristall über geologische Zeiträume.

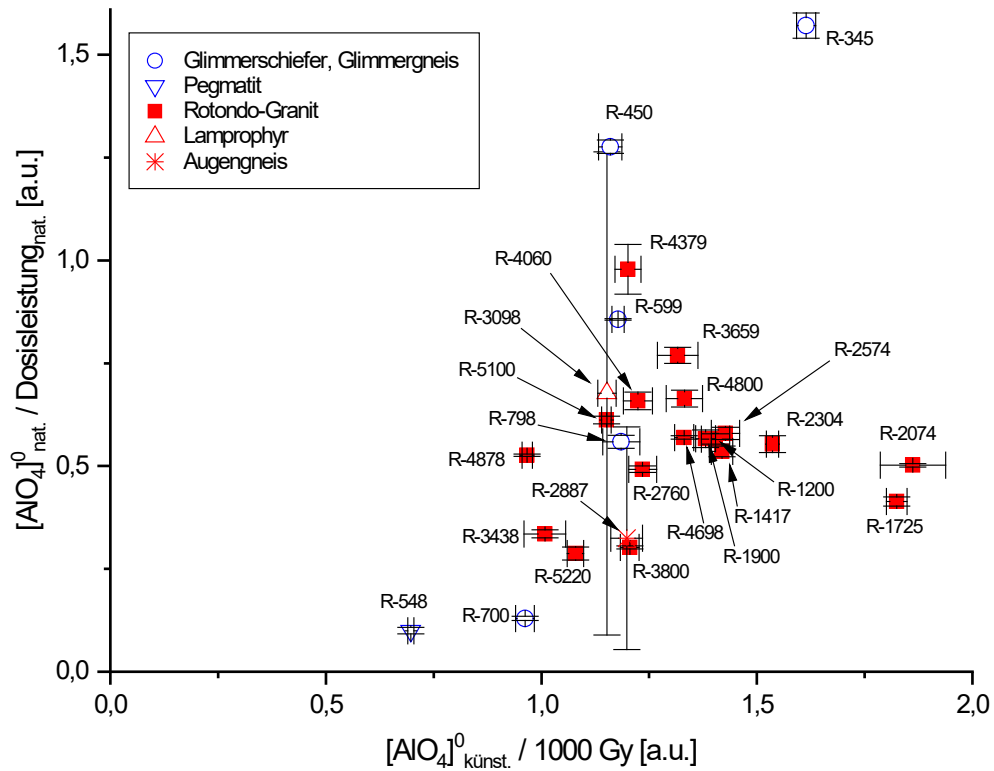


Abb 8-7: Korrelation der auf die Gesamtdosisleistung normierten, natürlich akkumulierten  $[AlO_4]_0^{nat}$ -Zentrenkonzentration zur künstlich erzeugten Zentrenkonzentration bei 1000 Gy  $\gamma$ -Bestrahlung.

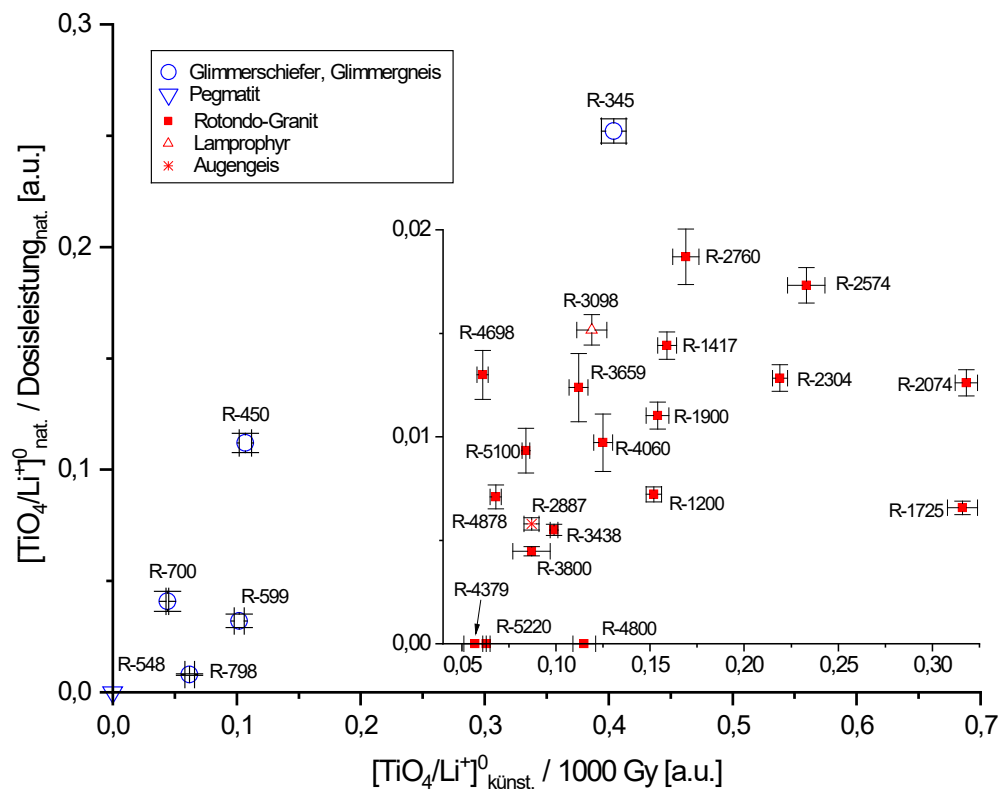


Abb. 8-8: Korrelation der auf die Gesamtdosisleistung normierten, natürlich akkumulierten  $[TiO_4/Li^+]_0^{nat}$ -Zentrenkonzentration zur künstlich erzeugten Zentrenkonzentration bei 1000 Gy  $\gamma$ -Bestrahlung.

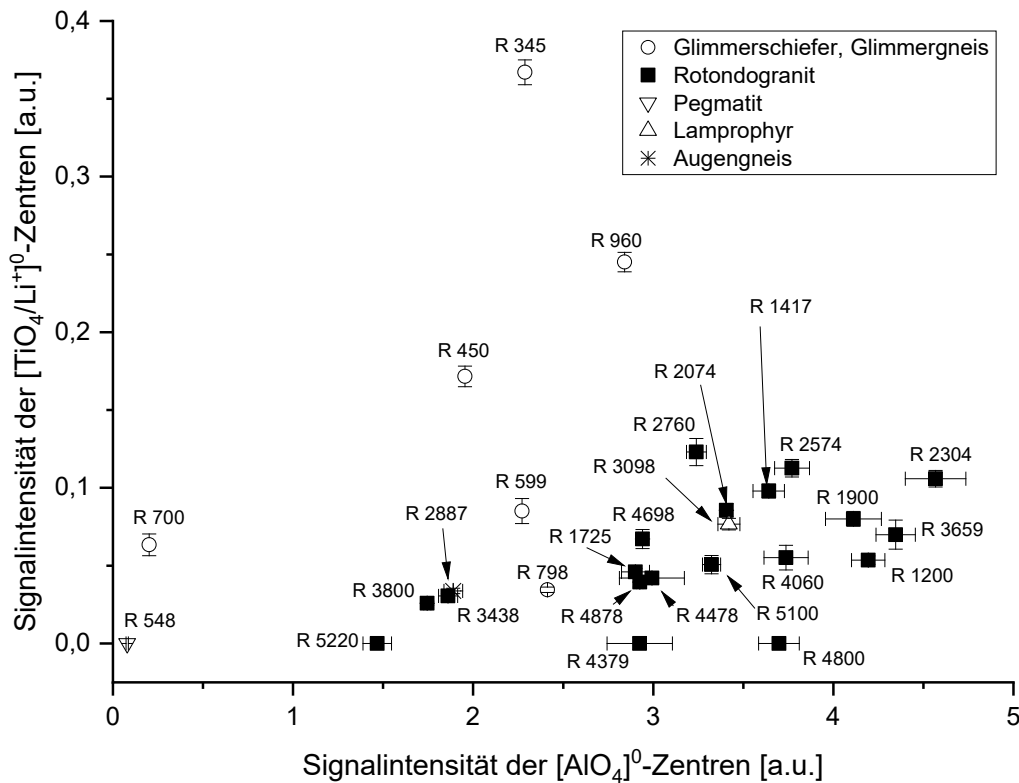


Abb. 8–9: Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{rel}$ ) der  $[AlO_4]^{0-}$ - und  $[TiO_4/Li^+]^{0-}$ -Zentren.

Eine deutliche Korrelation der natürlich akkumulierten  $[AlO_4]^{0-}$ - und  $[TiO_4/Li^+]^{0-}$ -Zentren liegt ebenfalls nicht vor, stattdessen streuen die Werte, insbesondere in den Quarzen des Altkristallins (Abb. 8–9).

Die Herkunft struktureller Defekte im Quarz der hier untersuchten Gesteinskörper ist zweifellos sehr komplex und mit vielen offenen Fragen verbunden. Als erste Annahme kann man vielleicht davon ausgehen, dass sich diese Defekte seit Ende der alpidischen Metamorphose nicht mehr geändert haben und somit ab dann als konstante Größen betrachtet werden dürfen. Ferner soll hier als weitere erste Annahme vorausgesetzt werden, dass die Spurenelement-Konzentration in der Quarzstruktur bei der ursprünglichen Kristallisation innerhalb des Rotondo-Granits einheitlich war, vielleicht abgesehen von einem gewissen Trend über große Räume (z.B. Kern-Rand des Plutons). Kaum bekannt ist ferner, ob nach der ursprünglichen Kristallisation, z.B. während der alpidischen Gebirgsbildung, etwa im Bereich  $T > 200\text{ °C}$ , ein Austausch von Spurenelementen mit Fremdkristallen stattgefunden hat. Falls ja, wäre in erster Näherung zu erwarten, dass dieser wiederum nur als Trend über große Räume erfolgt ist. Immerhin ist festzustellen, dass  $T$  im gesamten Oberflächenbereich



des Rotondo-Granits während der alpidischen Metamorphose deutlich unterhalb  $T = 500\text{ °C}$  gelegen haben muss, dem angenommenen Maximalwert für die südöstlich gelegene Tremola-Serie (*Kap. 5.2.4*).

Eine offene Frage ist auch, ob die in Quarz fast immer beobachtete mechanische Beanspruchung strukturelle Defekte zumindest teilweise verändert hat. Falls ja, wäre mit einer Streuung der paramagnetischen Zentren auch im lokalen Bereich zu rechnen (*Kap. 5*), denn die Effekte der plastischen Deformation (z.B. undulöse Auslöschung) sind nach dem optischen Dünnschliffbild sehr selektiv (*siehe Abb. 12–1 bis 12–45 im Anhang*). Große Unterschiede können sich bis in den cm-Bereich hinein ergeben. Die in den Schliffen am Quarz beobachtete Kataklyse sowie die undulöse Auslöschung sind typisch für Temperaturen unter  $300\text{ °C}$ . Manchmal sind auch Deformationslamellen im Quarz zu erkennen sowie durchlaufende undulöse Auslöschung, was nach PASCHIER & TROUW (2015) für etwas höhere Temperaturen zwischen  $300 - 400\text{ °C}$  bezeichnend ist. Kataklyse und fleckige undulöse Auslöschung von Plagioklasen (Albit) bzw. Kalifeldspat weist auf Temperaturen unter  $300 - 400\text{ °C}$  hin, die Kataklyse ist aber bei den Feldspäten deutlich stärker ausgeprägt. Plagioklase mit (duktil) gebogenen polysynthetischen Zwilligen, die aber nur sehr selten und in eher kleinen Kristallen auftreten, sind ebenfalls typisch für Temperaturen von  $300 - 400\text{ °C}$  (PRYER 1993), ebenso typische Flammen-Perthite (PRYER & ROBIN 1995, 1996), die in den Schliffen gelegentlich, aber sehr selten nahe der Korngrenzen in Kalifeldspäten beobachtbar sind und die Körner nicht komplett durchsetzen.

In allen vorliegenden Schliffen des Rotondo-Granits aus dem Bedretto-Fensterstollen sind die Merkmale der Deformation bei niedrigen Temperaturen, wie Kataklyse in Quarz und Feldspat, sowie undulöse Auslöschung mehr oder weniger deutlich ausgeprägt. Wie bei der allgemeinen Dünnschliffbeschreibung in *Kapitel 5* erwähnt, können insbesondere die Quarze in einer einzigen Probe schon sehr unterschiedliche Einflüsse der Deformation aufweisen, bis hin zu praktisch spannungsfreien Kristallen in scheinbar statisch komplett rekristallisierten Bereichen, die keine undulöse Auslöschung mehr aufweisen. Das Gestein steht offensichtlich nicht unter hydraulisch homogen verteiltem Druck. Es gibt Druckspitzen und Druckschatten im Gefüge, oft auch abhängig von vorhandenen größeren Körnern, z.B. großen Porphyroblasten von Kalifeldspat, die sich bei Deformation meist relativ starr verhalten. Die Druck- bzw. Spannungsverteilung in der Gesteinsmatrix war also eindeutig inhomogen und führte zu wahrscheinlich relativ kleinräumiger, in den betrachteten Dün-

schliffen selektiver Rekristallisation in Bereichen oft deutlich kleiner als 1 cm. Eine vorwiegend uniforme Quarzrekristallisation, wie VOLL (1976) sie für die von ihm untersuchten variszischen Intrusiva des Gotthard-Massivs beschreibt, kann in den vorliegenden Dünnschliffen des Rotondo-Granits zumindest im Rahmen dieser Arbeit nicht erkannt werden (siehe oben).

Die hier beobachteten komplexen Verhältnisse an paramagnetischen Defektzentren im Rotondo-Granit werden durch die Untersuchungen von LOIDA (1979) an Feldspäten, Granat und Biotit an zum Teil gleichem Gesteinsprobenmaterial aus dem Bedretto- und Furka-Oberalp-Bahntunnel bestätigt. Demnach hängt der Al-Si-Ordnungsgrad bzw. die Triklinität der Feldspäte im Wesentlichen von 3 Faktoren ab:

- a) der Abkühlungsgeschwindigkeit des Gesteins (WENK 1967)
- b) der während der Metamorphose zugeführten Ordnungsenergie, welche eine Funktion der Deformation, Temperatur und der H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Partialdrücke ist (WENK 1967)
- c) der Korngröße der Feldspäte (SIBLING & YUND 1974).

LOIDA (1979) beobachtete bei den Feldspäten eine starke Streuung der Triklinität. Die Mikrokline des Rotondo-Granits zeigen über das gesamte Profil des Bedretto-Fensterstollens ( $t_{10}$ - $t_{1m}$ )-Werte vom fast monoklinen bis maximal triklinen Zustand (0,05–0,95). Er deutete sie dahingehend, dass die dem Rotondo-Granit zugeführte Ordnungsenergie während der alpidischen Metamorphose nicht ausreichte, um alle Kalifeldspäte zu ordnen. Er beobachtete außerdem, dass der Übergang zum geordnetem Zustand offenbar von außen nach innen erfolgt, worauf die fast maximal triklinen Ränder der Mikroklin-Porphyroblasten aus dem nördlichen Rotondo-Granit hinweisen. Er fand im Süden des Rotondo-Granits ebenfalls noch Mikrokline mit nahezu monokliner Symmetrie. Diese auffällige Variation der Triklinität konnte er auch in den Kalifeldspäten der Grundmasse beobachten.

Aus der Variation der Triklinität folgert er ausgeprägte Ungleichgewichtsbedingungen bei der Alkalifeldspatbildung. Schon WENK (1967) bezeichnete die Triklinität als ein Maß für das Gleichgewicht eines Gesteins. Bei den chemischen Analysen der Feldspäte fand LOIDA (1979) keine großen Unterschiede im nördlichen sowie südlichen Rotondo-Granit. Der Anorthitgehalt der Plagioklase von unter 4 % ist ungewöhnlich und sollte in dieser Region der Metamorphose eigentlich bei ca. 17 % liegen (WENK 1970). Auch die von LOIDA (1979) beobachtete Koexistenz von zwei verschiedenen Granatgenerationen im Rotondo- und Tremola-Granit ist ausschließlich unter Ungleichgewichtsbedingungen während der Meta-

morphose denkbar. Noch einen weiteren Hinweis auf bestehende Ungleichgewichte fand er in der unterschiedlichen Wertigkeit des Eisens in Granat und Biotit (LOIDA 1979, S. 125).

#### *Furka-Basistunnel und Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen)*

Die Untersuchungen der Defektzentren zeigten für den Furka-Bahntunnel bzw. den Gotthard-Straßentunnel ebenfalls komplizierte Abhängigkeiten. Bestrahlungsexperimente an Probenmaterial dieser Tunnelprofile wurden nicht durchgeführt. Diese wurden systematisch für die Quarzproben aus dem Bedretto-Fensterstollen vorgenommen, der aufgrund seiner einfacher aufgebauten Lithologie (Hauptanteil Rontondo-Granit) für die Interpretation der Meßdaten günstigere Voraussetzungen bot (siehe oben).

#### *Furka-Basistunnel*

Ähnlich wie im Bedretto-Fensterstollen waren die Gesteinstemperaturen vergleichsweise gering und im Raumtemperaturbereich. 22 °C wurden im Tunnel nicht überschritten (KELLER & SCHNEIDER 1982), eine Beeinflussung der Defektzentren durch die Gesteinstemperatur ist also auch hier praktisch zu vernachlässigen.

Schon die Streuung der Dosisleistungswerte im Furka-Basistunnel ist deutlich höher aufgrund der Vielzahl verschiedener durchschlagener Gesteine (siehe *Abb. 8–10*).

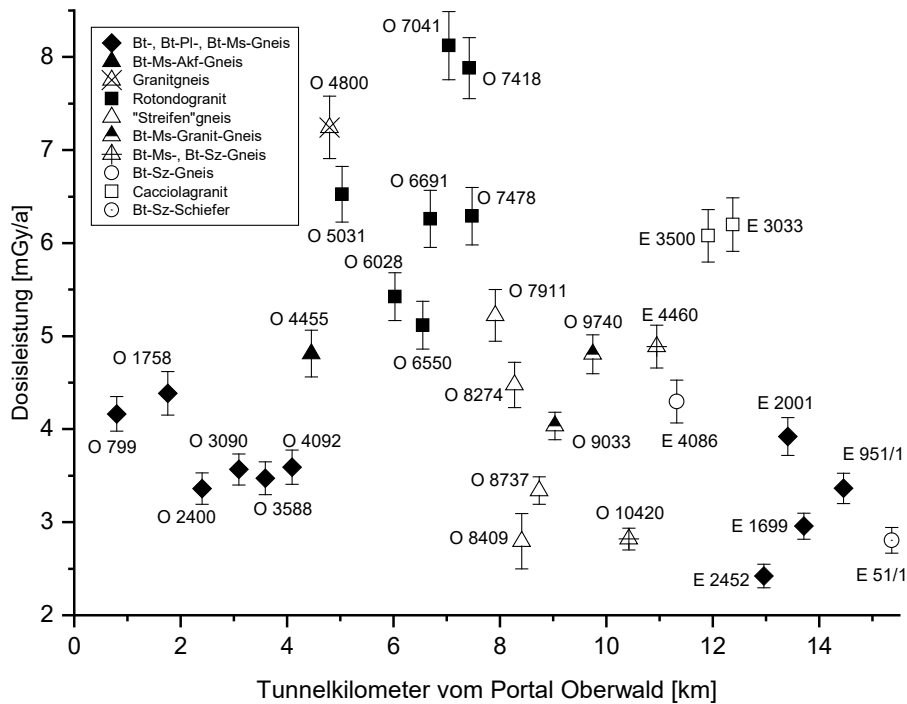


Abb. 8–10: Gesamtradioaktivität im Furka-Basistunnel.

Die höchsten Dosisleistungswerte finden sich erwartungsgemäß bei den Gesteinsproben aus dem Rotondo-Granit, dem ihm sehr ähnlichen Cacciola-Granit und einer Probe aus dem Hüenerstock-Gneis (Streifengneis) nahe des Kontakts zum Rotondo-Granit, die niedrigsten bei den Biotitgneisen und -schiefern der nördlichen Paragesteinszone des Gotthard-Massivs.

Für die Zentrenkonzentrationen der  $[AlO_4]^0$ -Defekte ergibt sich ebenfalls kein einheitliches Bild (Abb. 8–11). Auch innerhalb der Gesteinsserien streuen die Werte deutlich, mit tendentiell leicht höheren durchschnittlichen Werten für Rotondo- und Cacciola-Granit. Interessant ist der hohe Wert für die Al-Defektzentrenkonzentration bei Probe E-51/1, bei gleichzeitig vergleichbar geringer Dosisleistung (aus Quarz u. Gestein). Der Probenort liegt nahe des Tunnelportals in Realp im Permokarbon der Urseren-Zone. Möglichweise war die Gebirgsüberdeckung mit weniger als 50 m hier zu gering, so dass der Einfluß der kosmischen Strahlung eine Rolle spielen könnte. Die erste Probe ab Portal Oberwald (O-799) liegt in der nördlichen Paragesteinszone und hat schon eine Gebirgsüberdeckung von ca. 400 m, dafür eine vergleichsweise höhere Dosisleistung, liegt aber im mittleren Bereich der  $[AlO_4]^0$ -Zentrenkonzentration im Tunnel und damit deutlich geringer als E-51/1.

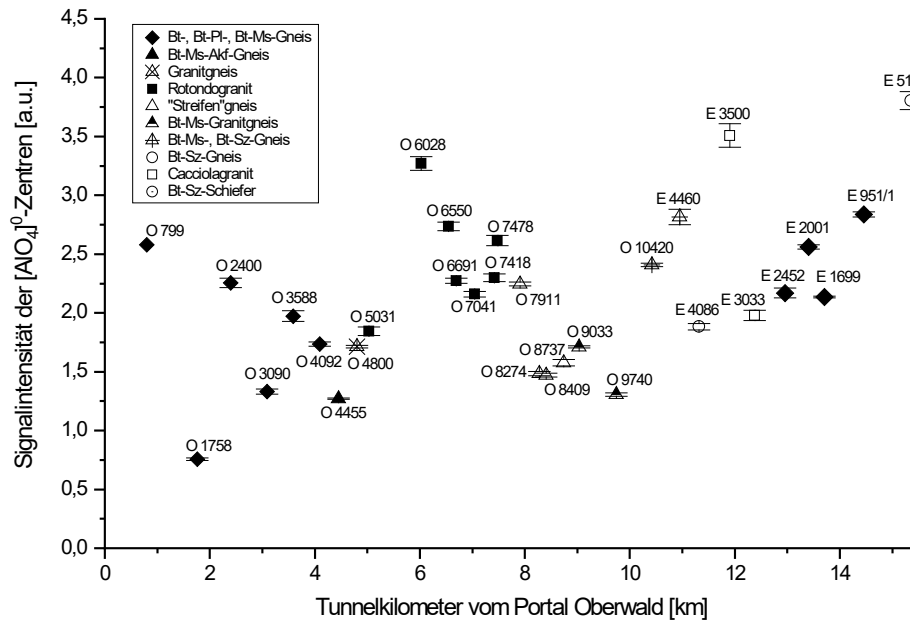


Abb. 8-11: Signalintensität der  $[AlO_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Furka-Basistunnel.

Für die Zentrenkonzentration der  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentren ergibt sich ein ähnliches Bild mit dem Unterschied, dass hier die Paragneise der nördlichen Paragesteinszone die im Mittel deutlich höheren Konzentrationen aufweisen (Abb. 8-12). Probe E-51/1 zeigt sowohl die größte Konzentration an  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentren als auch an  $[AlO_4]^0$ -Zentren im Profil (siehe Abb. 8-11).

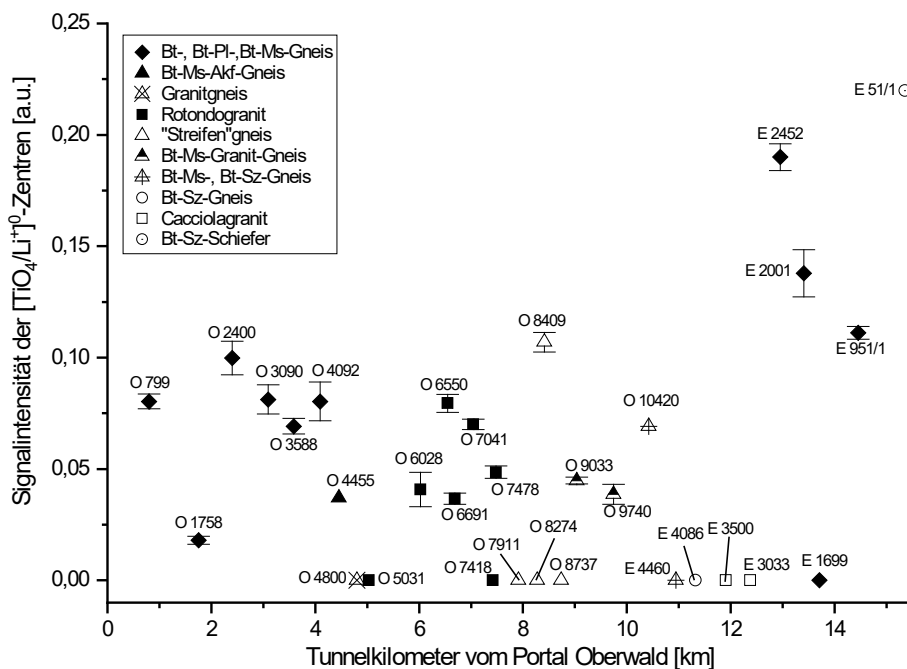
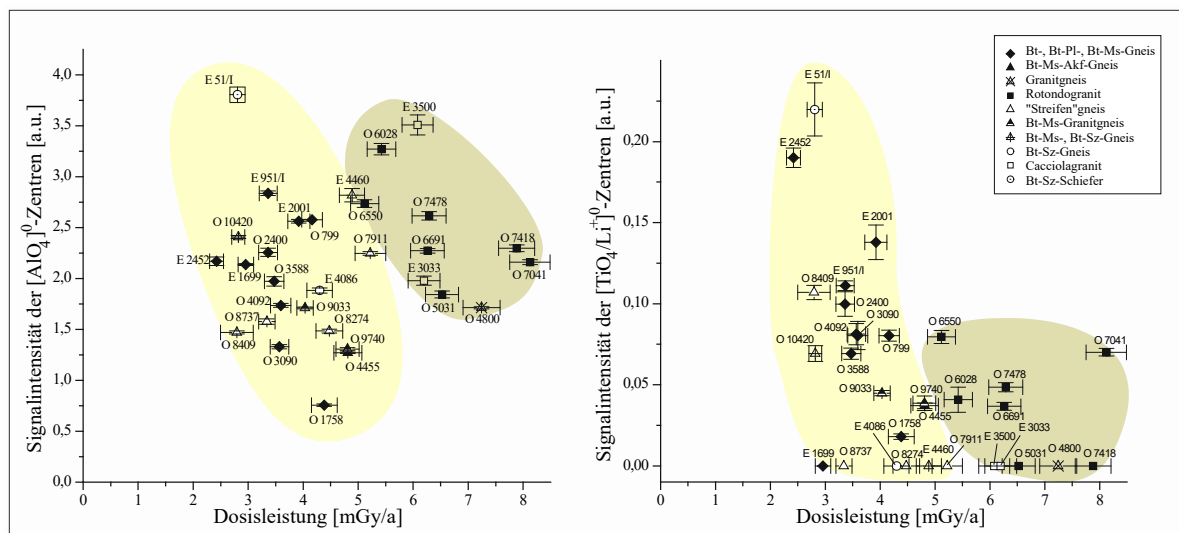


Abb. 8-12: Signalintensität der  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Furka-Basistunnel.

Tendenzuell liegen die E-Proben der nördlichen Paragesteinszone bei der Konzentration der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren etwas höher, eventuell z. T. bedingt durch den auch etwas höheren Ti-Gehalt im Quarz (siehe *Abb. 7.7–6* sowie *Tab. 7.7–1, beide im Anhang*). Einige Proben aus verschiedenen Gesteinsserien zeigen keine  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren, diese Proben zeigen zum überwiegenden Teil niedrige Ti-Konzentrationen (Ausnahmen E-1699 und E-4086). Die Ausnahmestellung von Probe E-51/1 kann aber nicht durch die Ti-bzw. Al-Konzentrationen bedingt sein, die zwar tendenziell etwas höher liegen als der Durchschnitt im Tunnel, aber nicht in dem Maße abweichen, eine deutlich höhere Defektzentrenkonzentration zu ermöglichen. Hier erhärtet sich die Vermutung, dass der Dosisbeitrag aus der kosmischen Strahlung zur erhöhten Zentrenkonzentration beigetragen haben könnte (siehe oben).



*Abb. 8–13:* Furka-Basistunnel, Signalintensitäten der  $[\text{AlO}_4]^0$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung.

Wie im Bedretto-Fensterstollen kann man auch hier generelle Trends für verschiedene Gesteinstypen und Defektzentren erkennen (*Abb. 8–13*). Auch hier lassen sich die herzynischen Granitgneise und Granite deutlich vom Altkristallin (Streifengneise und Paragesteine) abtrennen. Das Altkristallin und hier insbesondere die Paragesteine zeigen eine stärkere Streuung sowohl für  $[\text{AlO}_4]^0$ - als auch  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren als die Granite und Granitgneise. Weniger deutlich als bei den Proben des Bedretto-Fensterstollens zeigen auch hier die Granite und Granitgneise für Al-Defekte eine tendenziell höhere Signalintensität und Dosisleistung als die Proben aus dem Altkristallin (Ausnahme E-51/1). Für die Ti-Defekte ergibt sich ebenfalls ein vergleichbares Bild zum Bedretto-Fensterstollen (siehe auch dort).

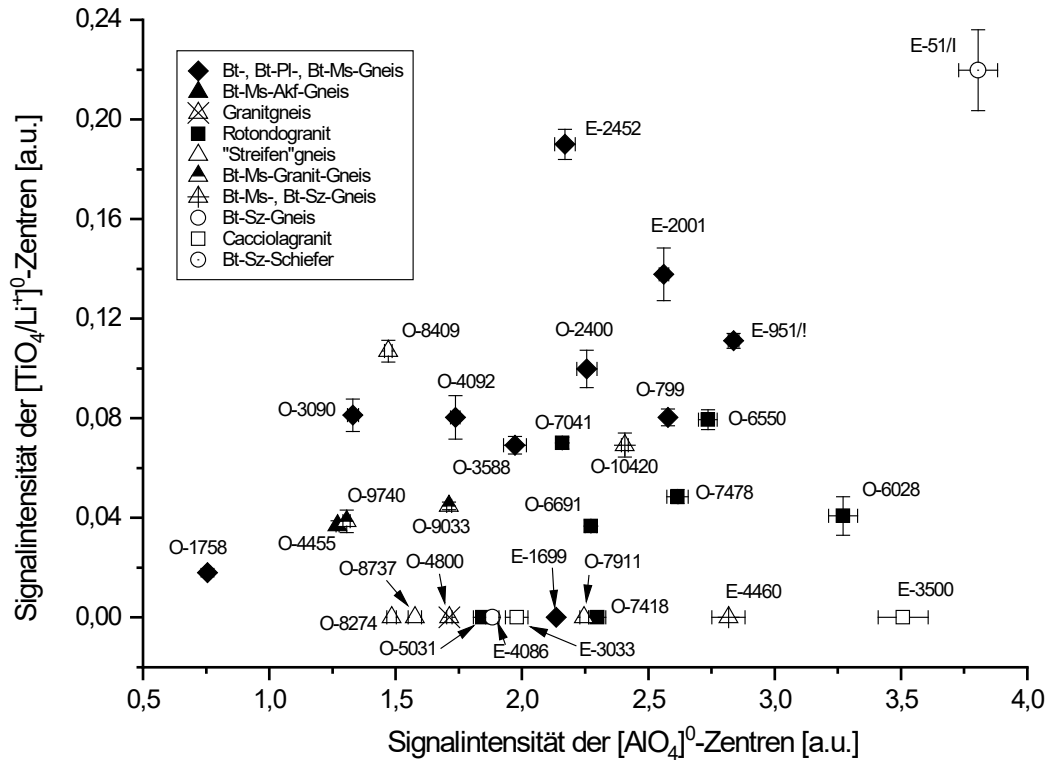


Abb. 8–14: Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{rel}$ ) der  $[AlO_4]^{0-}$ - und  $[TiO_4/Li^+]^{0-}$ -Zentren in Quarz des Furka-Basistunnels.

Hier zeigen die Ti-Zentren in Proben aus dem Altkristallin wiederum eine tendentiell höhere Signalintensität bei niedrigerer Dosisleistung und gleichzeitig sehr hoher Streuung der Werte. Die starke Streuung der Defektzentrenkonzentrationen im Altkristallin spiegelt auch hier die komplexere Genese und geologische Geschichte der Quarze in den dort vorkommenden Gesteinen wider.

Eine Korrelation von natürlich akkumulierten  $[AlO_4]^{0-}$ - und  $[TiO_4/Li^+]^{0-}$ -Zentren ist für die Quarzproben des Furka-Basistunnels ebenfalls nicht erkennbar (Abb. 8–14).

#### Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen)

Die Gesteinstemperatur im Gotthard-Straßentunnel widerspiegelt im Wesentlichen den Verlauf der Topographie. Das Temperaturmaximum von  $\approx 32\text{ °C}$  liegt südlich des Schachtes Guspisbach (siehe Abb. 6.2-3) im Gamsboden-Granitgneis und ist gegenüber der größten direkten Überlagerung beim Monte Prosa rund 3 km gegen Norden verschoben. Die hohe geothermische Tiefenstufe bei Guspisbach (20 m pro  $^{\circ}\text{C}$ ) und die verschobenen Temperatur-

maxima sind die Folge des dreidimensionalen Temperatenausgleichs und der damit verbundenen engen Scharung der Isothermen unter der tief eingeschnittenen Passfurche (KELLER et al. 1987). Eine detaillierte Auflistung der Temperaturmessungen findet sich in KELLER et al. (1987). Auch hier liegen die gegenwärtigen Temperaturen im Durchschnitt im Raumtemperaturbereich, so dass ein Einfluß auf die Defektzentren vernachlässigt werden kann.

Die reine Gesteinsradioaktivität streut im Tunnel entsprechend der petrographischen Vielfalt, aber laut KELLER et al. (1987) im Gamsboden-Granitgneis am geringsten. Ein unmittelbar neben einer Störung im Gamsboden-Granitgneis gemessener Wert zeigte einen ca. 2–2,5-fach erhöhten Wert bezogen auf die durchschnittliche Radioaktivität im Tunnel, was für einen Lösungstransport und Ausfällung radioaktiver Elemente spricht. Generell ist die Gesteinsradioaktivität in allen Paragneisen inkl. Tremola-Serie niedriger als in den granitischen Gneisen (KELLER et al. 1987). Die eigenen Messwerte der Gesamtdosisleistung bestätigen diese Aussagen (siehe *Abb. 8–15*).

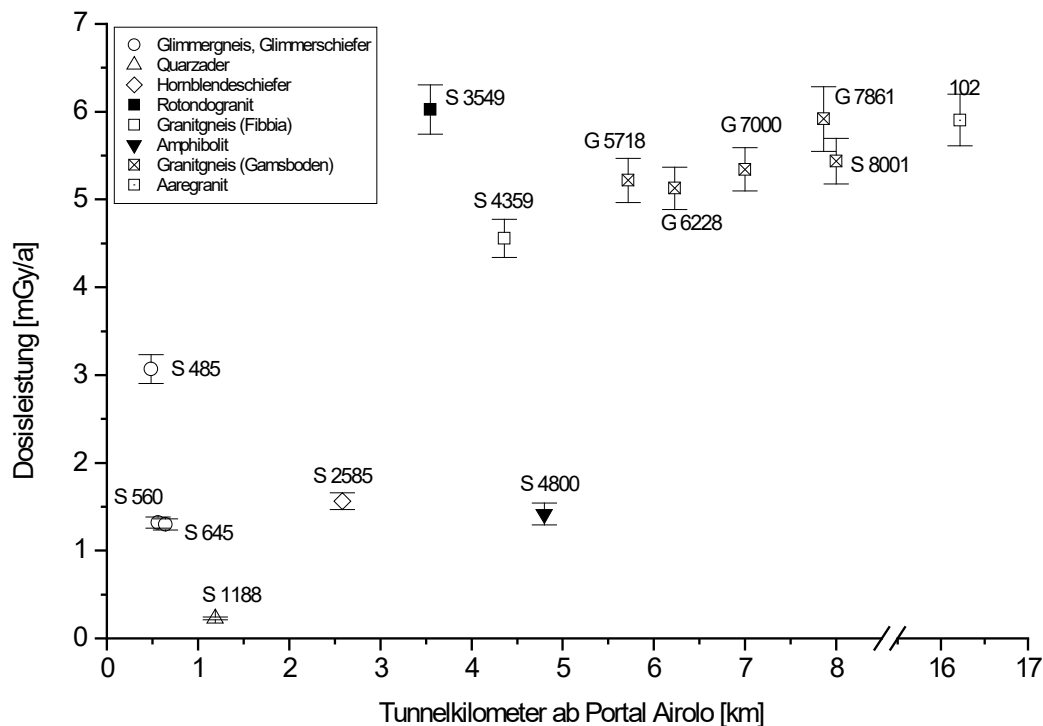


Abb. 8–15: Gesamtradioaktivität im Gotthard-Straßentunnel.



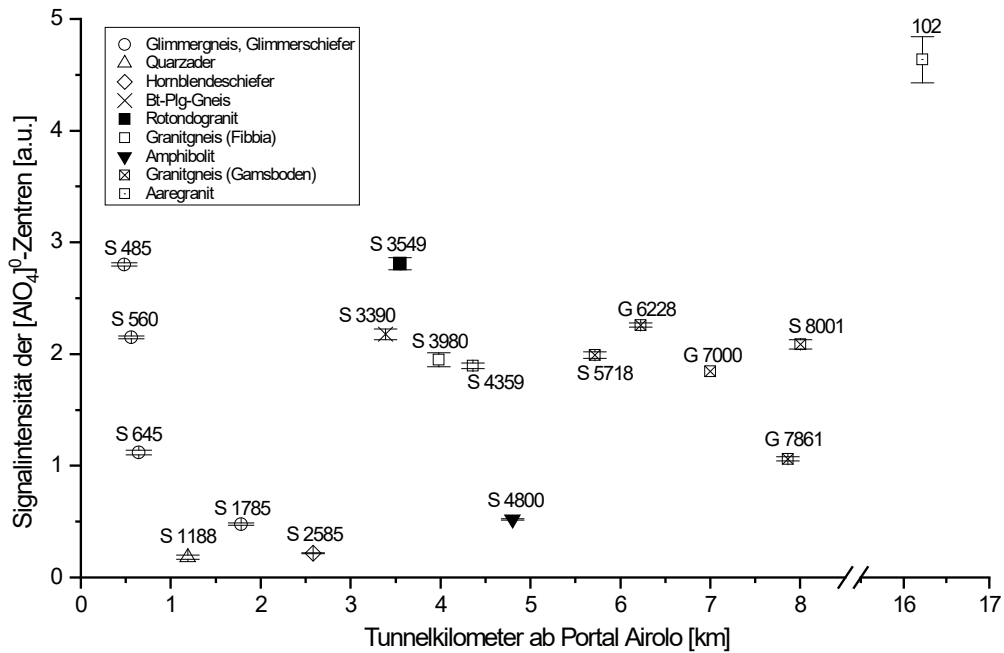


Abb. 8-16: Signalintensität der  $[AlO_4]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Gotthard-Straßentunnel.

Wie in den anderen Tunnelprofilen ist auch in *Abb. 8-16* eine große Streuung der Konzentration von  $[AlO_4]^0$ -Defekten zu erkennen, insbesondere im Altkristallin. Den höchsten Wert im Profil zeigt aber die Probe 102 aus dem Aare-Granit.

Auch *Abb. 8-17* zeigt eine große Streuung der  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentrenkonzentration, am größten wiederum im Altkristallin.

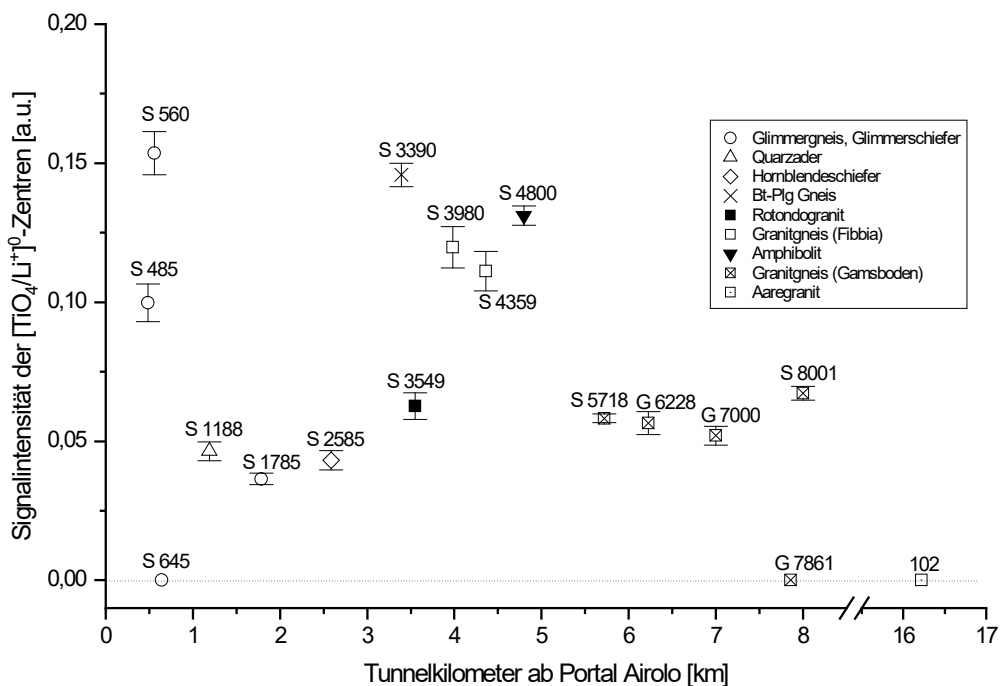


Abb. 8-17: Signalintensität der  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentren in Abhängigkeit von der Probenposition im Gotthard-Straßentunnel.

Gamsboden-Granitgneis und Rotondo-Granit sowie Fibbia-Granitgneis liegen jeweils nahe beieinander, was auch hier wiederum eine einheitlichere geologische Geschichte der herzynischen Intrusiva unterstreicht. Probe 102 aus dem Aare-Granit zeigt interessanterweise im Gegensatz zu den hohen Konzentrationen an Al-Defekten hier keine Ti-Defekte. Dafür könnten die verhältnismäßig hohen Dosisleistungswerte verantwortlich sein, die möglicherweise vorhandene Ti-Defekte über lange Zeit radiogen zerstört. Um in den Bereich der Sättigung für Ti-Zentren zu kommen, die wie in den Bestrahlungsexperimenten (*Kap. 7.6*) gezeigt, bei  $\gamma$ -Dosen zwischen  $10^3$  bis  $10^4$  Gy liegen, würden für Probe 102 ca.  $1,7 \times 10^6$  Jahre ungestörte Akkumulationsdauer ausreichen.

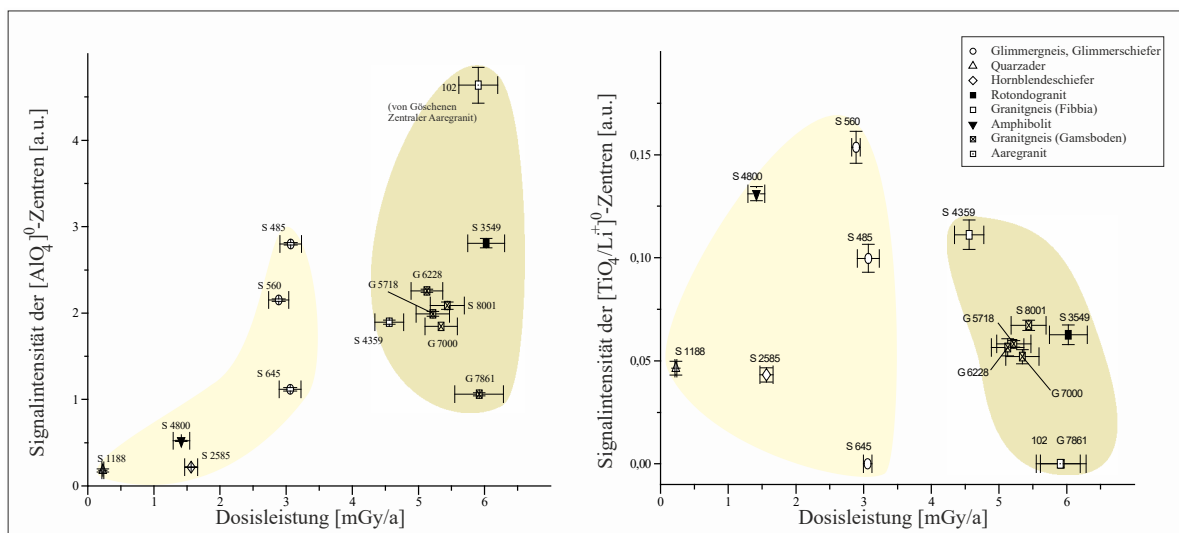


Abb. 8–18: Gotthard-Straßentunnel, Signalintensitäten der  $[AlO_4]^{0-}$ - und  $[TiO_4/Li^{+}]^{0-}$ -Zentren im Quarz abhängig von der Gesamtdosisleistung.

Die Auftragung der Signalintensitäten von Al- und Ti-Defekten gegen die Dosisleistung erlaubt auch hier die Aufteilung in Trendgruppen (*Abb. 8–18*). Die Konzentration der  $[AlO_4]^{0-}$ -Zentren streut für die Gesteine des Altkristallins von sehr geringen bis mittleren Konzentrationen, wobei die Gesamtdosisleistung maximal bis ca. 3 mGy/a geht. Die Werte für herzynische Granite und Granitgneise liegen wieder nahe beieinander (ohne Probe 102), sind aber in diesem Tunnelprofil durchschnittlich nicht wesentlich höher als bei den Gesteinen des Altkristallins trotz höherer Gesamtdosisleistung. Bei den Konzentrationen der Ti-Defekte streuen die altkristallinen Quarzproben sehr stark, während die Granite und Granitgneise auch hier mit wenigen Ausnahmen geringer streuen. So zeigt Probe S-4359 trotz einer niedrigen Ti-Konzentration hohe  $[TiO_4/Li^{+}]^{0-}$ -Werte, während G-7861 trotz der höchsten Ti-Konzentration der Quarze im Profil und auch einer sehr hohen Al-Konzentration hier keine Ti-Defekte zeigt.

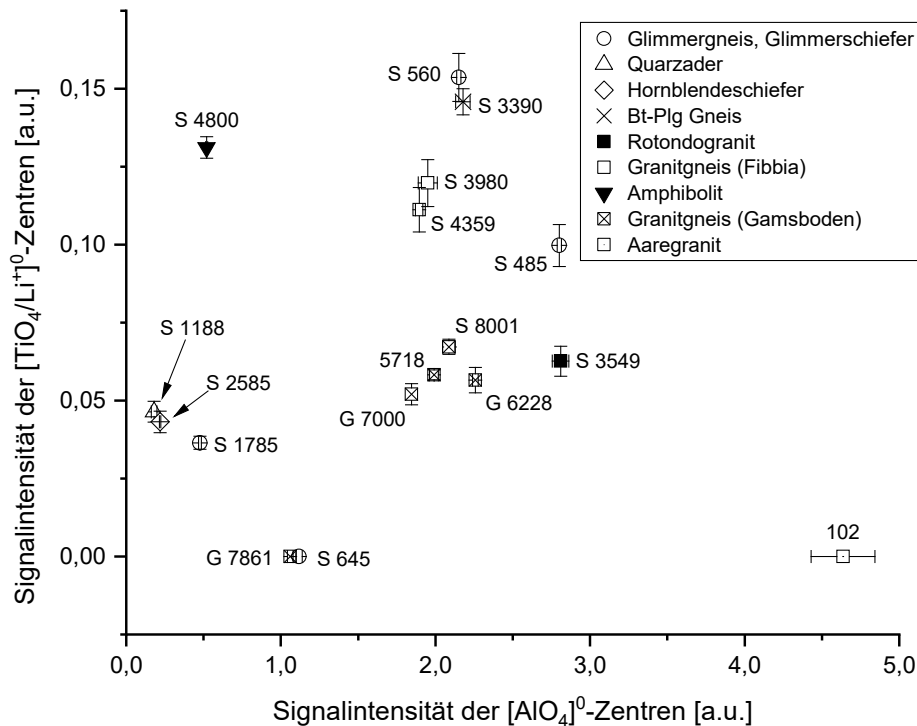


Abb. 8–19: Korrelation der natürlich akkumulierten Signalintensitäten ( $I_{rel}$ ) der  $[AlO_4]^0$ - und  $[TiO_4/Li^+]^0$ -Zentren in Quarz des Gotthard-Straßentunnels.

Möglicherweise sind auch hier die Ti-Zentren aufgrund der hohen Dosisleistung radiogen zerstört. Die Probe S-560 mit ebenfalls sehr hohen Spurenelementgehalten, aber geringerer Gesamtdosisleistung zeigt hingegen die höchste Ti-Defektzentrenkonzentration im Profil.

Abb. 8–19 zeigt wiederum keine Korrelation der Al- und Ti-Defektzentrenkonzentration. Eine Korrelation mit der chemischen Zusammensetzung der Quarze (siehe auch Abb. 7.7–5 und Tab. 7.7–1, beide im Anhang) ist ebenfalls nicht erkennbar.

#### *Auswirkung der Metamorphose im Gotthard-Massiv auf die Quarzrekristallisation*

Die Gesteine im Untersuchungsgebiet waren mehrfach unterschiedlich intensiven Metamorphosen ausgesetzt, die ihre Spuren in den Mineralen in unterschiedlicher Intensität und Form hinterlassen haben. HUNZIKER et al. 1992 beschrieben zusammenfassend die generelle Entwicklung in den Zentral- und Westalpen anhand der bis dahin vorhanden geochronologischen Daten. Die spätvariszischen Granitoide (Rontondo-Granit (inklusive Tremola, Prosa u. Cacciola) mit  $(294,5 + 3,5/-2,0) \times 10^6$  Jahren, Gamsboden- und Fibbia-Gneis mit  $(296 \pm 1,2) \times 10^6$  Jahren (GUERROT & STEIGER 1991, SERGEEV & STEIGER 1995, 1996, 1998;

SERGEEV et al. 1993; 1995) intrudierten in einen vorvariszischen polymetamorphen Sockel. Dieser Sockel zeigt maximale Sedimentations-Modellalter zwischen  $10^9$  und  $0,5 \times 10^9$  Jahren. Der Magmatismus hielt bis ins mittlere Perm an. Diese Phase war mit spät- ( $280\text{--}240 \times 10^6$  Jahre) bis postvaristischer Dehnungstektonik unter kontinentaler Ausdünnung und Rifting verbunden. Damit einhergehend waren hohe Wärmeflüsse und hydrothermale Aktivität entlang meist listrischer Brüche, welche die benachbarten Gesteine geochemisch stark verändert und die radiometrischen Alterswerte zurückgesetzt haben. Aus dem Austroalpin-Südalpin belegen Glimmeralterswerte zwischen  $240\text{--}140 \times 10^6$  Jahren einen langsamen Aufstieg von der unteren in die obere Kruste und damit verbundener Abkühlung. Danach folgt eine frühe eklogitische Phase ( $140\text{--}85 \times 10^6$  Jahre) und eine blauschieferfazielle Phase mit nachträglicher Abkühlung ( $85\text{--}60 \times 10^6$  Jahre). Auf eine ruhige Zeitspanne zwischen  $60$  und  $45 \times 10^6$  Jahren folgt die sogenannte mesoalpine bzw. lepontinische Phase ( $45\text{--}30 \times 10^6$  Jahre). Im weiteren Verlauf des Tertiärs erfolgt ein verstärkter Zusammenschub zur Verformung des alpinen Deckenstapels und damit zur Ausprägung des heutigen Gebirgskörpers (LABHART 1993).

Diese Zusammenfassung hat in Grundzügen bis heute Gültigkeit, wobei neuere Arbeiten zur alpidischen Orogenese bzw. Metamorphose im Wesentlichen die bisher vorhandenen Datierungen bzw. die P-T-Bedingungen und ermittelten Isograden präzisieren (HANDY & OBERHÄNSLI 2004 u. enthaltene Referenzen, PFIFFNER 2015 u. enthaltene Referenzen).

Die Heraushebung der Extern-Massive (z.B. Gotthard-Massiv) erfolgte hauptsächlich im Miozän und Pliozän (BURCKHARD 1988; LELOUP et al. 2005). Die polyorogene Entstehung des Gotthardkristallins konnte durch radiometrische Altersbestimmungen an Zirkonen und der Untersuchung basischer Gesteine weitestgehend aufgeklärt werden (LABHART 2005 u. enthaltene Referenzen).

Die komplexe Entwicklung der Schweizer Externmassive und hier im speziellen des Gotthard-Massivs bildet sich z.T. im Mineralbestand und in den Mineralen ab, welche je nach Stabilitätsbereich in unterschiedlichem Maße alpidisch rekristallisiert sind. Dennoch erhalten sich in den Kristallen oft Restsignaturen vorhergehender gebirgsbildender Prozesse, wie der variskischen oder sogar noch älteren Orogenese, die eventuell diagnostisch verwendet werden können. Die alpidische Metamorphose verändert durch Deformations- und Rekristallisationsprozesse und den damit verbundenen Umstrukturierungen im Kristallgitter den voralpidischen Zustand der Quarze in einem beachtlichen Ausmaß. Inwiefern und in

welchem Maße z.B. für Si substituierte Fremdatome im Quarzgitter sowie Kompensator-Kationen in den Strukturkanälen bei diesen Prozessen von ihren Plätzen wegdiffundieren bzw. das Kristallgitter verlassen können, ist schwierig zu ermitteln. Annihilationstemperaturen bei Temperaturen um 450 – 500 °C über 5 h zeigen, dass die metastabilen paramagnetischen Defekte durch Rekombination zerstört werden, sich aber durch künstliche Bestrahlung danach wieder erzeugen lassen (*siehe Abb. 7.6–2*). Die Vorzentren werden also zumindest bei diesen Temperaturen über längere Zeit nicht zerstört. Vermutlich führt eine Rekristallisation des Quarzgitters zu einer kompletten Umordnung der Vorzentren, vielleicht aber auch nur zu einer Neuordnung oder statistischen Umverteilung der bestehenden Defekte im Gitter, vielleicht vergleichbar mit Ordnungs-Vorgängen in Kalifeldspäten oder der Variation des Anorthit-Gehaltes in Plagioklasen in Abhängigkeit von  $T$  und  $p$ . Bekannt ist auch, dass schnelles Kristallwachstum bei Quarz den Einbau von Spurenelementgehalten begünstigt (GERLER 1990). Somit kann die Vorzentrenkonzentration (falls an Spurenelemente wie z.B. Al und Ti gebunden) auch einen Einblick über die Wachstumsgeschwindigkeit der Quarze während der Rekristallisation (lokale  $p, T$ -Pfade) geben. Experimentelle Untersuchungen zur Rekristallisation bei höheren Temperaturen in der Nähe der Phasengrenzen könnten hierzu wertvolle Erkenntnisse liefern.

Die Auswirkung der nach Süden hin ansteigenden alpidischen Metamorphose (tertiäre lepontinische Phase) auf den Mineralbestand der Gesteine führt in Aar- und Gotthard-Massiv von Nord nach Süd (*Abb. 8–20*) zu mehr oder weniger intensiven Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung als auch innerhalb der Kristallstruktur, z.B. durch Rekristallisationsvorgänge und Umverteilungen von Atomen im Kristallgitter. Je nach Stabilität der Minerale findet dies bei unterschiedlichen Temperaturen statt.

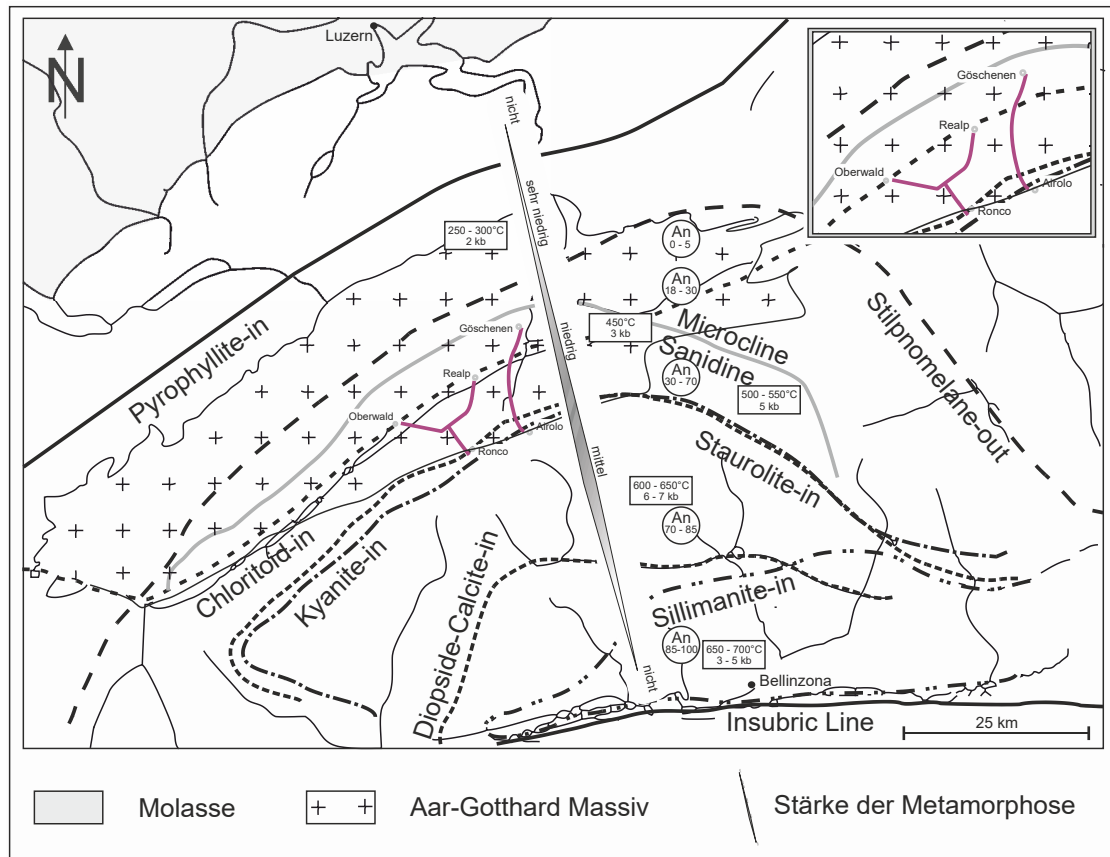


Abb. 8–20: Lage der Tunnelprofile innerhalb der von N nach S zunehmenden Metamorphose in den Schweizer Alpen (Karte modifiziert nach FREY et al. (1980), FREY & FERREIRO-MÄHLMANN (1999) und WIMMENAUER (1985)).

Die Rb-Sr-Datierung von Gesamtgesteinalysen zeigt, dass das Rb-Sr-Verhältnis von der alpidischen Metamorphose nicht beeinflusst wird und das Alter der Platznahme der herzynischen Granite zuverlässig bestimmt. Für den Rotondo-Granit fand JÄGER (1979) ein Alter von  $(269 \pm 11) \times 10^6$  Jahren. Neuere Arbeiten gehen von einem Intrusionsalter von  $(294,3 \pm 1,1) \times 10^6$  Jahren aus (SERGEEV & STEIGER 1995). Bei den Mineralkomponenten wird jedoch das Verteilungsgleichgewicht der Isotope zwischen Mineral und Gestein mit steigendem  $T$  verändert, so z.B. bei Biotit im herzynischen Rotondo-Granit, dessen Schließungstemperatur für Rb-Sr und K-Ar bei  $300 \pm 50$  °C erreicht und somit die radiogene Uhr wieder auf Null gesetzt wurde. Das gemessene Rb-Sr-Verhältnis bestimmt also das Abkühlalter seit Unterschreiten von  $T \approx 300$  °C während der alpidischen Metamorphose, welches hier  $(15 \pm 0,6) \times 10^6$  Jahre beträgt.

Für Phengit, welcher während der leontinischen Phase der alpidischen Metamorphose unterhalb seiner Schließungstemperatur für Rb-Sr (ca.  $500 \pm 50$  °C) neu gebildet wurde,

ergibt sich somit ein Kristallisationsalter von  $(37,2 \pm 1,6) \times 10^6$  Jahre, das daher ungefähr den Höhepunkt der Metamorphose an der Grenze von Eozän/Oligozän abbildet (JÄGER 1979).

Mittels unterschiedlicher Datierungsmethoden von Gesteinen und Mineralen ist es somit möglich, Ausmaß und zeitlichen Verlauf der Metamorphose relativ präzise zu beschreiben. Eine höhere räumliche Auflösung der Metamorphosevorgänge s.s. jedoch lässt sich durch mikroskopische Betrachtung von Rekristallisationsvorgängen erreichen. Dabei lassen sich die Vorgänge der plastischen Deformation an Quarz, Glimmer und Feldspat sowie deren beginnende Rekristallisation als auch die Bildung neuer Mineralphasen relativ detailliert beschreiben. VOLL (1976) untersuchte die Rekristallisation von Quarz, Biotit und Feldspat hauptsächlich an den varistischen Gneisen und Graniten in einem Profil, welches das Aar- und Gotthard-Massiv von Nord nach Süd, also in Richtung der zunehmenden Metamorphose überstreicht. Nebst Oberflächenproben stammten diese zu einem Teil aus dem Gotthard-Straßentunnel bzw. dem zugehörigen Sicherheitsstollen (KELLER et al. 1987).

VOLL (1976) beobachtet schon bei Erstfeld im Norden des Profils eher geringe Deformation die dann unter Zunahme auch durchgreifender Bewegung der Gesteine Richtung Amsteg stetig ansteigt, was schon im Handstück erkennbar ist. Auch in den in dieser Arbeit verwendeten Proben von Rotondo-Granit zeigt sich die Deformation im Handstück oft relativ homogen, über den gesamten Granit jedoch sehr variabel. Prinzipiell zeigt der Rotondo-Granit ein für Granite oft typisches granoblastisches Gefüge von Plagioklas, Alkali-Feldspat, Quarz, hellem Glimmer und Biotit. In manchen Bereichen scheint das granitische Gefüge so ursprünglich, das KVALE (1956, 1966) für den Granit ein postalpines Alter annahm. In der polymetamorphen Gneishülle sowie der Sedimentbedeckung des Gotthard-Massivs kann die Deformation unterschiedlich stark und deutlich intensiver sein, als in den darin eingebetteten Granit- bzw. Granitgneis-Körpern. Dies wird deutlich, wenn man sich den fächerartigen Aufbau des Massivs betrachtet (*Abb. 6.2-1* u. *6.2-3*), welcher durch massive Einengung und einem Ausweichen des Gesteins nach oben entstanden ist.

Die varistischen Granite und Granitgneise, z.B. der Rotondo-Granit, sollten nach der Zeit ihrer Platznahme vor der alpidischen Metamorphose kaum Rekristallisationsstrukturen besitzen und daher nur den Einfluss der alpidischen Metamorphose zeigen. Sie weisen jedoch nach VOLL (1976) für Quarz bereits voralpidisch unterschiedlich starke Rekristallisa-

tion auf, z.B. polygonale Kornstrukturen und Bildung von Suturen, welche im Norden des Profils noch gut von den alpidischen Gefügeelementen unterschieden werden können.

Mit zunehmender Metamorphose wird der Quarz intensiver verformt und erhitzt. Nach VOLL (1976) beginnt dies noch im Norden bei Erstfeld mit Deformationslamellen, Verbiegung, Knickbändern und verheilten Strukturen mit Gas-Flüssig-Einschlüssen. Nach Süden zeigt sich die steigende Temperatur (275 °C zwischen Erstfeld und Amsteg) durch den Einbau von Flüssigkeitseinschlüssen an Versetzungen der schon vorhandenen Deformationslamellen (Böhmsche Lamellen). Weiter nach Süden aber immer noch nördlich von Amsteg beobachtete er im Schliff die ersten Subkörner, diese bilden sich durch Wanderung der Versetzungen in den Bereichen der stärksten Verformung, z.B. an Knickbändern und Deformationslamellen, d.h. die durch die Deformation erzeugte interne Spannungsenergie strebt durch Reduktion der totalen Versetzungslängen im Kristall zu einem Minimum. Nach Süden hin werden durch die Zunahme der Temperatur nach der Deformation weitere textuelle Veränderungen bewirkt, wie die Bildung einheitlicher Kristallflächen (Polygonalisierung), Kornwachstum durch spannungsinduzierte Korngrenzenmigration, Rekristallisation spannungsfreier Körner aus Subkörnern und Sammelkristallisation auf Kosten kleinerer Körner. Das Korngrößenwachstum von Nord nach Süd kann nach VOLL (1976) am besten in reinen Quarzkornaggregaten beobachtet werden. Auch bei Subkörnern konnte er in Richtung Süden einen stetigen gleichmäßigen Anstieg der Kippwinkel zueinander und bei Körnern eine zunehmende Begradigung suturierter Korngrenzen beobachten.

Der Rotondo-Granit wird im Tunnelprofil des Gotthard-Straßentunnels bzw. des zugehörigen Sicherheitsstollens jedoch (siehe *Abb. 6.2–3*) nur im Bereich zwischen ca. 3500 m bis 3670 m (ab Tunnelportal S) an zwei Stellen angeschnitten. Leider gibt VOLL (1976) keine genauen Probenpositionen oder spezifische Benennungen der untersuchten varistischen Intrusiva an. Damit bleibt unklar, ob er Proben des Rotondo-Granits untersucht hat, zumal dieser zumindest an der Oberfläche deutlich westlich der beschriebenen Profillinie liegt.

BAMBAUER ET AL. (2009) konnten für das nördliche Aar-Massiv in Weiterführung der Untersuchungen von VOLL (1976) eine Quarz-Rekristallisationsisograde definieren, die generell der metamorphen Zonierung im Zentralalpengebiet folgt. Sie fällt mehr oder weniger mit der Biotit-Isograden (STECK & BURRI 1971) und der stilpnomelane-out-Zonengrenze (NIGGLI 1974, FREY & FERREIRO-MÄHLMANN 1999) zusammen (siehe auch *Abb. 8-20*).



Die von VOLL (1976) beschriebenen Texturphänomene sind im Rotondo-Granit sämtlich vorhanden, jedoch recht uneinheitlich verteilt. Eine systematische Gefügeanalyse von Nord nach Süd steht jedoch aus und wäre für ein Verständnis der ungewöhnlichen Ausnahmestellung des Rotondo-Granites innerhalb der varistischen Intrusiva des Gotthard-Massivs sehr hilfreich.

Die in Dünnschliffen des Rotondo-Granits beobachtbare Anwesenheit von Mikrofrakturen und intensiver undulöser Auslöschung sind klare Indizien für eine Spröddeformation (z.B. Kataklyse) bei niedrigen Temperaturen und/ oder hohen Verformungsraten (siehe z.B. die Proben R-2574, *Abb. 12–21*, R-2760, *Abb. 12–22*, R-3438, *Abb. 12–27*, R-4060, *Abb. 12–32* und R-5100, *Abb. 12–43* im Anhang).

*Geologisch-tektonische Situation im Bedretto-Fensterstollen:*

OFTERDINGER (2001) untersuchte im Bedretto-Fensterstollen die Grundwasserzuflüsse im Rotondo-Granit. Anders als beim Gotthard-Straßentunnel wurden hier keine Zuflüsse von stark mineralisierten älteren Grundwasserkomponenten gefunden. Stattdessen konnte er über Tritium-Isotopendaten einen Zufluß von glazialen Schmelzwasser in die größeren Störungszonen im Tunnel nachweisen. Aus seinen Modellrechnungen ergeben sich dafür advective Migrationszeiten von nur 1–5 Jahren. Mittlere Verweilzeiten der Wässer im Gestein von 1–1,5 Jahren, die aus  $\delta^{18}\text{O}$  Daten abgeleitet wurden, stimmen damit gut überein. Die im Rotondo-Granit steil stehenden Störungen (Einfallen zwischen  $75^\circ$ – $86^\circ$ ) begünstigen den Zufluss von der Oberfläche. Der Rotondo-Granit zeigt verschiedene Grade von Zerklüftung und Störungsdeformation. Wie schon bei KELLER & SCHNEIDER (1982) erwähnt, zeigt sich im Tunnel die durch die Spätphase der alpidischen Gebirgsbildung extrem starke Spröddeformation im Niedrigtemperaturbereich. Sie beobachteten fast keine Rekristallisationsvorgänge im massiven Granit. Daher ist dieser stark geklüftet und zerrüttet, was auch im Korngefüge z.T. beobachtet werden kann (Mikrofrakturen, undulöse Auslöschung, Deformationslamellen (Qz)). Dennoch findet man auch Subkörner, was für eine leichte Erholung des Gefüges spricht (siehe polarisationsmikroskopische Bilder im *Anhang 12.1.2*, Detailvergrößerung der Proben R-1200 (*Abb. 12–13*) und R-1900 (*Abb. 12–17*)). Abseits von Störungszonen zeigt der Rotondo-Granit für die Permeabilität bzw. hydraulische Leitfähigkeit typische Werte für herzynische Granite der Zentralalpen (OFTERDINGER 2001).

LÜTZENKIRCHEN (2002) gibt eine gründliche Übersicht vom Bedretto-Fensterstollen und anderen auch in dieser Arbeit untersuchten Stollenprofilen und das sie umgebende Gebiet des Gotthardmassivs im Hinblick auf die vorhandenen Störungszonen. Generell streichen diese Störungszonen zwischen SW-NO und WSW am Gotthard-Pass, im östlichen Gebiet zwischen Unteralpreuss und Lukmanierpass W-O bis WNW-OSO.

Dies wird auf enge strukturelle und deformationsgeschichtliche Beziehungen zwischen spröden Störzonen und duktilen Scherzonen zurückgeführt. Auffällig dabei ist, dass die Orientierung der spröden derjenigen der duktilen Strukturen folgt. Bei durch die Hebung der Alpen bedingter anhaltender Deformation während der retrograden Metamorphose stellen duktile Scherzonen Schwächebereiche dar, die nachfolgende spröde Deformationsprozesse dort begünstigen. Der Übergang zwischen Bedingungen für duktile bzw spröde Deformation fand vermutlich während der fortschreitenden Deformation statt. Durch die Untersuchung von Mineralphasen in Störzongestein (Mineralparagenesen und deren Mikrot Texturen, u.a. der Zeolithe Laumontit- und Stilbit, der Korrosion von Feldspat und Quarz sowie von Biotitneubildungen) konnte auf eine Temperatur von ca. 300 °C oder etwas höher während des Übergangs von duktiler zu spröder Deformation geschlossen werden. Für die Spröddeformation ermittelte er Temperaturen von etwas über 190–200 °C, wobei die Hauptdeformationsphase beendet war, bevor die Formationstemperaturen unter 150 °C gefallen waren. Aus den Daten ergibt sich also eine mehrstufige retrograde Verformungsgeschichte von duktiler zur Sprödverformung bis zum Ende der Störungsbildungen. Die Hauptphase der Sprödverformung begann bei  $T < 280$  °C und endete vor etwa 14 Ma bei Temperaturen kaum über 200 °C, d.h. in ca. 7 km Tiefe (LÜTZENKIRCHEN 2011). Die in den Tunnelprofilen auftretenden Störzonen sind besonders in den kompetenten (granitischen) Gesteinen sehr durchlässig und können in dem eher schiefri gen Paragneis um Größenordnungen niedrigere Transmissivität zeigen.

Hydrochemische Untersuchungen der in die Tunnel einfließenden Wässer sowie deren  $T$ - und Isotopendaten zeigen komplexe Fließsysteme an, welche von dem topografischen Relief, der hydraulischen Anisotropie und von hochdurchlässigen Störzonen abhängig sind. So bewirkten die oben genannten Faktoren für einen mittleren Abschnitt des Gotthard-Straßentunnels eine geothermische Anomalie durch ascendente Wässer mit relativ hohem Lösungsinhalt, was auf eine Verweildauer im Gestein von mehr als 50 Jahren hinweist. Die beschriebene Anomalie ist im Wesentlichen die Folge eines advektiven Wärmetransports.

Die von OFTERDINGER (2001) und LÜTZENKIRCHEN (2002) sowie LÜTZENKIRCHEN et al.

(2011) beschriebenen Sachverhalte machen deutlich, dass in allen untersuchten Profilen nicht nur die Rekristallisation von Quarz die Defekte beeinflussen kann, sondern auch thermische und lösungsgebundene chemische Inhomogenitäten, die im Wesentlichen an Störzonen gebunden sind.

### *Geochemische Analysen von Gesteinen und Quarzproben des Bedretto-Stollens*

Da keine eigenen Gesamtgesteinsanalysen durchgeführt wurden, wird hier eine Zusammenstellung analytischer Ergebnisse aus LOIDA (1979) und LABHART (2005) verwendet (Tab. 8–1 im Anhang).

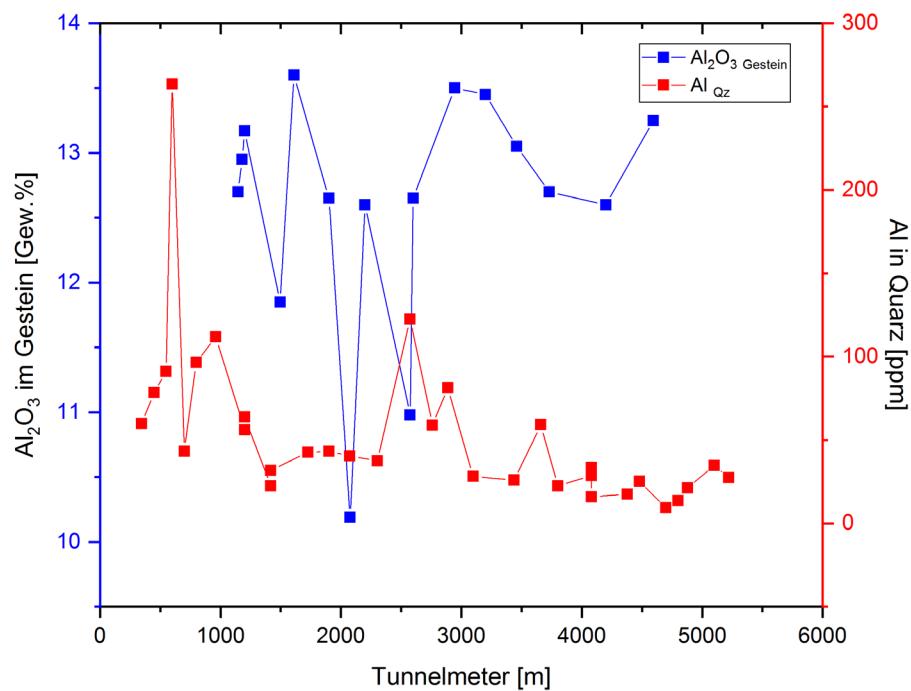


Abb. 8–21: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-und Al-Konzentration in Gestein bzw. Quarz des Bedretto-Fensterstollens.

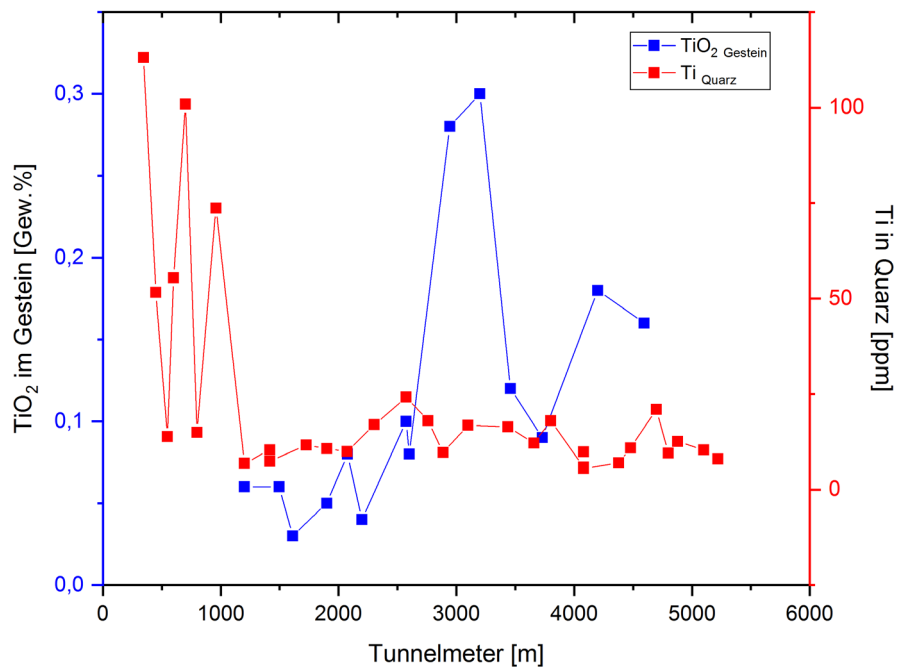


Abb. 8-22: TiO<sub>2</sub>- und Ti-Konzentration in Gestein bzw. Quarz des Bedretto-Fensterstollens.

Die Abb. 8-21 und 8-22 zeigen die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Konzentrationen aus Gesamtgesteinsanalysen von LOIDA (1979) und LABHART (2005) im Vergleich mit den Al- und Ti-Konzentrationen der INAA-Analyse der Gesteinsquarze. Die Trends der Al- und Ti-Konzentrationen im Quarz korrelieren nicht mit den Trends der Konzentrationen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. TiO<sub>2</sub> in den Gesteinen.

*Al- und Ti-Konzentrationen im Quarz:*

a) auf Gitterposition

Über die Sättigungsbestrahlung kann die Al-Substitution im Quarzgitter ermittelt werden, da anzunehmen ist, dass alle Al-Zentren aktiviert wurden. Der Wert wird in Spins/g (in Quarz) angegeben, aus welchen sich über die Beziehung

$$n = N_A/M_{Qz} \tag{8.0-1}$$

mit  $n$  = Anzahl der SiO<sub>2</sub>-Moleküle in 1 g Quarz,  $N_A$  = Avogadro-Zahl ( $6,02214076 \times 10^{23}$ ) und  $M_{Qz}$  = Molmasse SiO<sub>2</sub> die Konzentration des substituierten Al durch den Quotienten

$$\text{spins} \times \text{g}^{-1} / n \tag{8.0-2}$$

ermitteln lässt. Da beim Ti der Kurvenverlauf der Sättigungsbestrahlung komplizierter ist, weil frühe Sättigung eintritt und das Maximum nur mit einer großen Zahl an Bestrahlungsexperimenten im kritischen Kurvenbereich ermittelbar wäre, wurde dafür ein relativer Wert für eine Dosis von 1000 Gy ermittelt, da hier die Sättigung noch nicht erreicht ist. Weil kein kalibrierter Standard für Ti-Zentren vorlag, wird hier die relative Intensität angegeben.

Die *Tabelle 8.2* zeigt die ermittelten Werte für  $[\text{AlO}_4]^0$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren.

*Tab.8.2:* Konzentration von im Quarzgitter substituiertem Al und Ti

Probe	$[\text{AlO}_4]^0$	$\Delta [\text{AlO}_4]^0$	$[\text{AlO}_4]^0$	$\Delta [\text{AlO}_4]^0$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$
	spins/g		ppm		relative Intensität bei 1000Gy	
R-345	3,610E+17	4,927E+15	36,01	0,49	0,403	0,010
R-450	3,883E+17	8,262E+15	38,74	0,82	0,107	0,005
R-548	2,433E+17	3,418E+15	24,28	0,34	0,000	0,000
R-599	3,600E+17	5,957E+15	35,92	0,59	0,102	0,004
R-700	9,307E+16	2,485E+15	9,29	0,25	0,044	0,001
R-798	3,459E+17	9,320E+15	34,51	0,93	0,062	0,004
R-1200	5,517E+17	1,267E+16	55,04	1,26	0,152	0,004
R-1417	5,858E+17	2,290E+16	58,45	2,28	0,159	0,005
R-1725	9,709E+17	1,893E+16	96,86	1,89	0,316	0,008
R-1900	5,105E+17	1,804E+15	50,93	0,18	0,154	0,006
R-2074	1,063E+18	2,964E+16	106,01	2,96	0,318	0,006
R-2304	9,336E+17	1,049E+16	93,14	1,05	0,219	0,004
R-2574	6,114E+17	1,476E+16	60,99	1,47	0,233	0,010
R-2760	4,229E+17	3,486E+15	42,19	0,35	0,169	0,007
R-2887	2,963E+17	9,324E+15	29,56	0,93	0,087	0,004
R-3098	3,781E+17	1,551E+16	37,72	1,55	0,119	0,008
R-3438	3,283E+17	1,221E+16	32,75	1,22	0,099	0,002
R-3659	5,595E+17	1,743E+16	55,82	1,74	0,112	0,005
R-3800	2,755E+17	3,435E+15	27,48	0,34	0,087	0,010
R-4060	4,567E+17	1,077E+16	45,56	1,07	0,125	0,005
R-4379	3,437E+17	8,370E+15	34,29	0,84	0,057	0,006
R-4478	4,194E+17	6,091E+15	41,85	0,61	0,071	0,003
R-4698	5,149E+17	1,077E+16	51,37	1,07	0,061	0,003
R-4800	4,511E+17	1,554E+16	45,00	1,55	0,115	0,006
R-4878	3,333E+17	6,696E+15	33,26	0,67	0,068	0,003
R-5100	4,918E+17	9,324E+15	49,06	0,93	0,084	0,002
R-5220	2,312E+17	9,299E+15	23,07	0,93	0,063	0,002

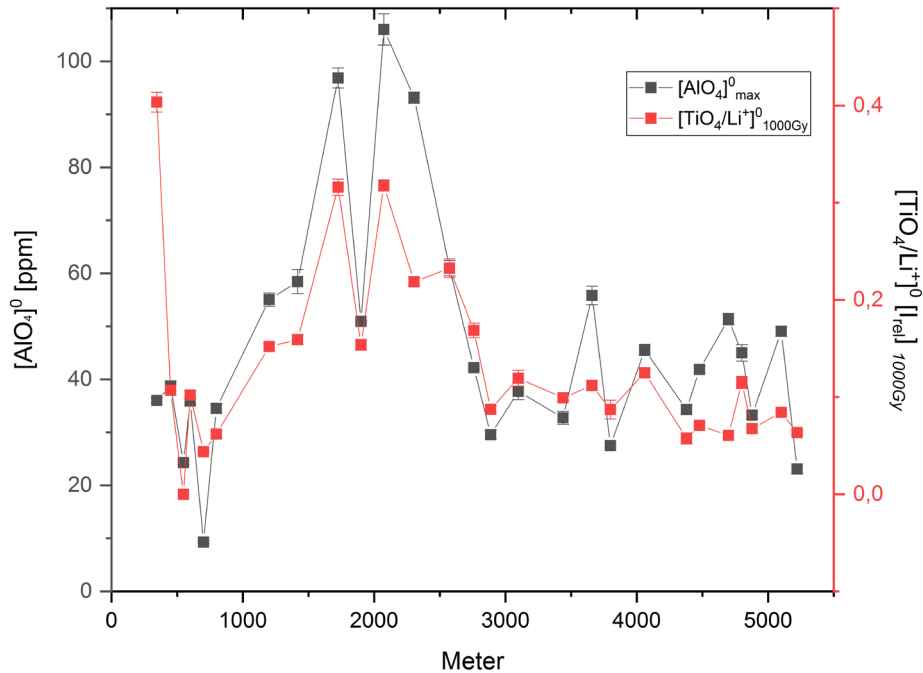


Abb. 8–23: Konzentration der substituierten Al- und Ti-Atome in Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens.

Abb. 8–23 zeigt die Konzentration der substituierten Al- und Ti-Atome bezogen auf die Probenposition im Tunnel.

Aus der Konzentration der auf SiO<sub>2</sub>-Gitterplatz substituierten Al-Atome kann nach einer Methode von DENNEN et al. (1970) auf die Bildungstemperatur von Quarz geschlossen werden (siehe Abb. 8–24). Ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten auch für den Einbau von Ti in natürlichem und synthetischem Quarz, der ebenfalls positiv mit  $T$  korreliert (WARK & WATSON 2006, MÜLLER et al. 2010, PRUDNIKOVA et al. 2017). Hohe Konzentrationen von [TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-Zentren sind z.B. typisch für magmatischen Quarz (GÖTZE & PLÖTZE, 1997; MÜLLER, 2000) bzw. für Quarz mit hoher Bildungstemperatur (RAKOV et al. 1991).

HUANG & AUDETAT (2012) erklären die steigende Ti-Konzentration bei höherer  $T$  mit einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit der Quarze, beschreiben jedoch keinen Einbaumechanismus. Es ist anzunehmen, dass bei schnellem Kristallwachstum eine größere Anzahl an Versetzungen gebildet wird, die als Fallen für die Spurenelemente dienen. Bei der Rekristallisation während der alpidischen Metamorphose können die Spurenelemente und damit auch die damit verbundenen Defektzentren durch das Wandern der Versetzungen im Kristall transportiert, umgelagert, die Spurenelemente zum Teil auch abhängig von Korngröße und

Kornoberfläche aus dem Kristall zur Oberfläche transportiert werden, wo sie gegebenenfalls durch interkristalline lösungsgebundene Transportprozesse abgeführt werden können. Dies führt zwangsläufig auch zur Zerstörung bzw. Veränderung der Defektzentren bzw. deren Konzentration. Je nach vorhandenen Begleitmineralen und den geochemischen Bedingungen können aber auch umgekehrte Prozesse zum Spurenelementeinbau führen und damit neue Präcursor-Zentren für strahleninduzierte Defekte generieren. Insgesamt ist eine Veränderung des ursprünglichen Zentreninventars zu erwarten. GÖTZE et al. 2017 beschreiben beispielsweise eine Aufreinigung von Quarz und eine Reduktion von Strukturdefekten durch eine komplexe retrograde Metamorphose in Gesteinen im südlichen Ural.

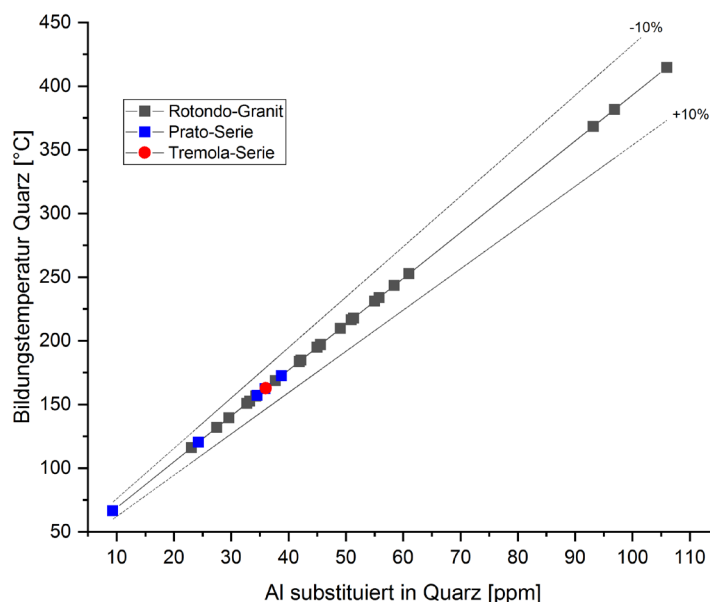


Abb 8-24: Abhängigkeit zur Bestimmung der Bildungstemperatur von Quarz aus dem substituierten Al-Gehalt [nach DENNEN & BLACKBURN 1970]

Aus den Verhältnissen in den Abb. 8-23 und 8-24 zeigt sich kein einheitliches Temperaturprofil bei der Quarzbildung bzw. Rekristallisation ab. Da der Einbau von Al und auch Ti im Quarzgitter unter Gleichgewichtsbedingungen temperaturabhängig ist, deutet die Streuung im Rotondo-Granit auf Vorgänge hin, die zum Teil vermutlich während der alpidischen Metamorphose stattgefunden haben und das Zentreninventar durch Rekristallisationsprozesse veränderten. Dabei zeigen die substituierten Al- und Ti-Konzentrationen im hier untersuchten Profil einen fast parallelen Verlauf, was auf ein ähnliches Verhalten beider Elemente bei der Quarzbildung bzw. Rekristallisation hinweist. Bei der ursprünglichen spätvariszischen Intrusion und nachfolgenden Abkühlung des Granits wäre eine einheitlichere Kon-

zentrationenverteilung mit geringerer Streuung zu erwarten. Außerdem wären die Bildungstemperaturen im ursprünglichen Granit deutlich höher, selbst bei gleichmäßigem Uplift und langsamer Abkühlung wäre eine geringere Streuung zu erwarten. Dies alles deutet auf den Einfluß der nachfolgenden Metamorphose hin, der selektiv gewesen sein muß. Die im Mittel etwas geringeren Werte für substituiertes Al in den Quarzen der Tremola- und Prato-Serie weisen auf den Einfluß mehrerer aufeinanderfolgender Rekristallisationsprozesse hin, die dazu führten, dass im Gitter eingebaute Spurenelemente wie Al und Ti aus dem Quarzgitter verdrängt wurden (MÜLLER et al. 2012, GÖTZE et al. 2017). Außerdem sind die Korngrößen dort wesentlich geringer, was einen diffusiven Stoffaustausch durch die im Verhältnis größere Oberfläche erleichtert. Das Korngrößen hier ein Rolle spielen können, zeigen auch die relativ hohen Konzentrationen von Al und Ti im Quarzgitter für die granitischen Quarzkörner der Proben R-1725, R-2074 sowie R-2304 (siehe *Abb. 12–15*, *Abb. 12–18* u. *12–19* sowie *Abb. 12–20* im Anhang), bei welchen es sich wahrscheinlich um kataklastisch zerbrochene Primärkörner handelt, die nur schwach rekristallisiert sind. Eine Ausnahme ist Probe R-345 der Tremola-Serie mit relativ kleinen Korngrößen und rekristallisierten, z.T. längsgestreckten Quarzkörnern (*Abb. 12–1* und *12–2* im Anhang).

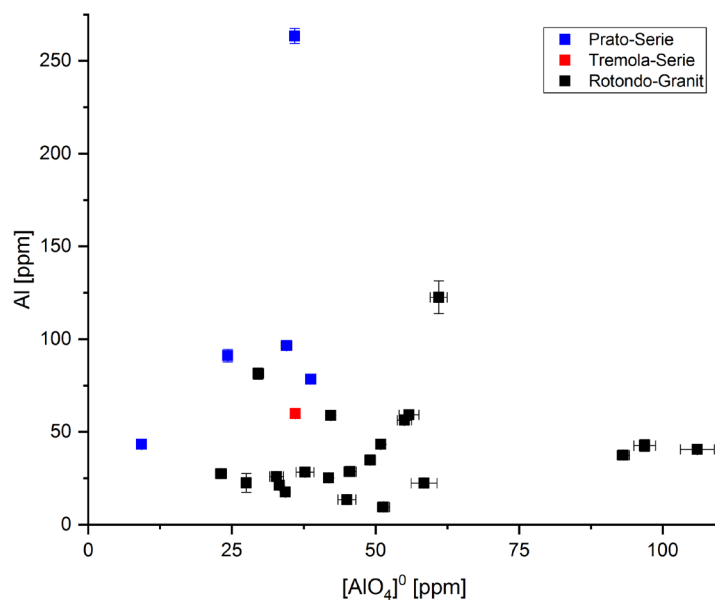


Abb. 8–25: Substituiertes Al ( $[AlO_4]^0$ ) im Verhältnis zur Al-Konzentration aus INAA-Analysen.



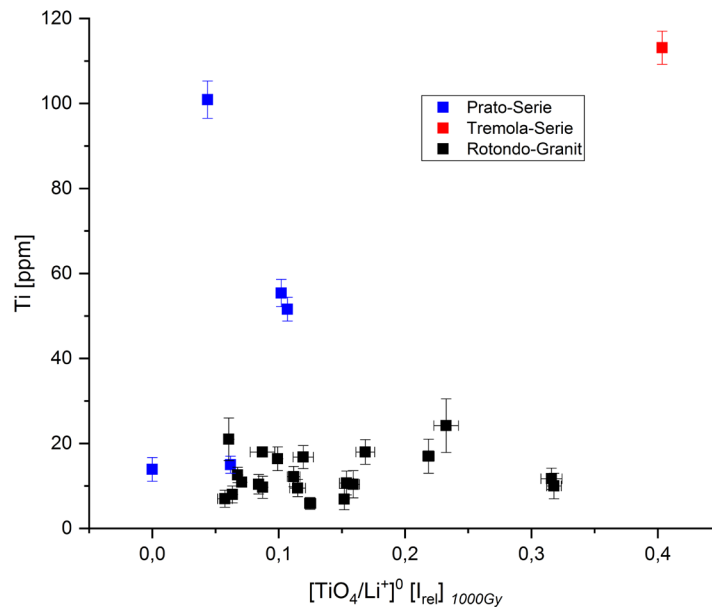


Abb. 8-26: Substituiertes Ti ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ) im Verhältnis zur Ti-Konzentration aus INAA-Analysen.

Die durch EPR ermittelten Konzentrationen von Al- und Ti-Zentren (für Ti relativer Wert bei 1000 Gy künstlicher Bestrahlung) in Relation zu den zugehörigen INAA-Analysedaten werden in den Abb. 8-25 und 8-26 dargestellt. Für Al liegen die Werte etwa in der gleichen Größenordnung, wobei zu beachten ist, dass durch die am HMI verwendete Meßmethode eine systematische Unterbestimmung der Al-Werte um etwa einen Faktor 3 für die Proben des Bedretto-Fensters vorlag. Eine Korrelation der mittels EPR und INAA ermittelten Konzentrationen ergibt für beide Elemente keine deutliche Abhängigkeit. Für Al zeigen insbesondere die Werte für die Proben aus der Prato-Serie bei großer Streuung im Trend höhere Al-Konzentrationen der INAA-Analysen verglichen mit dem Wert für substituiertes Al. Für die Ti-Konzentrationen ist eine ähnliche Verteilung erkennbar, wobei insbesondere die Probe R-345 eine hohe Ti-Konzentration für die EPR und INAA-Analyse aufweist. Al und Ti in Quarz können nebst Gitterplatzbesetzung auch in Einschlüssen und kleinen Oxidclustern vorliegen (Ti- z.B. als Rutilnadelchen). Daher zeigen die hier vorhandenen Abhängigkeiten, dass solche nicht paramagnetischen Al- und Ti-Phasen zusätzlich in den Quarzproben vorhanden sind. Der im Vergleich zum Rotondo-Granit erhöhte Gehalt an Ti in einigen Quarzproben der altkristallinen Serien (Tremola und Prato) könnte bei der retrograden Metamorphose aus den Biotiten bei der Chloritisierung freigesetzt worden und in die relativ feinkörnigen Quarzkristalle eindiffundiert sein.

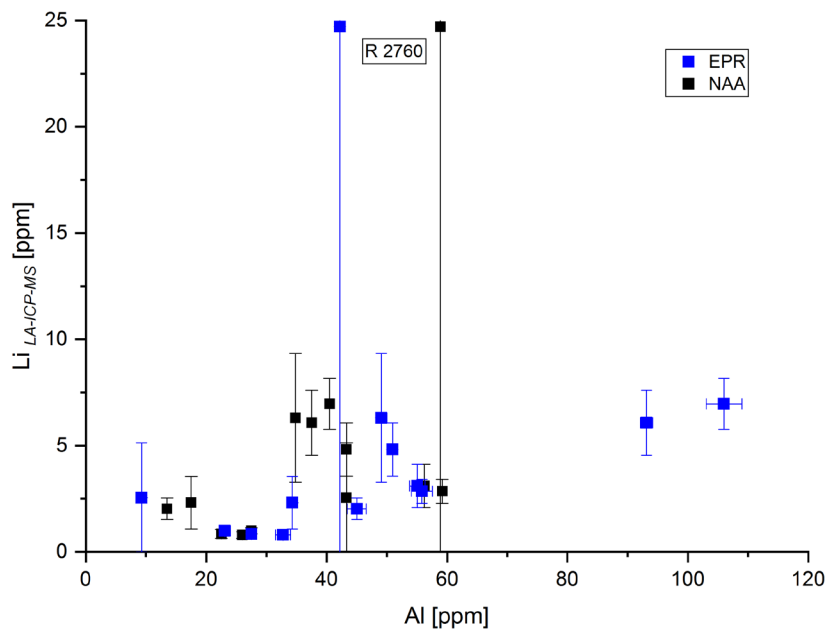


Abb. 8-27: Substituiertes Al ( $[\text{AlO}_4]^-$ ) und Al aus INAA-Analysen im Verhältnis zur Li-Konzentration aus LA-ICP-MS-Messungen.

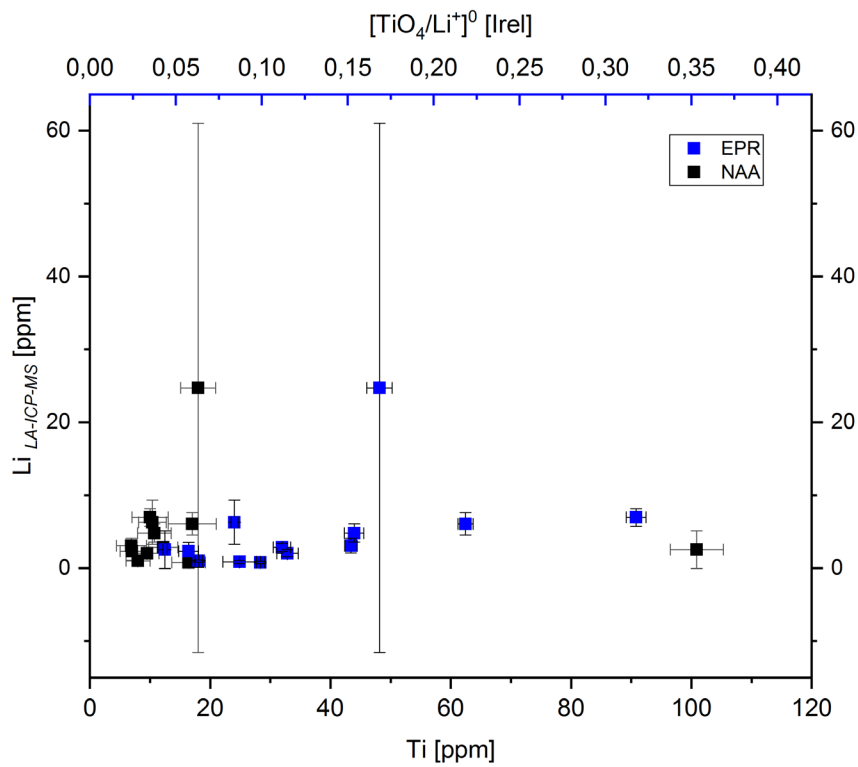


Abb. 8-28: Substituiertes Ti ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ) und Ti aus INAA-Analysen im Verhältnis zur Li-Konzentration aus LA-ICP-MS-Messungen.

Weder die mit EPR bestimmten Al bzw. Ti-Konzentrationen auf Si-Gitterplatz, noch die Al- bzw. Ti-Konzentrationen aus der INAA korrelieren mit den Messwerten der Li-Konzentration aus LA-ICP-MS-Analysen (*Abb. 8-27* und *8-28*), was eigentlich zu erwarten gewesen wäre, da u.a. Li<sup>+</sup>-Ionen als Ladungskompensatoren für Ti und Al im Quarzgitter eingebaut werden. Vermutlich diffundieren auch Li<sup>+</sup>-Ionen, die in den Strukturkanälen des Quarzgitters lokalisiert sind (*Abb. 4.3-1*), aufgrund ihrer größeren Beweglichkeit während Rekristallisationsvorgängen bevorzugt aus dem Gitter und reichern sich in anderen Mineralphasen, z.B. den Glimmern an bzw. das Li ist z.T. unabhängig von der Ti- bzw. Al-Konzentration anderweitig im Quarz eingebaut.

Die Analysenergebnisse der INAA und LA-ICP-MS wurden gegen die Probenpositionen geplottet, die Seltenen Erden (SEE) in chondritnormierter Darstellung (*Normierungsdaten aus W.V. Boynton (1984) In: Rare Earth Element Geochemistry, P. Henderson(Editor), Elsevier, Amsterdam, S. 63-114*). Dabei wurden zur Verbesserung der Vergleichsübersicht auch die Werte verwendet, die außerhalb der statistisch definierten Bestimmungsgrenze bzw. Kalibrierungsgenauigkeit liegen, da sie trotzdem als Schätzwerte den allgemeinen Trend abbilden können (in den Konzentrationstabellen im Anhang, *Tab. 7.7-1*, sind diese Werte gekennzeichnet). Zum Vergleich der Konzentrationsverhältnisse wurden in den Plots die Elemente zusammengefasst, die in einem relativ ähnlichen Größenordnungsbereich lagen. Die Analysen aus dem Tunnelprofil des Furka-Oberalp-Bahntunnels wurden separiert in zwei Bereiche, die jeweils von den nördlich liegenden Tunnelportalen Realp und Oberwald bis zum Kreuzungspunkt Bedretto verlaufen, um vergleichbare N-S-Tunnelorientierungen darzustellen (siehe Anhang *Abb. 7.7-1* bis *7.7-4* für den Bedretto-Fensterstollen, *Abb. 7.7-5* für den Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen), *Abb. 7.7-6* und *7.7-7* für den Furka-Basistunnel).

Im Bedretto-Fensterstollen zeigt sich als Trend bei den meisten Elementen ein leichter Anstieg der Konzentration im Quarz von Nord nach Süd bei relativ starker Streuung. Für die anderen Tunnelprofile können keine signifikanten Trends der Elementkonzentrationen erkannt werden.

### *Zur thermischen Geschichte der untersuchten Gesteinskörper:*

Man kann davon ausgehen, dass die großräumige Temperaturverteilung in kristallinen Gesteinskörpern von mittelmäßiger Durchlässigkeit hauptsächlich vom Transport durch Wärmeleitung abhängt und damit hauptsächlich von der Oberflächenmorphologie (KOHL et al. 2000). Advektiver (lösungsvermittelter) Wärmetransport muss in eher durchlässigen Umgebungen berücksichtigt werden (RYBACH & BUSSLINGER, 1999). Da im hier betrachteten Gebiet hochpermeable Strukturen, z.B. Störungszonen im Kristallingestein vorhanden sind (siehe auch USTASZEWSKI 2007), spielt advektiver Wärmetransport eine ganz erhebliche Rolle (LOPEZ & SMITH, 1995, 1996), wie von OFTERDINGER (2001), PASTORELLI et al. (2001) und LÜTZENKIRCHEN (2002) in den Tunnelprofilen auch gezeigt werden konnte. Advektive Wässer, die auch über vernetzte Störungszonen transportiert werden können, tragen zu weiteren schwer abzuschätzenden Einflüssen auf die Wärmeverteilung im Gesteinskörper bei.

GLOTZBACH et al. (2010) verwendeten Apatit- und Zirkon-Spaltspuren sowie Apatit (U-Th)/He-Daten aus Gesteinsproben um den St.Gotthard-Pass, um die thermische Geschichte sowie Hebungsprozesse des zentralen Aar- und Gotthard-Massivs zu ermitteln. Aus diesen Daten und einem paläogeothermischen Gradienten von 25 °C/km folgern LÜTZENKIRCHEN et al. (2011), dass die Gesteine auf Tunnelhöhe ( $\approx 1500$  m.ü.M.) die 200 °C-Isotherme vor  $14 \times 10^6$  Jahren und die 120 °C-Isotherme bei ca.  $8 \times 10^6$  Jahren durchschritten haben. Bei ca. 200 °C hörte auch die Störungsaktivität auf, was mittels der von LÜTZENKIRCHEN et al. (2011) ermittelten Mineralparagenesen in den Störungszonen angenommen werden kann. Nach GLOTZBACH et al. (2010) ist die Hebung und Abtragung in dieser Zeit relativ gleichmäßig erfolgt. Interessant ist eine von ihnen angenommene hydrothermale Aktivität im Gebiet entlang bestimmter Störungszonen, die vermutlich bis vor  $6 \times 10^6$  Jahren andauerte, was sie aus lokalen Anomalien in Apatit-Spaltspurenaltern ableiten können.

Das solche hydrothermale Aktivität bis heute anhält und wahrscheinlich auch in der Vergangenheit für recht inhomogene Wärmeverteilungen in Gesteinskörpern führen konnte, wurde auch von LÜTZENKIRCHEN (2002) demonstriert, welcher ein hydrochemisch-geothermisches Thermometer benutzte, um die Gleichgewichtstemperaturen tief zirkulierender Wässer abzuschätzen. Die Methode beruht darauf, dass die Konzentration einer kritischen mobilen Lösungskomponente (hier gelöstes SiO<sub>2</sub>) im Gleichgewicht ist mit bestimmten

Mineralphasen, z.B.  $\text{SiO}_2$  oder Chalcidon bei höheren Temperaturen (TRUESDELL & FOURNIER 1977, HELGESON et al. 1978, WALTHER & HELGESON 1977). Wegen der langsamen Ausfällung von Quarz und Chalcidon bei Temperaturen  $< 150\text{ }^\circ\text{C}$  kann man aus der im Wasser gelösten  $\text{SiO}_2$ -Konzentration die Maximaltemperaturen ableiten, denen die zirkulierenden Wässer für eine gewisse Zeit auf ihrem Weg durch das Gestein vor ihrem Aufstieg und nachfolgender Abkühlung ausgesetzt waren.

Mittels des Chalcidon-Thermometers (HELGESON et al. 1978) ermittelte LÜTZENKIRCHEN (2002) im Sicherheitsstollen des Gotthard-Straßentunnels für einen Messpunkt eine Maximaltemperatur von  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Ausgehend von einem geothermischen Gradienten von  $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  deutet dies auf die Herkunft von solchen Wässern aus  $\approx 2000\text{ m}$  unterhalb des Tunnelniveaus hin, d.h. aus Tiefen von ca.  $1000\text{ m.u.M.}$

Die strahleninduzierte Zentrenkonzentration von paramagnetischen Al- und Ti-Defekten in Quarz wird meistens zu Datierungszwecken verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Alter wurden nach *Gleichung (2.1)* berechnet und stellen prinzipiell Abkühlalter dar, die nach Unterschreiten einer bestimmten Schwellentemperatur  $T_s$  – die vermutlich im Bereich von ca.  $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$  (abhängig von lokaler Radioaktivität und Wärmeproduktion des Granits) liegt – erreicht wurden. Diese Temperaturen sollten im Tunnelniveau laut GLOTZBACH et al. (2010) bei einer relativ konstanten Hebungsrate von  $0,5\text{ mm/a}$  während der letzten  $14 \times 10^6$  Jahre und einem geothermischen Gradienten von  $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  vor ca.  $4 \times 10^6$  Jahren ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) bzw. ca.  $2,4 \times 10^6$  Jahren ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) erreicht worden sein. Die aktuellen Hebungsraten im Gebiet sind durch verstärkte Erosion und isostatischen Ausgleich bei ca.  $1\text{ mm/a}$  doppelt so hoch (GLOTZBACH et al. 2010 und enthaltene Referenzen).

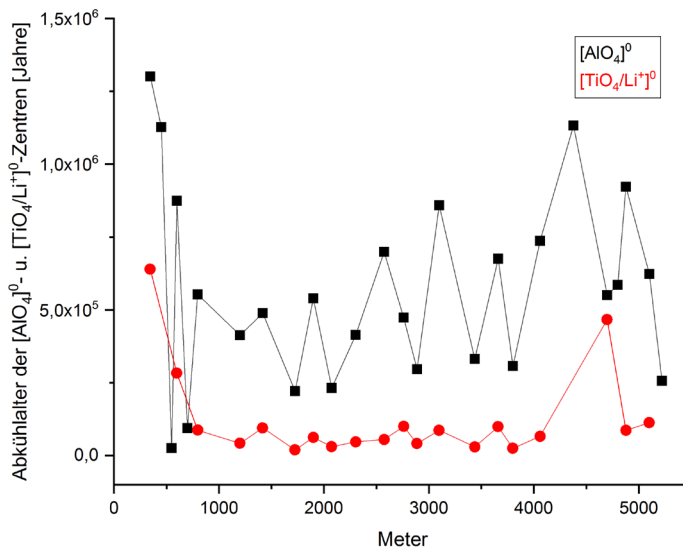


Abb. 8–29: Abkühlalter der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Defektzentren im Abstand vom Tunnelportal Ronco.

Abb. 8–29 zeigt die berechneten Alter der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Defektzentren im Bedretto-Tunnelprofil im Bezug auf die Probenposition im Abstand vom Tunnelportal Ronco. Die Messfehler liegen bei etwa 5 %.

Die unterschiedlichen Alter in Abb. 8–29 machen deutlich, dass es trotz relativ einheitlicher Hebung im Bereich der Tunnelprofile (GLOTZBACH 2010) und damit eigentlich anzunehmendem relativ gleichmäßigem Abkühlungsverhalten im Rotondo-Granit zu sehr variabler Dosis- bzw. Zentrenakkumulation gekommen ist, was auf eher lokale Prozesse im Bereich der Probenorte hinweist. Dies trifft sowohl für die Al-Zentren als auch für die Ti-Zentren zu, die relativen Unterschiede jeweils für Al- und Ti-Alter liegen ebenfalls in der gleichen Größenordnung, wobei Ti-Zentren generell ein viel geringeres Alter anzeigen, wahrscheinlich bedingt durch eine Sättigung der Zentren (siehe Abb. 7.6–2) sowie damit verbundener deutlich niedrigerer thermischer Stabilität gegenüber Al-Zentren in diesen Quarzproben. Die thermische Instabilität der Ti-Zentren zeigt sich in den Temperexperimenten, wo schon bei relativ geringen  $T$  die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Defekte nach kurzer Zeit ausgelöscht werden.

### 8.1 Ursachen der metastabilen paramagnetischen Defektzentren

Die heute beobachtete Intensität  $I$  eines paramagnetischen Zentrums hängt im Prinzip von fünf Größen ab, die unter (a), (b), (c), (d) und (e) beschrieben werden.

- (a) *Konzentration und Typ der strukturellen Defekte in Quarz, die paramagnetische Zentren verursachen (Präcursorzentren, z.B. Si ersetzt von Al oder Ti, Kap. 4.4).*

Es handelt sich somit um die Konzentration von Al bzw. Ti auf der Tetraederposition, sowie H oder Li in den Strukturkanälen.

- (b) *Die Empfindlichkeit des Zentrums auf die einwirkende  $\gamma$ -Dosis ( $\Delta I$ /Dosis).*

Diese läßt sich experimentell für das entsprechende Element im Gitter näherungsweise als akkumulierte Zentrenintensität (Dosis) pro 1000 Gy künstlicher Bestrahlungsdosis darstellen (siehe dazu *Abb. 8-7* und *Abb. 8-8*), sofern dies unterhalb der Zentrensättigung liegt. Chemische Elementkonzentrationen wurden mittels INAA und LA-ICP-MS ermittelt. Die Abhängigkeit der auf Gitterposition in Quarz gemessenen Al- bzw. Ti-Konzentration von der „chemischen“ wird in den *Abb. 8-25* und *8-26* dargestellt. Für Al und Ti werden diese Werte durch künstliche  $\gamma$ -Bestrahlung ermittelt, bei Al wird der Sättigungswert (Maximum der Bestrahlung) verwendet, bei Ti ein relativer Wert knapp unterhalb des Übergangs zur Sättigung (1000 Gy), da das exakte Maximum aufgrund der begrenzten Anzahl an Messpunkten und dem zum Al unterschiedlichen Sättigungsverhalten hier nicht ermittelt werden konnte.

- (c)  *$\gamma$ -Strahlung (Kap. 6.4) bzw. Dosisleistung (Kap. 7.4) aus Gestein und Quarz.*

- (d) *Verlauf der Temperatur  $T$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  im Gestein.*

Hier kommen in erster Linie drei Überlegungen in Betracht:

1. Zeit  $t$ , seit der die Schwellentemperatur  $T_S$  unterschritten wurde (sofern man hier von dem vereinfachten Modell einer definierten  $T_S$  ausgehen kann). Mit  $T_S$  ist  $T$  gemeint, oberhalb welcher die paramagnetischen Zentren gelöscht sind.  $T_S$  erscheint in den *Abb. 8-1* als ausgesprochen scharf. In den Tiefenprofilen der KTB und des Eldzhurtinskiy-Granits ist  $T_S$ , weil kurz nach der Probenentnahme in der Tiefe gemessen, auch als „*in situ*“  $T_S$  bezeichnet worden.
2. Dämpfungsfaktor (sogenanntes „Fading“) der gemessenen Zentrenintensität  $I$ , der von der Temperatur abhängt ( $I = 0$  für  $T > T_S$ ).
3. Zerstörung der Zentren durch Temperatureinwirkung. SHIMOKAWA & IMAI (1987) ermittelten aus Temperexperimenten, dass schon eine Temperatureinwirkung von etwas über 100 °C ausreichen würde, die Lebensdauer des Al-Zentrums auf weniger als ein Jahr zu reduzieren. Hydrothermale Wässer oder anders geartete, auch nur

kurzzeitige Temperatureinwirkungen könnten also das Al-Zentreninventar sehr stark beeinflussen, wenn nicht sogar komplett zerstören.

e) *Lebensdauer der Defekte.* Für das Al-Zentrum im Quarz bei 20 °C geben SMOLYANKIY & MASAYTIS (1979) eine mittlere Lebensdauer von über 10 Millionen Jahren an, SHIMOKAWA & IMAI (1987) ermittelten für Proben aus termisch veränderten vulkanischen Tuffen Werte von  $2,4 \times 10^6$  Jahren. Auch höhere Lebensdauern werden in der Literatur angegeben, immer abhängig vom verwendeten kinetischen Modell (ermittelte Reaktionsordnung) und den damit verbundenen Problemen bzw. Einschränkungen (siehe *Kap. 7.10*).

a) und c) sind im Wesentlichen durch die geochemischen Verhältnisse bedingte Parameter, wobei c) mit gewissen Einschränkungen (z.B. Lösungstransport radioaktiver Elemente) über geologische Zeiten als relativ unveränderlich angenommen werden darf. b) ist durch Bestrahlungsexperimente experimentell zu bestimmen, wobei die Annahme gemacht werden muss, dass das natürliche System (Quarz mit einer gegebenen Defektzentrenkonzentration) deutlich unterhalb der Bestrahlungssättigung liegt (Steigung der Bestrahlungsfunktion unterhalb der Sättigung). Für c) sind Modellannahmen notwendig (siehe Berechnung der Dosisleistung, *Kap. 7.4*). Für e) müssen isotherme Temperexperimente durchgeführt und kinetische Modelle angewandt werden. Die hier beschriebenen Abhängigkeiten stehen auch miteinander in Beziehung.

Aus den oben genannten Hauptfaktoren für die Zentrenakkumulation bzw. –zerstörung ergeben sich folgende mögliche Ursachen für die beobachteten komplexen Verhältnisse:

1) *Tektonische Beeinflussung.* Im festen Gestein wirken während tektonischer Prozesse große Scherkräfte. Diese können zur Auslöschung von paramagnetischen Defekten führen. MIKI & IKEYA (1982) wiesen eine partielle Auslöschung von solchen Defekten durch hydrostatischen Druck (100 – 200 MPa) nach. SATO et al. (1985) stellten ebenfalls Zentrenauslöschung durch Druck in Störungszonen fest. BUHAY (1987) und BUHAY et al. (1988) zeigten auch, dass die Druckempfindlichkeit von Al- und Ti-Zentren korngrößenabhängig ist. YANG et al. (2019) zeigten durch Scherexperimente im Labor die Auslöschung von verschiedenen (OSL/TL/EPR) Defekten durch Reibungswärme bei seismischen Gleitgeschwindigkeiten, wobei hierzu für die Zerstörung der meisten Defek-



te recht hohe Geschwindigkeiten (2 m/s) erforderlich waren, für Al jedoch führten schon geringere Werte (2 mm/s) zur Auslöschung. Vermutlich sind hierbei auch Rekristallisationsprozesse im Spiel, da Bindungen im Scherspannungsfeld z.T. aufgebrochen werden müssen. Außerdem liefern die in Spannungs- und Dehnungszonen auftretenden mechanischen Spannungen ein energetisches Potential z.B. für die Diffusion in der Gesteinsmatrix. Quarz rekristallisiert lokal (kleinräumig) im Scherspannungsfeld. Bekannt sind auch komplette Amorphisierungsprozesse durch Reibungswärme und Scherkräfte (Pseudotachylite). Al- und Ti-Zentren wurden sogar durch Reibung bei fluviatilen Transport ohne Einwirkung von Licht komplett ausgelöscht (LIU & GRÜN 2011).

Weiterhin können auf Scherbahnen mit eventuell dort auftretenden hohen Temperaturen und auch damit verbundenen permeablen Zonen hydrothermale Lösungen zirkulieren, welche sowohl die Temperaturverteilung im Gesteinskörper beeinflussen, also Temperaturgradienten erzeugen sowie die Gesteinschemie durch Lösungs- und Diffusionsprozesse verändern. Insbesondere in Zonen mit größeren Scherspannungen finden druckinduzierte Rekristallisationen statt. Ist sowohl Druck als auch genug interkristallines Wasser vorhanden, werden Rekristallisationsprozesse deutlich erleichtert. Differentielle Hebungsraten spielen eher keine große Rolle, da große Versätze zwischen den durch Scherbahnen getrennten Gesteinspaketen (im Sinne von mehreren hundert Metern) hier nicht beobachtet wurden.

Im Rotondo-Granit des Bedretto-Fensterstollens findet sich ebenfalls der Einfluss der Scherkräfte, allerdings eher in Form von zahlreichen Störungszonen, steilstehende subvertikale Klüftung entlang der Hauptscherbewegung des Gotthard-Massivs.

2) *Quarzkristallisation und örtliche Selektivität der Metamorphose*, z.B. durch interkristalline Lösungen und Rekristallisationen während der Metamorphose, die das Quarz-Zentreninventar im Kristall verändert. Die Al- bzw. Ti-Konzentration auf dem Gitterplatz kann ortsselektiv verändert werden, was zu unterschiedlichen Dosisabsorptionsverhalten am Probenort nach der Metamorphose, also nach ausreichender Abkühlung unter die Schwellentemperatur  $T_S$  führt.

Insbesondere in den Gesteinen, die älter als die spätherzynischen Granite sind (Cavannaserie, Nördliche Paragneise, Tremolaserie), existiert neben dem alpidisch neu kristallisierten ein voralpidisch reliktscher, als Folge früherer Metamorphosen zum Teil mehr-

fach teilweise oder vollständig rekristallisierter Quarz (*Kap. 5.2.2.4.1, 5.2.3.1.1, 5.2.4.1, 5.3*). Die Anteile von „neuem“ und „altem“ Quarz können im selben Gesteinstyp über kleine Distanz deutlich variieren („selektive Metamorphose“). Hier stellt sich die Frage, in welchem Ausmaß sich die Defektstrukturen während einer teilweisen oder vollständigen Umkristallisation jenen des neu kristallisierten Quarzes angepasst haben. Die heutige lokale Streuung der Zentren ist wahrscheinlich aus diesem Grund in diesen Gesteinen erheblich höher als z.B. in den spätherzynischen Graniten. Generell ist die Interpretation der Daten aus den Profilen des Gotthard-Straßentunnels sowie des Furka-Oberalp-Tunnels schwieriger, da hier stark wechselnde Lithologien vorliegen mit ganz unterschiedlicher Vorgeschichte, die sich vermutlich im Quarz abbildet. Die altkristallinen Gesteine sind meist intensiv verschiefert, und auch mehrfach rekristallisiert. Darauf lassen die starken Streuungen bei den Defektzentren (*Abb. 8–11 bis Abb. 8–14*) schließen.

- 3) *Transport radioaktiver Elemente.* Hier spielt U die größte Rolle, da es geochemisch mobiler ist und durch Verwitterung als Uranyl-Komplex in Wasser gelöst, in Störungszonen gut transportiert werden kann (siehe hohe U-Gehalte in Stollenwässern des Bedretto-Fensterstollens). Radon hingegen reagiert chemisch mit seiner Umgebung nicht und hat die Tendenz, nach seiner Bildung den Entstehungsort zu verlassen. Das ist nur möglich, wenn Radon in unmittelbarer Nähe einer Mineral- oder Kornoberfläche gebildet wird. Radon ist in Wasser gut löslich, kann aber nur bei hohen Fließgeschwindigkeiten über größere Strecken transportiert werden ( $T_{1/2} = 3,8$  d). Der Radontransport wird dort höher sein, wo eine höhere Porosität vorliegt, andererseits ist in diesen permeablen Bereichen auch eine Einwirkung zufließender radioaktiver Lösungen möglich, d.h. der Radonverlust kann auch z.Teil wieder kompensiert werden. Eine Quantifizierung solcher Prozesse ist praktisch nicht möglich, da die relevanten Gesteinsparameter stark variieren und sehr komplex sind. In den Quarzproben treten praktisch keine natürlich gebildeten OHC und E'-Zentren auf. Da diese vorwiegend durch  $\alpha$ -Strahlung, z.B. durch Radon verursacht werden, scheint die Beeinflussung durch  $\alpha$ -Strahlung nur gering zu sein. Lediglich in 3 Proben (Menz, MenzIII, E1699/II) liegen solche Zentren vor. Das zum Vergleich gemessene Material aus Menzenschwand (Menz und MenzIII) stammt aus einer Uranlagerstätte, wo ein erhöhter  $\alpha$ -Strahlungsanteil vorhanden ist.

- 4) *Descendente/ ascendente Wässer* (siehe Punkt 3 sowie Punkt 5). Hier spielen im Wesentlichen der Wärmetransport und untergeordnet der Transport von radioaktiven Elementen eine Rolle. Hydrothermale Lösungen, die ja auch, wie vorher schon erwähnt und auch unter Punkt 5 ausgeführt, in den Tunnelprofilen bis heute auftreten, können die Konzentration der Defektzentren durch Ausheizen reduzieren.
- 5) *Die Temperatur bzw. Verweildauer der Probe bei einer bestimmten T* spielt eine relevante Rolle. Die Zentrenkonzentration ist abhängig von der *in-situ*-Temperatur, da die strahlungsinduzierten Zentren durch die Abkühlungsrate, z.B. durch Hebung, wie bei der KTB, beeinflusst werden. Zu berücksichtigen sind nicht nur die aktuellen Hebungsraten, sondern auch ein sich verändernder Wärmefluss durch einfache Abkühlung der Gesteinskörper. Dies macht sich insbesondere bei jüngeren Intrusivkörpern deutlicher bemerkbar. Dieser Abkühlungsanteil ist in den verschiedenen untersuchten Profilen KTB, Eldzhurtinskiy und in den Schweizer Tunnelprofilen als deutlich unterschiedlich anzunehmen.

Die Topographie, also die meist unregelmäßige Oberfläche der untersuchten Gebiete könnte ebenfalls eine Rolle spielen, z.B. bei der Abkühlung der Gebirgskörper und dadurch bedingter differentieller Temperaturunterschiede in den Gesteinsprofilen. Hier spielen komplexe Gradienten bezüglich Wärme-, Wasser- und Stofftransport eine Rolle, sowie eine Einflussnahme durch eventuell auch gravitativ induzierte Störungstektonik. Schwierig ist allerdings die Abschätzung des Ausmaßes der Beeinflussung durch die Temperatur, zumal auch die Paläooberfläche im Laufe der letzten Jahrmillionen eine permanente Veränderung erfahren hat. Die gegenwärtige Oberfläche ist erst durch die letzten großen Vereisungsphasen herausgearbeitet worden und daher eine sehr junge Struktur. Nahe größeren Klüften kommt es sicherlich auch zu deutlichen Wärmeanomalien, je nachdem, ob man es mit deszendenden oder aszendenden Wässern zu tun hat, werden diese Lösungen Wärme zu- oder abführen. Die Modellierung solcher Lösungsmigration und der daraus hervorgehenden Gesteinstemperatur ist schwierig, da es viele unbekannte Größen gibt, z.B. die variierende Permeabilität in dichterem Gestein, in Klüften und lateralsekretionär beeinflussten Bereichen.

Wie in *Abb. 8-1* demonstriert, besteht für die paramagnetischen  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^{0-}$ -Zentren eine Schwellentemperatur  $T_S$ , oberhalb derer entsprechend der

Wechselwirkung zwischen  $T$  und der natürlichen Radioaktivität (*Kap. 6.5*) am Ort der Defekte im Kristall keine paramagnetischen Zentren bestehen können (PETROV et al. 1990b, AGEL et al. 1991, AGEL 1992, IKEYA 1993, SCHERER et al. 1994). Bei  $T$  unterhalb  $T_s$  können jedoch paramagnetische Zentren in Quarz akkumulieren, wie in den *Kapiteln 7.3 und 7.4* dargelegt. Präzise Informationen über den Verlauf von  $T(t)$  z.B. ab Beginn der herzynischen Metamorphose sind noch kaum bekannt. Immerhin betrug der Höchstwert von  $T$  während der alpidischen Metamorphose in den südlichsten Teilen des Gotthardmassivs  $\sim 500$  °C (*Tremola-Serie, Kap. 5*). In den Formationen nördlich oder nordwestlich der Tremola-Serie, also im Furka-Basistunnel, Bedretto-Fensterstollen, sowie im mittleren und nördlichen Teil des Gotthard-Straßentunnels lag  $T$  während der alpidischen Metamorphose stets deutlich tiefer, jedoch hoch genug, dass keine strahleninduzierten paramagnetischen Zentren in Quarz die alpidische Metamorphose in den Tunnelprofilen überleben konnten. Diese können somit frühestens ab Zeitpunkten irgendwann während der abklingenden alpidischen Metamorphose im Quarz akkumuliert worden sein. Nicht bekannt ist, ob die Akkumulation in einem gleichförmig kontinuierlichen Prozess erfolgte, oder ob während gewisser Perioden allgemein oder zu gewissen Zeiten an gewissen Orten ein kurzzeitiger Anstieg von  $T$  die Zentren vollständig oder teilweise wieder zerstörte.

### *Temperexperimente zur Kinetik*

Die Untersuchungen der Ausheizkinetik der Defekte durch verschiedene Autoren über die letzten 3 Jahrzehnte führen zu unterschiedlichen Ansätzen. BERTEL & MÄRK (1983) konnten zeigen, dass Frenkel-Defekte bei hohen Temperaturen durch bimolekulare Rekombination zerstört wurden, während sie bei tiefen Temperaturen allmählich in Schottky-Defekte überführt wurden, die wiederum durch einen kurzlebigen Diffusionsmechanismus zerstört wurden. MOISEEV (1985) und RAKOV (1997) schlagen eine diffusionskinetische Abhängigkeit vor. Auch numerische Simulationen wurden verwendet, um das thermische Zerstörungsverhalten von Quarz zu beschreiben und Modelle entwickelt, die auf kinetischem Verhalten erster Ordnung bis allgemeiner Ordnung beruhen (WHITEHEAD et al. 2009, LI & LI 2012, GURALNIK et al. 2015). HERMANN & KING (2018) zeigten in einem vielversprechenden Ansatz für OSL (welche zentrenkinetisch der EPR ähnelt) eine detaillierte mathematische Betrachtung unter Verwendung einer allgemeinen Reaktionsordnung (Reaktionsord-

nung  $> 1$ ) und kombinieren diese mit dem „Fading“, also dem nicht-thermischen Abbau von Defekten, die über einen Tunnelprozess im Grundzustand rekombinieren (WINTLE 1973, SMEDLEY 2018). Aus dem daraus erzeugten Differentialgleichungssystem ermittelten sie mittels statistischen Berechnungen  $T$ - $t$ -Pfade für das betrachtete Gestein. Ähnliche Arbeiten zur Thermochronometrie von Al- und Ti-Zentren werden gegenwärtig durchgeführt (*bisher unveröffentlichte Publikation und persönliche Mitteilung Prof. Dr. Rainer Grün, Griffith University, Nathan QLD, Australien*).

Alle diese Arbeiten stoßen aber auf ein elementares Problem der EPR-Datierung, dass nämlich die Prozesse beim Wachstum bzw. Zerfall der Zentren nicht hinreichend bekannt sind. Systematische Bestrahlungs- und Temperexperimente insbesondere großer Probenreihen sind sehr zeitaufwändig und müssten jeweils für Quarzproben unterschiedlicher Herkunft durchgeführt werden, um die Prozesse besser zu verstehen. Die unterschiedliche Genese der Quarze führt dazu, dass man oft bislang bekannte Wachstums- und Zerfallsgesetze, die man für ein Probenkonvolut einer bestimmten Herkunft ermittelt hat, bei einer anderen Probenserie nicht anwenden kann. Eine Verallgemeinerung erkannter Abhängigkeiten für Quarze unterschiedlicher Herkunft führt dann zwangsläufig zu Inkonsistenzen, Widersprüchen oder Fehlern bei der Meßdateninterpretation. So ist die thermische Stabilität der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defekte in den Quarzen des Bedretto-Fensterstollens deutlich geringer als die der  $[\text{AlO}_4]^0$ -Defekte, was mit den Ergebnissen von Toyoda & Ikeya (1991) übereinstimmt, den Daten von Grün et al. (1999) aber widerspricht, die für den Eldzhurtinsky-Granit eine deutlich höhere thermische Stabilität für die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defekte nachwiesen.

Ob dieses Dilemma lösbar ist, hängt im Wesentlichen davon ab, ob in Zukunft systematische Bestrahlungs- und Temperexperimente an einer Vielzahl von Quarzproben unterschiedlichster Herkunft durchgeführt werden. Je Probe ist dabei besonders wichtig, dass eine große Zahl von Messpunkten in den für die Ermittlung der Zerfalls- und Wachstumsfunktionen erforderlichen Messkurven vorliegen, insbesondere in den kritischen Bereichen, bei Bestrahlungen z.B. am Anfang der Messung im Bereich kleiner Dosen, beim Übergang zum Sättigungsverhalten und danach im radiogenen Zerstörungsbereich. Bei den Temperaturen sind ebenfalls zu Beginn kleine Zeitintervalle erforderlich, da der Abfall der Konzentration zu Beginn für die Aussage der Reaktionsordnung eine entscheidende Rolle spielt. Das solche umfangreichen Untersuchungen bislang fehlen, ist dem zugrunde liegenden Zeitaufwand geschuldet. Die in dieser Arbeit durchgeführte Temperung zur Messung der Nieder-

temperaturkinetik benötigte mehr als 21.000 Stunden (ca. 2,5 Jahre) und lässt aufgrund der großen Zeitspanne komplexe Vorgänge und eine langsame Kinetik sichtbar werden (*Abb. 7.10–8*).

PORAT UND SCHWARCZ (1995) beobachteten bei Temperexperimenten von thermisch beeinflussten Feuersteinen über 41 Tage ebenfalls Inkonsistenzen und eine komplexere Kinetik, die zur Bestimmung von viel zu geringen mittleren Lebensdauern der Zentren bei Raumtemperatur führte. Die beobachteten Phänomene ähneln den Beobachtungen bei den Temperexperimenten der hier untersuchten Quarzproben, d.h. die Kurven zeigten z.B. am Anfang einen kurzen Anstieg der Zentrenintensität bei niedrigen Temperaturen (dort 100 °C), um danach aber normal zu zerfallen. Nicht erhitzte Feuersteine zeigen diese komplexere Kinetik nicht. Die Autoren vermuten ebenfalls eine drastische Änderung der Reaktionskinetik zu langsameren Zerfallsprozessen unterhalb 200 °C. Trotz der Unterschiede des Untersuchungsmaterials (Feuerstein ist vorwiegend mikrokristalliner Quarz) weist dies auf Prozesse hin, die z.B. in sekundär thermisch beeinflusstem Quarz stattfinden können. Systematische Temperexperimente mit  $\gamma$ -bestrahltem, möglichst sekundär nicht verändertem Quarzmaterial (künstliche Quarzkristalle bzw. frische magmatische Quarze) – insbesondere im niedrigen Temperaturbereich – könnten zur weiteren Aufklärung dieser Problematik beitragen.

### 8.1.1 Folgerungen

Die komplexe Lithologie (insbesondere im Gotthardtunnel und im Furka-Oberalp-Bahntunnel) lässt eine starke Variabilität externer Parameter, wie Strahlung, Wassergehalt, Porosität des Gesteins, Spurenelementgehalte der Quarze etc. erwarten. Insbesondere in Übergangszonen verschiedener Gesteine sind Beeinflussungen wahrscheinlich, zumal dort oft durch tektonische Beanspruchung Bewegungsbahnen entstanden sind, die als Transportwege für hydrothermale Lösungen sowie deszendente und aszendente Wässer und deren radioaktives Lösungsinventar, z.B. U, Rn, Th etc. zur Verfügung stehen.

Untersuchungen mittels Laserablation zeigen für die untersuchten Quarzproben auch für die hier gemessenen Spurenelemente generell starke Konzentrationsschwankungen sowohl innerhalb der Quarzkörner als auch zwischen den unterschiedlichen Quarzkörnern der

gleichen Gesteinsprobe. Da die Spurenelemente, insbesondere Al, Ti und Li einen Einfluss auf die Zentrenakkumulation an den mit diesen Spurenelementen verbundenen Defektzentren haben, kann davon ausgegangen werden, dass die damit verknüpfte Zentrenakkumulation sowohl in den Körnern selbst als auch zwischen Körnern der gleichen Gesteinsprobe ungleich ist. Ortsabhängig können daher unterschiedliche Mengen an Spurenelementen zur Zentrenbildung und Ladungskompensation beitragen. Es wird also sogar innerhalb der Quarzkörner bzw. innerhalb des Gesteins Bereiche geben, die eine unterschiedlich starke Dosiszuwachsempfindlichkeit besitzen, die hervorgerufen werden kann durch Dämpfungs- und Konkurrenzprozesse infolge der Wechselwirkung mit Spurenelementanreicherungen bzw. -verarmungen. Auch lokal angereicherte Strahlenschäden beeinflussen die weitere Akkumulation von Defekten, da an diesen Stellen die Wahrscheinlichkeit für eine Zentrenrekombination deutlich höher liegt. Dies und weitere Faktoren, die hier eine Rolle spielen könnten, wurden in einigen grundlegenden Arbeiten ausführlich behandelt (HENNIG & GRÜN 1983, BARABAS et al. 1988, GRÜN & MACDONALD 1989, WALTHER et al. 1992, LYONS et al. 1992, BRUMBY 1992, GRÜN & RHODES 1992, SANZELLE et al. 1993, GRÜN & BRUMBY 1994, SANZELLE et al. 1996). Es darf angenommen werden, dass hohe Strahlungsschäden und lokale Anreicherungen von Spurenelementen im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle spielen.

Es wird davon ausgegangen, dass insbesondere Teilrekristallisationen im Zusammenhang mit der alpidischen Gesteinsmetamorphose (*Kap. 5*) ein Grund für die Ungleichheit und starke Streuung der Zentrenkonzentrationen sind. Bis heute sind keine Hinweise bekannt, dass sich die natürliche Radioaktivität des Gesteins seit der Erstkristallisation des Quarzes wesentlich geändert haben könnte. Sowohl die alpidische Metamorphose als auch die voralpidischen waren hierfür zu wenig durchgreifend. Man könnte deshalb davon ausgehen, dass die Dosisleistung des Gesteins über alle Metamorphosen hinweg mehr oder weniger konstant blieb, ausgenommen kleinräumige Variationen durch die oben besprochenen möglichen Transportprozesse. Lokale Schwankungen von  $T$ ,  $P$  und tektonische Prozesse können ebenfalls die Zentrenkonzentration in unterschiedlichem Maße beeinflussen.

Die vorliegenden Befunde lassen erwarten, dass ein bisher nicht bekannter Zusammenhang zwischen den Intensitäten der gemessenen  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  und  $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^{0-}$ -Zentren in den einzelnen Quarzkörnern und der Kristallisationsgeschichte bestehen könnte, die mit den verschiedenen geologisch-petrographischen Gesteinsmetamorphosen in Verbindung zu

bringen wäre. Die Metamorphosen haben den gesteinsbildenden Quarz unterschiedlich beeinflusst. Die Defektstrukturen insbesondere von rekristallisierten Quarzkörner-Teilen der einzelnen Gesteinsproben können sich deshalb deutlich verändert haben (*Kap. 7.5*). Leider gibt es bis heute kaum experimentelle Arbeiten im Gebiet des Gotthardmassivs, die zu diesen Fragen ergänzende Daten vorzeigen. Das komplexe Bild der Zentren-Intensitäten deckt sich immerhin mit den Ergebnissen der ergänzenden Messungen der CL (*Kap. 7.5*).



## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden metastabile paramagnetische Zentren in Quarz, die durch radioaktive Gesteinsstrahlung erzeugt worden sind, mittels EPR untersucht, um ihre Eignung und Zuverlässigkeit bei der Erkennung geologischer Prozesse zu ermitteln. Hierzu wurden drei Tunnelprofile im Gotthard-Massiv (Schweizer Zentralalpen) ausgewählt, von denen gut dokumentierte Gesteinsproben zur Verfügung standen.

Die beprobten Profile *Bedretto-Fensterstollen*, *Furka-Basistunnel* und *Gotthard-Straßentunnel* (Sicherheitsstollen) durchschneiden Serien polymetamorpher Para- und Orthogesteine sowie herzynische (permo-karbonische) Granitintrusionen (Rotondo-Granit, Fibbia- und Gamsboden-Granitgneis). Letztere weisen eine unterschiedliche metamorphe Überprägung auf.

Im Gegensatz zu bisher mittels EPR untersuchten Gesteinsprofilen, meist Vertikalbohrungen, wurden hier erstmals Horizontalprofile untersucht, bei welchen die Quarzproben alle aus dem gleichen Temperaturbereich (20 – 32 °C) stammen, d.h. kein nennenswerter Temperaturgradient im Profil auftritt. Damit konnte der mit der Tiefe zunehmende Einfluß der Temperatur auf die Defektzentren weitestgehend eliminiert werden.

Es konnten verschiedene paramagnetische Defektzentren nachgewiesen werden, von welchen insbesondere die  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren für die nachfolgenden Untersuchungen von Bedeutung waren. Für einige ausgewählte Proben wurde eine EPR-Tomographie des  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentrums durchgeführt, die zumindest bei diesen Proben auf eine relativ homogene Zentrenverteilung innerhalb der Quarzkörner schließen lässt.

Die Radioaktivität der Gesteinsproben wurde mittels  $\gamma$ -Spektrometrie ermittelt, die chemische Zusammensetzung von Quarz mittels INAA. Für damit gemessene Al bzw. Ti-Konzentrationen zeigen sich keine Korrelationen mit auf Gitterplatz substituiertem Al bzw. Ti (gemessen mit EPR). Ein Teil des im Quarz enthaltenen Al bzw. Ti liegt, wie erwartet, in nicht an das Quarzgitter gebundener Form, z.B. in Mineraleinschlüssen vor.

Für einige ausgewählte Proben wurden Messungen mittels LA-ICP-MS an verschiedenen Quarzkörnern einer Probe bzw. innerhalb eines Quarzkorns durchgeführt. Es zeigten sich beträchtliche Inhomogenitäten innerhalb der Körner als auch von Korn zu Korn.

Die Dosisleistungsbeiträge von Gestein und Quarz wurden aus der  $\gamma$ -Spektrometrie des Gesteins und der Konzentrationen von U, Th u. K in Quarz ermittelt und mit den Konzentrationen der  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren korreliert. Es ergaben sich komplexe Abhängigkeiten. Es lassen sich gesteinstypische Trends bei gleichzeitig hoher Streuung erkennen. Quarze aus Graniten und Granitgneisen bewegen sich in ähnlichen Verhältnisbereichen und können deutlich von den Proben der polymetamorphen Serien abgegrenzt werden. Die Werte liegen hier für beide Zentren jeweils relativ nahe beieinander. Die Proben aus Gesteinen der die Granite und Granitgneise umgebenden polymetamorphen Serien zeigen eine viel stärkere Streuung, insbesondere für das  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentrum, und finden sich in einem anderen Trendbereich. In allen Tunnelprofilen treten vergleichbare Trendmuster auf.  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren zeigen bei höherer Dosisleistung des Gesteins erwartungsgemäß im Mittel höhere Konzentrationen. Die  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren verhalten sich jedoch gegenläufig und zeigen im Mittel geringere Konzentrationen bei höherer Dosisleistung, was auf Zentrenättigung hinweist. Die Verhältnisse zeigen deutlich eine komplexe Situation, die teilweise einen gesteinspezifischen Ursprung zu haben scheint.

Eine einfache Korrelation der auf die Gesamtdosisleistung normierten Defektzentrenkonzentrationen mit der durch künstliche  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung (1000 Gy) ermittelten  $\gamma$ -Empfindlichkeit für Quarzproben aus dem Bedretto-Stollen war nicht festzustellen, was bislang unbekannte Faktoren bei der Zentrenakkumulation erkennen lässt. Die Berechnung von Altersdaten aus den akkumulierten Zentrenkonzentrationen für den Bedretto-Fensterstollen zeigt ebenfalls eine starke Streuung, was unterschiedliches Zentrenakkumulationsverhalten für die verschiedenen Quarzproben zeigt.

Die Anwendung der Kathodenlumineszenz (CL) an ausgewählten Proben des Bedretto-Fensterstollens bzw. Gotthard-Straßentunnels zeigte in allen Quarzproben die Einwirkung einer relativ schwachen Metamorphose und Rekristallisation. Eine Zuordnung charakteristischer CL-Peaks zu den  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren war nicht möglich.

Zur Ermittlung der akkumulierten Zentrenkonzentrationen und deren radioaktiven sowie thermischen Abhängigkeiten wurden definierte Bestrahlungsexperimente mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung und Temperexperimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei den Bestrahlungsexperimenten zeigten verschiedene Proben generell unterschiedliche Verläufe der Zentrenakkumulation, insbesondere  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -Zentren traten schon ab Werten größer als 1000 Gy in die Sättigung ein, bei  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren meist erst ab 10000 Gy. Erstmals

durchgeführte Bestrahlungsexperimente bei erhöhten Temperaturen zeigten bei einigen Proben eine Steigerung der Zentrenakkumulation zwischen 30 °C und 100 °C, eventuell bedingt durch erhöhte Mobilität der Ladungsträger im Gitter.

Isotherme Temperexperimente zeigten für  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren eine komplizierte Zerfallskinetik, die für die jeweils untersuchten Proben unterschiedlich war. Die Ergebnisse lassen auf eine gemischte Reaktionsordnung schließen. Das jeweilige Zerfallsverhalten belegt eine unterschiedliche thermische Stabilität gleicher Zentren in verschiedenen Proben, welche auch zur Streuung der Zentrenkonzentration in Bezug auf die Dosisleistung beiträgt.  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren zeigten generell eine geringere thermische Stabilität als die  $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Langzeittemperaturen bei 75 °C über mehr als 2 Jahre durchgeführt, welche eine sehr komplexe Reaktionskinetik aufweisen. Es ergibt sich ein vielschichtiger Mechanismus, der nahelegt, dass die Zerfallskinetiken bei höheren  $T$  nicht direkt auf das Verhalten bei tiefen  $T$  bzw. Raumtemperatur übertragen werden können.

Die Komplexität der Messdaten zeigt, dass die Zentrenkonzentration von verschiedenen Faktoren abhängt, wobei Gesteinstyp und Strahlungsintensität zum einen, Konzentration der im Quarzgitter eingebauten Al-, Ti- und Li-Atome zum anderen relevant sein können. Quarz in verschiedenen Gesteinstypen repräsentiert, wie erwartet, unterschiedliche geologische Vorgänge, die auch in den Defekten und deren Konzentrationen abgebildet werden können. Aber auch beim gleichen Gesteinstyp bei relativ ähnlicher geologischer Umgebung und Geschichte ergibt sich hier eine komplexe Situation. Dies lässt darauf schließen, dass nicht nur die generelle Herkunft vom Quarz sondern auch dessen Rekristallisationsgeschichte z.B. während der alpidischen Metamorphose eine Rolle spielen könnten. Die Gesteine der hier untersuchten Profile zeigen Rekristallisationsphänomene unter Ungleichgewichtsbedingungen an, oft typisch für die retrograde Metamorphose.

Die komplexen Untersuchungsergebnisse weisen auf vielschichtige Abhängigkeiten hin. Es wird vermutet, dass kleinräumige geologische Prozesse, wie in erster Linie selektive Rekristallisation, thermische Anomalien, lösungsgebundene chemisch-radioaktive Transportprozesse und tektonische Vorgänge hierfür eine Rolle spielen könnten und somit die strahleninduzierten Defektzentren geeignet sein könnten, diese zu detektieren.

## 9 Summary

Metastable paramagnetic defect centers in quartz, induced by rock radioactivity, were investigated using EPR. Three tunnel profiles in the Gotthard massif (Swiss Central Alps), providing well documented rock samples, were selected to evaluate the applicability and reliability of analyzing paramagnetic defect centers in order to understand geological processes.

The probed profiles of the *Bedretto tunnel*, *Furka base tunnel* and *Gotthard highway tunnel* (safety tunnel) intersect series of polymetamorphic para- and orthogneisses as well as Hercynic (permo-carboniferous) granite intrusions (Rotondo granite, Fibbia- and Gamsboden granitic gneiss), the latter showing a different metamorphic overprint.

In contrast to the EPR investigations of rock profiles carried out previously, which were mostly vertical drilling profiles, for the first time horizontal rock profiles were investigated, where all quartz samples come from the same temperature range (20 – 32 °C), meaning that no significant temperature gradient exists in the profiles. Thus the progressive effect of increasing temperature with depth on the defect centers could be eliminated in this work.

Several paramagnetic defect centers could be detected, among which  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  and  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -centers were of particular interest for the subsequent investigations. For a few selected samples EPR tomography of the  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -center was carried out implying a relatively homogeneous distribution of the defects in the quartz grains at least for these samples.

Rock radioactivity (dose rate) was determined applying  $\gamma$ -spectrometry. The chemical composition of quartz was analyzed using INAA. Correlations with hereby measured Al- and Ti-concentrations with Al and Ti substituted at lattice sites in quartz (measured by EPR) could not be found. This is mainly because a fraction of Al and Ti in quartz is not bonded in the crystal lattice but exists for instance as mineral inclusions.

For a couple of selected samples, measurements with LA-ICP-MS on distinct quartz grains of a sample and measurements at different positions within a crystal were performed. Significant inhomogeneities within the grains as well as from grain to grain could be observed.

The dose rate contributions from rock and quartz were derived from  $\gamma$ -spectrometry of the rock and element concentrations of U, Th, and K in quartz. They were correlated with the concentrations of  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - and  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -centers, showing complex dependencies. Trends for the different rock types could be distinguished, while scattering of the values was relatively high. For quartz from granites and granitic gneisses they were in similar ranges and could be separated from samples of the polymetamorphic series. Here, the values for both type of centres in each case were contiguous. Quartz samples from polymetamorphic rock series, embedding the granites and granitic gneisses, exhibited much stronger scattering, especially for  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -centers and formed a different trend area. All tunnel profiles displayed similar trend areas.  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -centers on average showed higher concentrations at higher dose rates, as expected.  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -centers behaved opposite and, on average, lower concentrations were observed at higher dose rates, indicating center saturation. The dependencies clearly demonstrate a complex situation, which partially has a rock specific origin.

For samples from the Bedretto tunnel, defect center concentrations normalized by the dose contribution of rock and quartz were correlated with  $\gamma$ -sensitivity, determined by artificial  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -irradiation (1000 Gy). No simple principles could be derived, which indicates hitherto unknown factors for the center accumulation. Calculation of age data from accumulated defect center concentrations in quartz from the Bedretto tunnel again revealed a strong scattering, indicating a distinct dose accumulation pattern for the different quartz samples.

The application of CL to selected quartz samples from the Bedretto tunnel and Gotthard highway tunnel revealed the effect of a relatively weak metamorphosis and recrystallization. An unambiguous assignment of characteristic CL-peaks to  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ - and  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -centers was not possible.

For the determination of the accumulated center concentration and their radioactive as well as thermal dependencies, defined irradiation experiments with  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -radiation and annealing experiments at different temperatures were carried out. Irradiation experiments generally showed different center accumulation curves for various samples. Particularly  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^{0-}$ -centers started to display saturation at absorbed doses greater than 1000 Gy, for  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -centers saturation started only from 10000 Gy. Here, for the first time  $\gamma$ -irradiation experiments at elevated temperatures were carried out and indicated an increase in center

accumulation between 30 °C and 100 °C, possibly affected by an enhanced mobility of charge carriers in the lattice.

Isothermal heating experiments for  $[\text{AlO}_4]^0$ -center studies revealed a complex decay kinetics, different for the respective samples. The results indicate a mixed order of the decay reactions. The particular decay behavior demonstrated different thermal stability of identical defect centers in distinct samples, which in turn might have contributed to the variance of center concentrations in relation to the dose rate.  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -centers in these samples generally exhibited a lower thermal stability compared to the  $[\text{AlO}_4]^0$ -centers. In the present thesis for the first time long-term annealing experiments at 75 °C over more than 2 years were performed. They revealed very complex reaction kinetics. The results implied a composite mechanism, which suggests, that decay kinetics for high temperature regimes cannot be implicitly transferred to the behavior at low  $T$  or room temperature.

The complexity of the measured data implies, that the concentration of defect centers depends on different factors: on the one hand rock type and radiation intensity and on the other hand the concentration of substituted Al-, Ti-, and Li-atoms are relevant. Quartz in various rock types represents unsurprisingly different geological processes, which can also be reflected in the defect centers and their concentration. However, here even in the same rock type with very similar geological surrounding and history a complex situation appears. This implies that not only the general origin of quartz but also its recrystallization history, for instance during the alpidic metamorphosis could matter. The rocks of the investigated profiles display recrystallization phenomena under non-equilibrium conditions, often characteristic for retrograde metamorphism.

The complex findings indicate diverse dependencies. It is presumed that small-scale geological processes, predominantly selective recrystallization, thermal anomalies, solution related chemical-radioactive transport and tectonic movements could be responsible for the complex results, hence radiation induced defect centers could be suitable for detection of aforementioned processes.

## 10 Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt unter anderem, dass viele Prozesse, die in Festkörpern ablaufen, hier speziell im Quarz, bis heute nicht im Detail verstanden sind. Die durch EPR-Untersuchungen im Quarz gefundenen komplexen Sachverhalte werfen neue Fragen auf. Quarz erlaubt durch seine relativ hohe Reinheit die Betrachtung von Vorgängen, die bei deutlich inhomogener zusammengesetzten Materialien aufgrund störender Wechselwirkungen der Komponenten oft nicht möglich sind. Da hier davon ausgegangen wird, dass durch die Rekristallisation im Quarz das Zentreninventar, also die entsprechenden Defekte bzw. Präcursordefekte, nachhaltig beeinflusst worden sind, wäre ein Verständnis über die dabei ablaufenden Mechanismen von fundamentaler Bedeutung.

Hierzu können eigentlich nur mikroskopische Methoden, insbesondere elektronenmikroskopische Untersuchungen beitragen. Zum Einen wäre interessant, die Gefügeveränderung von Quarz und eventuell von Begleitmineralen wie z.B. Feldspat in von N nach S verlaufenden Profilen im Untersuchungsgebiet qualitativ und quantitativ zu erfassen, dies wäre durch systematische Untersuchungen mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) an Quarzkristallen und -kristallaggregaten unterschiedlicher N-S-Positionen und einer statistischen Betrachtung der Ergebnisse möglich. Zum anderen wäre die Aufdeckung der Prozesse, die zumeist an den Korngrenzen und Versetzungen ablaufen und zu Veränderungen der Defektzentren, deren Konzentration und der Verteilung der Spurenelemente im Gitter beitragen, zum Verständnis der beobachteten Sachverhalte elementar.

Untersuchungen mittels EPR-Tomographie könnte die Verteilung der Zentren in geeigneten rekristallisierten Körnern mit zunehmendem Einfluß der Metamorphose bestimmen, und auf atomarer Ebene wäre es mit der Atomsonde (APT), eventuell gekoppelt mit Transmissionselektronenmikroskopie möglich, die dafür verantwortlichen Defekte bzw. Spurenelemente ortsgenau zu lokalisieren und auch deren Entwicklung mit fortschreitender Rekristallisation zu beschreiben. Dreidimensionale Diffusionsprofile im Kristall wären messbar und würden Licht in die Prozesse an den Versetzungen und Korngrenzen bzw. Oberflächen bringen. EBSD und APT-Untersuchungen an ausgewählten Proben der hier bearbeiteten Profile und einiger Vergleichsproben sind bereits geplant. Ein Vergleich mit Kristallen aus „frischen“ Graniten bzw. quarzhaltigen Magmatiten, welche keine metamorphe Überprägung besitzen, über ein gleichmäßiges Abkühlungsprofil verfügen und die genug Zeit hatten, eine

ausreichende Konzentration an paramagnetischen Defektzentren zu akkumulieren, drängt sich auf. Schnell abgekühlte und danach metamorph nicht beeinflusste Rhyolithe scheinen dafür ideal.

Die bisher unverstandenen kinetischen Prozesse zeigen auch, dass die Vorgänge des Zerfalls und der Akkumulation der Defekte bis heute nicht hinreichend geklärt sind, insbesondere betrifft dies den Bereich der niedrigen Temperaturen kleiner 200 °C. Präzise hochaufgelöste (schnelle Temperschritte) Heizexperimente an unterschiedlich metamorph rekristallisierten Quarzproben als auch an von Rekristallisation unbeeinflusstem Material wären erforderlich, um Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Eine Untersuchung des geheizten Materials im TEM könnte helfen, den Anteil reiner Rekombinationseffekte und den möglichen Anteil durch Strukturveränderungen (z.B. Relaxation/ Entspannung) im Gitter voneinander zu trennen. Es ist ziemlich sicher, dass auch beim Heizen Anisotropieeffekte, schon durch die unterschiedliche Lage der Körner im Kristallverband, eine Rolle spielen und lokale Verzerrungen erzeugen, die möglicherweise ebenfalls die Zentrenkonzentrationen beeinflussen. Die Größe der Körner spielt hierbei wahrscheinlich ebenfalls eine wichtige Rolle, zumal die Spannungen nur über die Oberflächen abgebaut werden können. Auch die dabei auftretenden elektrischen Potentiale (z.B. Piezo-Effekt und thermoeletrischer Effekt in Quarz) werden sicherlich die Ladungsträger im Kristall und damit auch die Rekombinationsprozesse der Defekte beeinflussen. Generell ist auch über den Einfluß des Drucks auf den Zerfall der Defekte wenig bekannt. Eine Überprüfung der Korngrößeneffekte bei Temperung und Bestrahlung ist zur Klärung dieser Fragen dringend notwendig. Leider sind dazu bis heute keine systematischen Untersuchungen bekannt.

Eine weitere offene Frage ist das Verhalten der Defekte nach displaziven Phasenübergängen von der Hochquarz- zur Tiefquarz-Modifikation und zurück. Auch hierbei wären kombinierte Untersuchungen mit EPR, Bestrahlungen und elektronenmikroskopischen Methoden hilfreich, mögliche Veränderungen im Gitter und im Präcursorzentreninventar zu erfassen.

Ungeklärt ist auch, wie oben für die Zerfallskinetik bereits angesprochen, inwieweit Prozesse bei der natürlichen Akkumulation der Zentren von verschiedenen Druck und Temperaturbedingungen abhängen. Die hier durchgeführten Bestrahlungen bei erhöhten Temperaturen zeigten z.T. ja bereits größere Akkumulationsraten im Bereich bis 100 °C. Hier wären ebenfalls weitere Bestrahlungsexperimente mit kleineren Temperaturschritten und unterschiedlichen Dosisleistungen sowie verschiedenen Drücken sehr wichtig, um die beobachteten Phänomene zu verstehen.



Nicht verstanden sind auch die Vorgänge bei der Sättigungsbestrahlung, wo es bei hohen Dosen zum radiogen induzierten Zerfall der Zentren kommt. Laut Theorie sollten diese ein Konzentrationsplateau bilden, wenn alle diamagnetischen Präcursordefekte in paramagnetische Defekte umgewandelt worden sind und dieses sollte einen Maximalwert repräsentieren, der auch bei weiterer Bestrahlung konstant bleibt. Hier wären vergleichende TEM-Untersuchungen an unbestrahlten und über die Sättigung hinaus bestrahlten Proben sehr wertvoll, um den strukturellen Anteil dieses abnormalen Zerfalls zu bestimmen.

Diese hier aufgeführten Experimente könnten einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, die bisher insbesondere im EPR-Datierungsbereich auftretenden Probleme und Widersprüche bezüglich der thermischen Stabilität und damit der zu erwartenden Lebensdauer der Defektzentren zu klären. Gerade auch bei EPR-Datierungen von Sedimenten stammen ja die Quarzkristalle meist aus unterschiedlichen Liefergebieten und Gesteinen und haben damit unterschiedliche geologische Vorgeschichten im Zentreninventar und der Struktur gespeichert. Durch die Durchmischung bei der Sedimentation wird das in der Regel ausgemittelt. Sollten aber gewisse Anteile im Sediment deutlich überwiegen, werden auch hier „Mischalter“ erwartet, da die Quarzkristalle verschiedener Herkunft unterschiedliche Zentrenakkumulation aufweisen. Eine Liefergebietsanalyse der Quarze scheint daher für Datierungen (auch OSL) zwingend angebracht.

Abschließend sei bemerkt, dass die hier beschriebenen Experimente zwar zeitaufwändig und anspruchsvoll sind, aber zur Aufklärung der hier beobachteten Prozesse in einem großen Maße beitragen könnten. Ein Verständnis der Mechanismen im Quarzkorn bei Bestrahlung und Zerfall der Zentren sowie des Anteils der Rekristallisation daran leistet einen wichtigen Beitrag zur Interpretation der Defektzentrenkonzentrationen bei EPR-Datierungen von Gesteinen und Sedimenten und ist möglicherweise für verwandte Methoden wie OSL und TL ebenfalls in gewissem Maße relevant.

---

**11 Literatur**

- AASA, R. (1970): Powder line shapes in the electron paramagnetic resonance spectra of high-spin ferric complexes. *J. Chem. Phys.*, **52**, 3919-3930.
- AASA, R. & VÄNNGÅRD, T. (1975): EPR signal intensity and powder shapes: A reexamination. *J. Mag. Res.*, **19**, 308-315.
- ABRAGAM, A. & PRYCE, M.H.L. (1951): Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **205**, 135-153.
- ABRAGAM, A. & BLEANEY, B. (1986): Electron paramagnetic resonance of transition ions. Dover Publications, Mineola, New York.
- AGEL, A. (1992): Paramagnetische Defektzentren in polykristallinem Quarz granitischer und metamorpher Herkunft. Dissertation, Phillips-Universität Marburg.
- AGEL, A., BERSHOV, L.V., DUSAUSOY, Y., HAFNER, S.S. & PETROV, I. (1991): Paramagnetische Defekte in Quarz und deren thermische und radiologische Abhängigkeit. KTB-Report **91-1**, 224-238.
- AGEL, A. & PETROV, I. (1990): Im Quarzgitter substituiertes Aluminium als Indikator für dessen Bildungstemperatur. *Eur. J. Mineral.*, *Berichte der DMG, Beih. zu Vol. 2*, No. 1, 1.
- AGEL, A., SCHERER, T. & HAFNER, S.S. (1993): Bestimmung von Hebungsdaten mit Hilfe von EPR-Untersuchungen an Quarz. 6. Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms KTB. Gießen. 1.04.-2.04.1993. Abstracts. 116-119.
- AGOSTINELLI, S., ALLISON, J., AMAKO, K., APOSTOLAKIS, J., ARAUJO, H., ARCE, P., . . . & ZSCHIESCHE, D. (2003): *GEANT4-a simulation toolkit*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, **506**(3), 250-303.
- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1986): Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz. *Am. Mineral.*, **71**, 1186-1193.
- AITKEN, M.J. (1976): Thermoluminescent age evaluation and assessment of error limits: revised system. *Archäometry*, **18**, 233-238.
- AITKEN, M.J. (1985): Thermoluminescence Dating. Academic Press, London.
- Alonso, P.J., Halliburton, L.E., Kohnke, E.E. & Bossoli, R.B. (1983): x-ray-induced luminescence in crystalline SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, **54**, 5369-5375.
- ALTSCHULER, S.A. & KOSYREW, B.M. (1964): Paramagnetische Elektronenresonanz. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt.
- AMANIS, I.K., KLIAVA, J.G., PURANS, J.J. & TRUHIN, A.N. (1975): EPR of copper atoms in  $\alpha$ -quartz. *Phys. Stat. Sol. (B)*, **31**, K165-K167.

- AMBÜHL, E. (1929): Petrographie und Geologie des zentralen Gotthardmassivs südlich Andermatt. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **9/2**, 265-441.
- ANDERSON, J.H. & WEIL, J.A. (1959): Paramagnetic resonance of color centers in germanium-doped quartz. J. Chem. Phys., **31**, 427-434.
- ANDERSON, J.H., FEIGL, F.J. & SCHLESINGER, M. (1974): The effects of heating on color centers in germanium-doped quartz. J. Phys. Chem. Solids, **35**, 1425-1428.
- ARENDS, J., DEKKER, A.J. & PERDOK, W.G. (1963): Color centers in quartz produced by crushing. Phys. Stat. Sol., **3**, 2275-2279.
- ARNOLD, A. (1970): On the history of the Gotthard Massif (Central Alps, Switzerland). Eclogae geol. Helv., **63**(1), 29-30.
- ATKINS, P.W. (1983): Molecular quantum mechanics. Oxford University Press, Oxford.
- ATTIX, F.H. (1968): Basic  $\gamma$ -ray dosimetry. Health Physics, **15**, 49-56.
- AUTERI, F.P., BELFORD, R.L., BOYER, S., MOTSEGOOD, K., SMIRNOV, A., SMIRNOVA, T., VAHIDI, N. & CLARKSON, R.B. (1994): Carbon-based standards for Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. Appl. Magn. Reson., **6**, 287-308.
- BAI, Y. H., YE, X., ZHANG, L. M., & ZHANG, W. H. (1993). Powder state alanine ESR dosimeter for measuring the absorbed dose of electron-beam. Radiation Physics and Chemistry, **42**(4-6), 821-822.
- BAILEY, P. & WEIL, J.A. (1992): EPR of  $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0_{\text{B}}$  and related centers in x-irradiated  $\alpha$ -quartz. J. Phys. Chem. Solids, **53**, 601-610.
- BAILEY, P., PAWLIK, T., SÖTHE, H., SPAETH, J.-M. & WEIL, J.A. (1992):  $[\text{TiO}_4]$ - in  $\alpha$ -quartz studied by low-temperature electron paramagnetic resonance. J. Phys: Condens. Matter, **4**, 4063-4073.
- BAKER, J.M. & ROBINSON, P.T. (1983): EPR of a new defect in natural quartz: possibly  $\text{O}_2^-$ . Solid State Commun., **48**, 551-554.
- BALITSKIY, V.S., SAMOYLOVICH, M.I., TSINOBER, L.I. & ZUBKOVA, E.I. (1969): Some characteristics of the occurrence of germanium in quartz crystals. Geochem. Int., **6**, 322-328.
- BAMBAUER, H.U. (1961): Spurenelementgehalte und  $\gamma$ -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **41**, 335-369.
- BAMBAUER, H., BRUNNER, G. & LAVES, F. (1961). Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, **116**(1-6), 173-181.

- BAMBAUER, H.U., BRUNNER, G.O. & LAVES, F. (1962): Wasserstoff-Gehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und die Deutung ihrer regionalen Abhängigkeit. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **42**, 221-236.
- BAMBAUER, H.U., BRUNNER, G.O. & LAVES, F. (1963): Merkmale des OH-Spektrums alpiner Quarze (3 $\mu$ -Gebiet). Schweiz. Min. Petr. Mitt., **43**, 259-268.
- BAMBAUER, H.U., HERWEGH, M. & KROLL, H. (2009): Quartz as indicator mineral in the Central Swiss Alps: the quartz recrystallization isograd in the rock series of the northern Aar massif. Swiss Journal of Geosciences, **102**(2), 345-351.
- BARABAS, M., BACH, A., & MANGINI, A. (1988). An Analytical Model for the Growth of Electron-Spin-Resonance Signals. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, **14**(1-2), 231-235.
- BARKER, P.R. (1975): Hyperfine parameters of the Al centre in smoky quartz. J. Phys. C Solid State, **8**, L142-L144.
- BARRY, T.I. & MOORE, W.J. (1964): Amethyst: Optical properties and paramagnetic resonance. Science, **144**, 289-290.
- BARRY, T.I., McNAMARA, P. & MOORE, W.J. (1965): Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst. J. Chem. Phys., **42**, 2599-2606.
- BEHR, H.J. (1989): Die geologische Aktivität von Krustenfluiden. Niedersächs. Akad. Geowiss. Veröff., **H1**, 7-41.
- BEHR; H.J., NEUSER, R.D., SCHMIDT-MUMM, A. & SCHNEIDER, N. (1989): Untersuchungen zur Kathodenlumineszenz, Infrarotspektroskopie und Dekriptometrie am Bohrprofil der KTB-Vorbohrung. KTB-Report, **89-3**, 452.
- BELL, W.T. (1976): The assessment of the radiation dose-rate for thermoluminescence dating. Archaeometry, **18**, 107-111.
- BELL, W.T. (1977): Thermoluminescence dating: revised dose rate data. Archaeometry, **19**, 99-100.
- BELL, W.T. (1979): Thermoluminescence dating: radiation dose-rate data. Archaeometry, **21**, 243-245.
- BERNOTAT, W. & BAMBAUER, H.U. (1980): Die Mikroklin/Sanidin-Isograde in Aar- und Gotthardmassiv. Eclogae geol. Helv., **73**(2), 559-561.
- BERSHOV, L.V. (1970): In: POOLE, C.D., FARACH, A.H. & BISHOP, T.P. (1978): Electron spin resonance of minerals. Part II silicates. Mag. Res. Rev., **4**, 225-289.
- BERSHOV, L.V., KRYLOVA, M.D. & SPERANSKIJ, A.V. (1975): Die Elektronen-Lochzentren O<sup>-</sup>-Al<sup>3+</sup> und Ti<sup>3+</sup> in Quarz als Indikator der Temperaturbedingungen der Regionalmetamorphose. AN SSSR Izvestiya, Ser. geol., **10**, 113-117 (in russ.).

- BERSHOV, L.V., MARFUNIN, A.S., & SPERANSKIJ, A.W. (1978): Neue stabile strahleninduzierte Zentren in Quarz. AN SSSR, Izvestiya, Ser. Geol., **11**, 106-116. (in russ.).
- BERTEL, E. & MÄRK, T.D. (1983): Fission tracks in minerals: Annealing Kinetics, track structure and age correction. *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 197-204.
- BLANKENBURG, H.J., GÖTZE, J. & SCHULZ, H. (1994): Quarzrohstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart.
- BLJUMENFELD, L.A., WOJEWODSKI, W.W., SEMJONOW, A.G. (1966): Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt.
- BRODBECK, C.M. (1980): Investigations of g-value correlations associated with the  $g = 4.3$  ESR signal of  $\text{Fe}^{3+}$  in glass. *Journal of Non-crystalline Solids*, **40**, 305-313.
- BRUHN, F., BRUCKSCHEN, P., MEIJER, J., STEPHAN, A. RICHTER, D.K., VEIZER, J. (1996): Cathodoluminescence investigations and trace-element analysis of quartz by micro-PIXE: implications for diagenetic and provenance studies in sandstone. *Canadian Mineralogist*, **34**, 1223-1232.
- BRUMBY, S. (1992). Regression-Analysis of ESR/TL Dose-Response Data. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **20**(4), 595-599.
- BUHAY, W.M. (1987): A theoretical study on ESR dating of geological faults in southern California. Dissertation, McMaster University, Hamilton, p. 136.
- BUHAY, W.M., SCHWARCZ, H.P. & GRÜN, R. (1988): ESR dating of fault gouge: the effect of grain size. *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 515-522.
- BUNTEBARTH, G. (1975): Geophysikalische Untersuchungen über die Verteilung von Uran, Thorium und Kalium in der Erdkruste sowie deren Anwendung auf Temperaturberechnungen für verschiedene Krustentypen. Dissertation. Technische Universität Clausthal.
- BUNTEBARTH, G. (1976): Distribution of uranium in intrusive bodies due to combined migration and diffusion. *Earth Planet. Sci. Let.*, **32**, 84-90.
- CALAS, G. (1988): Electron Paramagnetic Resonance. *Rev. Mineral.*, **18**, 513-571.
- CLARK, S.P., PETERMAN, Z.E. & HEIER, K.S. (1966): Abundances of uranium, thorium and potassium. In: Clark, S.P. (ed.): *Handbook of physical constants*. Geol. Soc. Amer. Memoir 97.
- COOK, A.R. & MATARRESE, L.M. (1969): Zero-field EPR of  $\text{Fe}^{3+}$  in quartz. *J. Chem. Phys.*, **50**, 2361-2364.
- COHEN, A.J. (1975): On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a reply. *Am. Mineral.*, **60**, 338-339.

- COHEN, A.J. (1985): Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron. *Am. Mineral.*, **70**, 1180-1185.
- COHEN, A.J. & HASSAN, F. (1974): Ferrous and ferric ions in synthetic  $\alpha$ -quartz and natural amethyst. *Am. Mineral.*, **59**, 719-728.
- DENNEN, W.H. (1966): Stoichiometric substitution in natural quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 1235-1241.
- DENNEN, W.H. & BLACKBURN, W.H. (1970): Aluminium in quartz as a geothermometer. *Contr. Mineral. Petrol.*, **27**, 332-342.
- DICKSON, R.S. & WEIL, J.A. (1990): The magnetic properties of the oxygen hole aluminium centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. IV. [AlO<sub>4</sub>/Na<sup>+</sup>], *Can. J. Phys.*, **68**, 630.
- DICKSON, R.S., WEIL, J.A. & DAVIS, P.H. (1991): The paramagnetic germanium-sodium impurity centres [GeO<sub>4</sub>/Na]<sub>A</sub><sup>0</sup> and [GeO<sub>4</sub>/Na]<sub>C</sub><sup>0</sup> in  $\alpha$ -quartz. *Can. J. Phys.*, **69**, 761-779.
- DIN 52102:2013-10, Prüfverfahren für Gesteinskörnungen – Bestimmung der Trockenrohichte mit dem Messzylinderverfahren und Berechnung des Dichtigkeitsgrades (2013).
- DURRANT, S. F. (1999): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *Journal Analytical Atomic Spec.*, **14**, 1385-1403.
- EATON, S.S. & EATON, G.R. (1984): EPR imaging. *J. Magn. Reson.*, **59**, 474-477.
- EATON, R.E. & EATON, S.S. (1995): Introduction to EPR imaging using magnetic-field gradients. *Concept. Magnetic Res.*, **7**, 1-19.
- EATON, G.R.; EATON, S.S. & MALTEMPO, M.M. (1989): Three approaches to spectral-spatial EPR imaging. *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1227-1231.
- EICHENBERGER, R. (1924a): Geologisch-petrographische Untersuchungen am Südwestrand des Gotthardmassivs (Nufenengebiet). *Eclogae geol. Helv.*, **18**, 451-483.
- EICHENBERGER, R. (1924b): Über Faltung und Magmenintrusion im westlichen Gotthardmassiv (Nufenengebiet). *Eclogae geol. Helv.*, **18**, 506-508.
- EICHENBERGER, R. (1926): Über einige Lamprophyre aus dem westlichen Gotthardmassiv, Schweiz. *Min. Petr. Mitt.*, **6**, 351-358.
- FISCHER, E.H. (1923): Petrogenetische Untersuchungen im westlichen Gotthard-Massiv. Dissertation. Univ. Bern. Auszug im *Jb. der philosoph. Fakultät II, Univ. Bern*, **Bd.IV**, 1-10.
- FLEM, B., LARSEN, R.B., GRIMSTVEDT, A. & MANSFELD, J. (2002): In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, **182**(2-4), 237-247.

- FLETCHER, RC. & BROWN, W.L. (1953): Annealing of Bombardment Damage in a Diamond-type Lattice: Theoretical, Phys. Rev., **92**, 3, 585-590.
- FLOSS, R. (1997): Zusätzliche technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Erdarbeiten im Straßenbau (ZTVE StB 94), Fassung 1997, Kirschbaum Verlag, Bonn, 119.
- FÖHN, P. & RYBACH, L. (1967): Das Radioaktivitätsprofil Fuorcla da Punteglias-Alp da Punteglias (Graubünden). Schweiz. Min. Petr. Mitt., **47**, 2, 581-598.
- FRENKEL, J. (1945): On the theory of relaxation losses, connected with magnetic resonance in solid bodies. J. Phys., **9**, 299-304.
- FRENTZEL-BEYME, K. (1989): REM-Kathodolumineszenz-Strukturen im Quarzteilgefüge von Metamorphiten: Bestandaufnahme und geologische Interpretation. Dissertation. Georg-August-Universität, Göttingen.
- Frey, M., Bucher, K., Frank, E. & Mullis, J. (1980): Alpine metamorphism along the geotransverse Basel-Chiasso-a review. Eclogae geol. Helv., **73**, 527-546.
- FREY, M., DESMONS, J. & NEUBAUER, F. (1999): The new metamorphic map of the Alps: Introduction. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **79** (1), 1-4.
- FREY, M. & FERREIRO-MÄHLMANN, R. (1999): *Alpine metamorphism of the Central Alps*. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **79** (1), 135-154.
- GERLER, J. (1990): Geochemische Untersuchungen an hydrothermalen, metamorphen, granitischen und pegmatitischen Quarzen und deren Flüssigkeitseinschlüssen. Dissertation. Georg-August-Universität, Göttingen.
- GIBBS, G.V., DOWNS, J.W. & BOISEN JR, M.B. (1994): The elusive SiO Bond. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V. (eds.): Silica: Physical behaviour, geochemistry and materials applications, Rev. Mineral., **29**, 331-368.
- GLOTZBACH, C., REINECKER, J., DANISIK, M., RAHN, M., FRISCH, W. & SPIEGEL, C. (2010): Thermal history of the central Gotthard and Aar massifs, European Alps: Evidence for steady state, long-term exhumation. Journal of Geophysical Research-Earth Surface, **115**, F03017.
- GÖTZE, J. (1994): Zur Kathodolumineszenz von SiO<sub>2</sub>. Eur. J. Mineral., Bh. **6**, 78.
- GÖTZE, J. (1996): Kathodolumineszenz von Quarz – Grundlagen und Anwendung in den Geowissenschaften. Aufschluss, **47**, 215-223.
- GÖTZE, J. (2009): Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application, Min. Mag., **73** (4), 645-671.
- GÖTZE, J. & PLÖTZE, M. (1997): Investigation of trace-element distribution in detrital quartz by Electron Paramagnetic Resonance (EPR). Eur. J. Mineral., **9**, 529-537.

- GÖTZE, J., PLÖTZE, M. & HABERMANN, D. (2001): Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. *Miner. Petrol.*, **71**, 225-250.
- GÖTZE, J., PAN, Y.M., MÜLLER, A., KOTOVA, E.L. & CERIN, D. (2017): Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the southern Ural region, Russia. *Minerals*, **7**(10).
- GORTER, C.J. (1936a): Paramagnetic relaxation in a transversal magnetic field. *Physica*, **3**, 1006-1008.
- GORTER, C.J. (1936b): Paramagnetic relaxation. *Physica*, **3**, 503-513.
- GORTER, C.J. & DEKRONIG, R.L. (1936): On the theory of absorption and dispersion in paramagnetic and dielectric media. *Physica*, **3**, 1009-1020.
- GORTON, N.T., WALKER, G. & BURLEY, S.D. (1996): Experimental analysis of the composite blue CL emission in quartz – is this related to aluminium content? *International Conference on Cathodoluminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials (Nancy, September 1996)*, Abstracts, 59.
- GORTON, N.T., WALKER, G. & BURLEY, S.D. (1997): Experimental analysis of the composite blue cathodoluminescence emission in quartz. *J. Lumin.*, **72-74**, 669-671.
- GOSHEN, S., FRIEDMAN, M., THIEBERGER, R. & WEIL, J.A. (1983): Models for the hydrogen atom confined within crystalline quartz. *J. Chem. Phys.*, **79**, 4363-4366.
- GRIFFITHS, J.H.E., OWEN, J. & WARD, I.M. (1954): Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz. *Nature*, **173**, 439-442.
- GRIFFITHS, J.H.E., OWEN, J. & WARD, I.M. (1955): Magnetic resonance in irradiated diamond and quartz. In: *Report of the Bristol Conference – Defects in crystalline solids*, The Physical Society, London, 81-87.
- GRISCOM, D.L. (1979): Point defects and radiation damage processes in  $\alpha$ -quartz. In: *Proc. 33<sup>rd</sup> Annual Symp. on Frequency Control*, 98-109.
- GRISCOM, D.L. (1990): Electron spin resonance investigations of defects and defect processes in amorphous silicon dioxide. *Rev. Solid State Sci.*, **4**, 565-599.
- GRÜN, R. (1987): Alpha dose attenuation in thin layers. *Ancient TL*, **5** (3), 6-8.
- GRÜN, R. (1989): *Die ESR-Altersbestimmungsmethode*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- GRÜN, R. (1991): Potentials and problems of ESR dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18**, 143-153.
- GRÜN, R. & BRUMBY, S. (1994). The Assessment of Errors in Past Radiation-Doses Extrapolated from ESR/TL Dose-Response Data. *Radiation Measurements*, **23**(2-3), 307-315.



- GRÜN, R., & MACDONALD, P. D. M. (1989). Non-Linear Fitting of TL/ ESR Dose-Response Curves. *Applied Radiation and Isotopes*, **40** (10-12), 1077-1080.
- GRÜN, R. RHODES., E.J. (1992). Simulations of saturating exponential ESR/TL dose response curves-weighting of intensity values by inverse variance. *Ancient TL*, **10**(3), 50-56
- GRÜN, R. & SCHWARCZ, H.P. (1987): Some remarks on „ESR dating of bones“, *Ancient TL*, **5**, 1-9.
- GRÜN, R., TANI, A., GURBANOV, A., KOSHCHUG, D., WILLIAMS, I. & BRAUN, J. (1999): A new method for the estimation of cooling and denudation rates using paramagnetic centres in quartz: A case study on the Eldzhuritinsky Granite, Caucasus. *J. Geophys. Res. Solid*, **104**, 17531-17549.
- GRÜNENFELDER, M. & HAFNER, S. (1962): Über das Alter und die Entstehung des Rotondogranits. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **42**, 169-207.
- GRÜNENFELDER, M., HOFMÄNNER, F. & GRÖGLER, N. (1964): Heterogenität akzessorischer Zirkone und die petrographische Deutung ihrer Uran/Blei-Zerfallsalter. II. Präkambrische Zirkonbildung im Gotthardmassiv. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **44**, 543-558.
- GUÉRIN, G., JAIN, M., THOMSEN, K.J., MURRAY, A.S. & MERCIER, N. (2015): Modelling dose rate to single grains of quartz in well-sorted sand samples: The dispersion arising from the presence of potassium feldspars and implications for single grain OSL dating. *Quaternary Geochronology*, **27**, 52-65.
- GUÉRIN, G. (2018): Innovative Dose Rate Determinations for Luminescence Dating. *Elements*, **14**(1), 15-20.
- GUERROT, C. & STEIGER, R.H. (1991): Variscan granitoids from the Gotthard massif, Switzerland: U-Pb single zircon and Sr-Nd-data. *Terra abstracts*, **3**, 35.
- GÜNTHER, D., JACKSON, S.E. & LONGERICH, H.P. (1999): Laser ablation and arc/sparc solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochim. Acta B*, **54**, 381-409.
- GURALNIK, B., LI, B., JAIN, M., CHEN, R., PARIS, R.B., MURRAY, A.S., . . . & HERMAN, F. (2015): Radiation-induced growth and isothermal decay of infrared-stimulated luminescence from feldspar. *Radiation Measurements*, **81**, 224-231.
- HAFNER, S. (1958): Petrographie des südwestlichen Gotthardmassivs (zwischen St. Gotthardpass und Nufenenpass). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **38**, 255-362.
- HAFNER, S., GÜNTHER, A., BURCKHARDT, C.E., STEIGER, R.H., HANSEN, J.W. & NIGGLI, C.R. (1975): Geologischer Atlas der Schweiz 1:25000, Blatt 1251 Val Bedretto. *Schweiz. Geol. Komm.*

- HAGNI, R.D. (1986): Industrial applications of cathodoluminescence microscopy. In: HAGNI, R.D. (ed.): *Process Mineralogy IV: Applications to precious metal deposits, industrial minerals, coal, liberation, mineral processing, agglomeration, metallurgical products, and refractories, with special emphasis on cathodoluminescence microscopy*. TMS, Warrendale, Pennsylvania. 37-52.
- HALLBAUER, D.K. & KABLE, E.J.D. (1982): Fluid inclusions and trace element content of quartz and pyrite pebbles from Witwatersrand conglomerates: their significance with respect to the genesis of primary deposits. In: G.C. Amstutz et al. (eds.), *Ore Genesis – The State of the Art. Spec. Publ. No. 2 of the Soc. of Geology Applied to Mineral Deposits*, Springer, Berlin, 742-752.
- HALLIBURTON, L.E. (1985): Defect Models and Radiation-Damage Mechanisms in Alpha-Quartz. *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials*, **12**(1-4), 163-190.
- HALLIBURTON, L.E. (1989): ESR and optical characterization of point defects in quartz. *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 859-863.
- HALLIBURTON, L.E., HANTEHZADEH, M.R., MINGE, J., MOMBOURQUETTE, M.J. & WEIL, J.A. (1989): EPR study of Fe<sup>3+</sup> in  $\alpha$ -quartz: a reexamination of the lithium-compensated center. *Phys. Rev. B*, **40**, 2076-2081.
- HALLIBURTON, L.E., HOFSTAETTER, A., SCHARMANN, A., SCRIPSICK, M.P. & EDWARDS, G.J. (1993): Dose-rate dependence in the production of point defects in quartz. *Appl. Radiat. Isot.*, **66**, 273-277.
- HALLIBURTON, L.E., KOUMVAKALIS, N., MARKES, M.E. & MARTIN, J.J. (1981): Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub>: the role of aluminium. *J. Appl. Phys.*, **52**, 3565-3574.
- HALLIBURTON, L.E., PERLSON, B.D., WEEKS, R.A., WEIL, J.A. & WINTERSGILL, M.C. (1979): EPR-study of the E<sub>4</sub>' center in quartz. *Solid State Commun.*, **30**, 575-579.
- HANDY, M.R. & R. OBERHÄNSLI (2004): Explanatory Notes to the Map: Metamorphic structure of the Alps — Tectonic interpretation and outstanding problems. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **149**, 201-225.
- HARDTWIG, E. (1968): Fehler- und Ausgleichsrechnung. Hochschultaschenbücher-Verlag, Bibliographisches Institut AG, Mannheim.
- HEIM, A. (1921): *Geologie der Schweiz*, Band 2, Tauchnitz, Leipzig.
- HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W. & BIRD, D. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278A**, 1-229.
- HENNIG, G.J. & GRÜN, R. (1983): ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Review*, **2**, 157-238.
- HERRLING, T. (1988): EPR-Tomographie: Methoden der Gradientensteuerung und deren technische Realisierung in einem Zusatzgerät für ein EPR(CW)-Spektrometer. Dissertation, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin.

- HESS, J.C., LIPPOLT, H.J., GURBANOV, A.G. & MICHALSKI, I. (1993): The cooling history of the late pliocene Eldzhurtinskiy granite (Caucasus, Russia) and the thermochronological potential of grain-size/age relationships. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 393-406.
- HEZNER, L. (1908): Petrographische Untersuchungen der kristallinen Schiefer auf der Südseite des St. Gotthard (Tremolaserie). *N. Jb. Miner. Geol. Paläont. Beilb.*, **27**, 157-218.
- HIRSCHMANN, G. (1996). KTB - The structure of a Variscan terrane boundary: Seismic investigation - Drilling - Models. *Tectonophysics*, **264**(1-4), 327-339.
- Hitt, K.B. & Martin, J.J. (1983): Radiation-induced mobility of lithium and sodium in alpha-quartz. *J. Appl. Phys.*, **54**, 5030-5031.
- HOFMÄNNER, F. (1964): Petrographische Untersuchung der granitoiden Gesteine zwischen Gotthard und Witenwasserrenneuß (Gamsbodengneis, Cacciolagranit, Winterhornaplitgranit). Dissertation, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich.
- HOSKINS, R.H. & PASTOR, R.C. (1960): Charred dextrose as a paramagnetic resonance standard. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1506.
- HUANG, R.F. & AUDETAT, A. (2012): The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **84**, 75-89.
- HUBER, H.M. (1943): Physiographie und Genesis der Gesteine im südöstlichen Gotthardmassiv. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **23**, 72-260.
- HUNZIKER, J.C., DESMONS, J., & HURFORD, A.J. (1992): Thirty-two years of geochronological work in the Central and Western Alps: a review on seven maps. *Mémoires de Géologie (Lausanne)*, **13**, p. 59.
- HURLEY, P.M. (1950): Distribution of radioactivity in granites and possible relation to helium age measurement. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **61**, 1-7.
- HUTTON, D.R. (1964): Paramagnetic resonance of Fe<sup>+++</sup> in amethyst and citrine quartz. *Phys. Lett.*, **12**, 310-311.
- HUTTON, D.R. & TROUP, G.J. (1966): Paramagnetic resonance centers in amethyst and citrine quartz. *Nature*, **211**, 621.
- IKEYA, M. (1978): Electron spin resonance as a method of dating. *Archaeometry*, **20**: 147-158.
- IKEYA, M. (1993): New applications of electron spin resonance. World Scientific, Singapore.
- IKEYA, M. (1994): ESR (EPR) dating based on natural radiation effects. *Nucl. Geophys.*, **8**, 201-224.

- IKEYA, M., DEVINE, S.D., WHITEHEAD, N.E. & HEDENQUIST, J.W. (1986): Detection of methane in geothermal quartz by ESR. *Chem. Geol.*, **56**, 185-192.
- IKEYA, M. & TOYODA, S. (1991): Thermal effect in metamorphic rock around an intrusion zone with ESR studies. *Appl. Mag. Res.*, **2**, 69-81.
- IMAI, N., SHIMOKAWA, K. & HIROTA, M. (1985): *ESR dating of volcanic ash*. *Nature*, **314**, 81.
- ISOYA, J., TENNANT, W.C. & WEIL, J.A. (1988): EPR of the TiO<sub>4</sub>/Li center in crystalline quartz. *J. Mag. Res.*, **70**, 70-98.
- ISOYA, J. & WEIL, J.A. (1979): Uncompensated Titanium(3+) center in alpha-quartz. *Phys.Stat.Sol. A*, **52**, K193-K197.
- ISOYA, J., WEIL, J.A., DAVIS, P.H. (1983): EPR of atomic hydrogen <sup>1</sup>H and <sup>2</sup>H in α-quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 335-343.
- ITOH, C., TANIMURA, K., ITOH, N. (1988): Optical studies of self-trapped excitons in SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 4693-4702.
- JÄGER, E. (1962): Rb-Sr-age determinations on micas and total rocks from the Alps. *J. geophys. Res.*, **67**, 5293-5306.
- JÄGER, E. (1979): The Rb–Sr method. In: JÄGER, E & HUNZIKER, J.C. (Ed.): *Lectures in isotope geology*. Springer-Verlag Berlin, 13-26.
- JÄGER, E. & NIGGLI, E. (1964): Rubidium-Strontium-Isotopenanalysen an Mineralen und Gesteinen des Rotondogranites und ihre geologische Interpretation. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **44**, 61-81.
- JÄGER, E., NIGGLI, E. & WENK, E. (1967): Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. *Beitr. Geol. Karte Schweiz*, Schweiz. Geol. Komm., 67 S.
- JANI, M.G. BOSSOLI, R.B. & HALLIBURTON, L.E. (1983): Further characterization of the E'1 center in crystalline SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, **27**, 2285-2293.
- JONAS, M. (1997a): Electron spin resonance dating and dosimetry of tooth enamel. Dissertation, Cavendish Laboratory, University of Cambridge.
- JONAS, M. (1997b): Concepts and methods of ESR dating. *Radiat. Meas.*, **27**, 943-973.
- KELLER, F. & SCHNEIDER, T.R. (1982): Der Furka-Basistunnel – Zur Eröffnung am 25. Juni 1982; Geologie und Geotechnik, *Schweiz.Ing.Arch.*, **100/24**, 512 -520.
- KELLER, F., WANNER, H. & SCHNEIDER, T.R. (1987): Geologischer Schlussbericht Gotthard Straßentunnel. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, **70**, Schweiz. Geot. Komm.
- KIRMSE, R. & STACH, J. (1985): *ESR-Spektroskopie*. Akademie-Verlag, Berlin.

- KISSLING, E. (1976): Radiometrische Untersuchungen im Rotondogranit. Diplomarbeit, ETH Zürich. (unpubl.).
- KISSLING, E., LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1978): Radiometrische Untersuchungen am Rotondogranit. Schweiz. Min. Petr. Mitt., **58**, 357-388.
- KNEUBÜHL, F.K. (1960): Line shapes of electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses and viscous liquids. J. Chem. Phys. **33**, 1074-1078.
- KOHL, T., SIGNORELLI, S. & RYBACH, L. (2000): Constraints on PaleoTopography by revised Apatite Fission Track Uplift Rates. EGS, Nice.
- KOHLRAUSCH, F. (1996): Praktische Physik, B.G. Teubner, Stuttgart.
- KOMURA, K. & SAKANOUÉ, M. (1985): Gamma-ray spectroscopy for ESR dating. ESR Dating and Dosimetry (Ionics, Tokyo), 9-17.
- KOSHCHUG, D. G., & SOLOVYOV, Y. P. (1998). Accumulation of structural radiation defects in quartz in cooling systems: basis for dating. Physics and Chemistry of Minerals, **25**(3), 242-248
- KOSHCHUG, D.G., DEMIN, YU.I., ROMANOVSKAYA, M.A., FEDIUSHCHENKO, S.V. & CHERNUKHA, F.P. (1992). In: Mineralogy of quartz, Syktyvkar, S. 82 (Abstr., in russ.)
- KOSTOV, R.I. & BERSHOV, L.V. (1987): Systematic of paramagnetic electron hole-centers in natural quartz. Izv. AN SSSR, ser. geol., **7**, 80-87.
- KOUMVAKALIS, N. (1980): Defects in crystalline SiO<sub>2</sub>: Optical absorption of the aluminium-associated hole center. J. Appl. Phys., **51**, 5528-5532.
- KREUZER, F. (1982): Geschichte des Landes um die Furka. Nijmegen. Eigenverlag, 216 S.
- KRIEGER, H. (1997): Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz. Band 2, B.G. Teubner, Stuttgart.
- KRONENBERG, A.K., KIRBY, S.H., AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1986): Solubility and diffusional uptake of hydrogen in quartz at high water pressures: Implications for hydrolytic weakening. J. Geophys. Res., **91**, 12723-12744.
- KRONENBERG, A.K. (1994): Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. in: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V.(eds.), Silica: Physical behaviour, geochemistry and materials applications, Rev. Mineral., **29**, 123-176.
- KVALE, A. (1957): Gefügestudien im Gotthardmassiv und den angrenzenden Gebieten. (Vorläufige Mitteilung) Schweiz. Min. Petr. Mitt., **37**, 398-434.
- KVALE, A. (1966): Gefügestudien im Gotthardmassiv und den angrenzenden Gebieten. Sonderveröff. Schweiz. Geotech. Geol. Komm., Kümmerly & Frey.

- LABHART, T.P. (1977): Aarmassiv und Gotthardmassiv. Sammlung geologischer Führer, **63**, Bornträger, Berlin.
- LABHART, T.P. (2005): Blatt 1251 Val Bedretto. – Geol. Atlas Schweiz 1:25000, Erläut. 68.
- LABHART, T. (2012): Blatt 1231 Urseren. – Geol. Atlas Schweiz 1:25000, Karte 133.
- LABHART, T. & RENNER, F. (2012): Blatt 1231 Urseren. – Geol. Atlas Schweiz 1:25000, Erläut. 133.
- LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1971): Abundance and distribution of uranium and thorium in the syenite of Piz Giuv (Aar-Massif, Switzerland). *Chem. Geol.*, **7**, 237-251.
- LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1972): Der Vallorcine-Granit und seine radiometrischen Anomalien. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, **52**, 571-574.
- LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1974): Granite und Uranvererzungen in den Schweizer Alpen. *Geol. Rundschau*, **63**, 135-147.
- LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1976): Radioaktivitätsprofile durch den Zentralen Aaregranit im Bereich der Schweizer Geotraverse. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **56**, 669-673.
- LABHART, T.P. & RYBACH, L. (1980): Radiometrische Stollenprofile durch zentralmassivische Granite im Bereich der Schweizer Geotraverse. *Eclogae geol. Helv.*, **73**, 571-581.
- LEHMANN, C. (1977): Interaction of radiation with solids and elementary defect production. North-Holland, Amsterdam.
- LEHMANN, G. (1967): Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe von Amethyst. *Z. Naturforsch.*, **22a**, 2080-2085.
- LEHMANN, G. (1971a): The structure of yellow iron centers in quartz. *Phys. Stat. Sol. B*, **48**, K65-K67.
- LEHMANN, G. (1971b): Yellow color centers in natural and synthetic quartz. *Phys. Kondens. Materie*, **13**, 297-306.
- LEHMANN, G. (1975): On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a discussion. *Am. Mineral.*, **60**, 335-337.
- LEHMANN, G. (1977): Über die Farburgaben natürlicher Citrine. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **26**, 53-60.
- LEHMANN, G. & BAMBAUER, H.U. (1973): Quarzkristalle und ihre Farben. *Angew. Chem.*, **7**, 281-289.
- LEHMANN, G. & MOORE, W.J. (1966): Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1741-1745.

- LELOUP, P.H., ARNAUD, N., SOBEL, E. R. & LACASSIN, R. (2005): Alpine thermal and structural evolution of the highest external crystalline massif: The Mont Blanc. *Tectonics*, **24**(4), TC4002.
- LI, B. & LI, S.H. (2012): Determining the cooling age using luminescence-thermochronology. *Tectonophysics*, **580**, 242-248.
- LIU, C.R. & GRÜN, R. (2011): Fluvio-mechanical resetting of the Al and Ti centres in quartz. *Radiation Measurements*, **46**(10), 1038-1042.
- LOIDA, A. (1979): Die Kristallchemie von Granat und die Triklinität der Alkalifeldspäte als petrogenetische Indikatoren in Verbindung mit der Kristallisationsgeschichte granitischer Gesteine des Gotthardmassivs/Schweiz. Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- LONGERICH, H.P., JACKSON, S.E., & GÜNTHER, D. (1996): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal Analytical Atomic Spec.*, **11**, 899-904.
- LÜTZENKIRCHEN, V. (2002): Structural geology and hydrogeology of brittle fault zones in the Central and Eastern Gotthard massif, Switzerland. Dissertation, ETH Zürich, 14749.
- LÜTZENKIRCHEN, V. & S. LOEW (2011): Late Alpine brittle faulting in the Rotondo granite (Switzerland): deformation mechanisms and fault evolution. *Swiss Journal of Geosciences*, **104**(1), 31-54.
- LUFF, B.J. & TOWNSEND, P.D. (1990): Cathodoluminescence of synthetic quartz. *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 8089-8097.
- LYONS, R., BRENNAN, B., & HOSKING, P. (1992). Estimation of accumulated dose and its uncertainties: potential pitfalls in curve fitting. *Ancient TL*, **10**(3), 42-49.
- MACKEY, J.H. (1963): EPR-study of impurity-related color centers in germanium doped-quartz. *J. Chem. Phys.*, **39**, 74-83.
- MACKEY, J.H., BOSS, J.W. & WOOD, D.E. (1970): EPR study of substitutional-aluminium-related hole centers in synthetic alpha-quartz. *J. Magn. Res.*, **3**, 44-54.
- MAJER, V. (1982): Grundlagen der Kernchemie. Carl Hanser Verlag, München.
- MALTEMPO, M.M. (1986): Differentiation of spectral and spatial components in EPR imaging using 2-D image reconstruction algorithms. *J. Magn. Reson.*, **69**, 156-161.
- MALTEMPO, M.M.; EATON, S.S. & EATON, G.R. (1987): Spectral-spatial two-dimensional EPR imaging. *J. Magn. Reson.*, **72**, 449-455.
- MALTEMPO, M.M.; EATON, S.S. & EATON, G.R. (1991a): Spectral-spatial imaging. In: EATON, G.R., EATON, S. S. & OHNO, K. (Ed.): EPR imaging and in vivo EPR. CRC Press, Boca Raton, 135-143.

- MALTEMPO, M.M.; EATON, S.S. & EATON, G.R. (1991b): Algorithms for spectral-spatial imaging with a "missing angle". In: EATON, G.R.; EATON, S. S. & OHNO, K. (Ed.): EPR imaging and in vivo EPR. CRC Press, Boca Raton, 145-152.
- MANUILOVA, M.M., DANILEVICH, A.M., KOTOV, A.B. & KIRIKOV, A.D. (1983): Die Rolle des Aluminiums in der Quarzstruktur als Parameter für die Bedingungen der Granitbildung. *Sovietskaya Geologiya*, **7**, 77-87. (in russ.).
- MARFUNIN, A.S. (1979): Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- MARKES, M.E. & HALLIBURTON, L.E. (1979): Defects in synthetic quartz: Radiation-induced mobility of interstitial ions. *J. Appl. Phys.*, **50**, 8172-8180.
- MARSHALL, D.J. (1988): Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Boston.
- MASCHMEYER, D. & LEHMANN, G. (1983): A trapped-hole center causing rose coloration of natural quartz. *Z. Kristallogr.*, **163**, 181-196.
- MATTER, A. & RAMSEYER, K. (1985): Cathodoluminescence microscopy as a tool for provenance studies of sandstones. In: Zuffa, G.G. (Ed.): Provenance of arenites. D. Reidel Publishing Company, 191-211.
- MATARRESE, L.M., WELLS, J.S. & PETERSON, R.L. (1969): EPR spectrum of Fe<sup>3+</sup> in synthetic brown quartz. *J. Chem. Phys.*, **50**, 2350-2360.
- MATYASH, I.V., BRIK, A.B., ZAYATS, A.P. & MASYKIN, V.V. (1987): Radiospektroskopie von Quarz. *Naukova Dumka*. Kiew. (in russ.).
- MAYER-KUCKUK, T. (1997): Atomphysik. Teubner, Stuttgart.
- MCMORRIS, D.W. (1970): ESR detection of fossil alpha damage in quartz. *Nature*, **226**, 146-148.
- MEDICI, F.V. (1992): Zusammenhänge zwischen lokaler Geologie und Radon-Konzentration in Wohnhäusern; Erste Ergebnisse aus der Schweiz. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 9931.
- MEJDAHL, V. (1979): Thermoluminescence dating: beta-dose attenuation in quartz grains. *Archaeometry*, **21**, 61-72.
- MELNIKOV, P.V., MOISEYEV, B.M. & SHEKHVATOV, D.B. (1989): Natural Radiational Properties of Al-O Center in Quartz. *Geokhimiya*, **7**, 1015-1020.
- MEYER, B.K., LOHSE, F., SPAETH, J.M. & WEIL, J.A. (1984): Optically detected magnetic resonance of the [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup> centre in crystalline quartz. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, L31-L36.
- MIKI, T. & IKEYA, M. (1982): Physical Basis of Fault Dating with Electron-Spin-Resonance. *Naturwissenschaften*, **69**(8), 390-391.



- MINEEVA, R.M., BERSHOV, L.V. & PETROV, I. (1991): EPR poverkhnostno-svyazannogo iona  $\text{Fe}^{3+}$  v polikristallicheskom kvartse. Dokl. AN SSSR, **321**, 368-372.
- MINGE, J., MOMBOURQUETTE, M.J., WEIL, J.A. (1990): EPR study of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\alpha$ -quartz: the sodium-compensated center. Phys. Rev. B, **42**, 33-36.
- MOISEEV, B.M. (1985): Natural radiation processes in minerals. Nedra, Moskau. (in russ.).
- MOISEEV, B.M. & MELNIKOV, P.V. (1985): Paleodosimetry using distinct radiation centers in quartz. Dokladii Akademia Nauk, Mineralogie, **1**, 198-200. (in russ.)
- MOMBOURQUETTE, M.J., TENNANT, W.C. & WEIL, J.A. (1986): EPR study of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\alpha$ -quartz: A reexamination of the so-called I center. J. Chem. Phys., **85**, 68-79.
- MOMBOURQUETTE, M.J. & WEIL, J.A. (1987): Modeling  $\text{Fe}^{3+}$  in quasitetrahedral surroundings using the Newman superposition model. J. Chem. Phys., **87**, 3385-3391.
- MOMBOURQUETTE, M.J., MINGE, J., HANTEHZADEH, M.R., WEIL, J.A. & HALLIBURTON, L.E. (1989): Electron paramagnetic resonance study of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\alpha$ -quartz: hydrogen-compensated center, Phys. Rev. B, **39**, 4004-4008.
- MÜLLER, A. (2000): Cathodoluminescence and characterization of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen.
- MÜLLER, A., HERRINGTON, R., ARMSTRONG, R., SELTMANN, R., KIRWIN, D.J., STENINA, N.G. & KRONZ, A. (2010): Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits. Mineralium Deposita, **45**(7), 707-727.
- MÜLLER, A., SELTMANN, R. & BEHR, H.J. (2000): Application of cathodoluminescence to magmatic quartz in a tin granite – case study from Schellerhau granite complex, eastern Erzgebirge, Germany, Mineral Deposita, **35**, 169-189.
- MÜLLER, A., WANVIK, J.E. & IHLEN, P.M. (2012): Petrological and chemical characterization of high-purity quartz deposits with examples from Norway. In: GÖTZE, J & MÖCKEL, R. (eds.): Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, Springer Geology, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 71-118.
- MULLIS, J. (1974): Zur Entstehungsgeschichte der alpinen Zerrklüfte. Uerner Miner. Freund, **6**, 77-88.
- MULLIS, J. (1976): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle in Val d'Illeiez (Wallis, Schweiz). Schweiz. Min. Petr. Mitt., **56**, 219-268.
- MULLIS, J. (1979): System Methane-Water as a Geologic Thermometer and Barometer from the External Part of the Central Alps. Bulletin De Mineralogie, **102**(5-6), 526-536.
- MULLIS, J. (1983): Einschlüsse in Quarzkristallen der Schweizer Alpen und ihre mineralogisch-geologische Bedeutung. Bull. Soc. Nat., **72**(1/2), 5-19.

- MURITH, C. & GURTNER, A. (1993): Mesures in situ et irradiation externe. In: Environmental Radioactivity and Radiation Exposure in Switzerland (Annual Reports 1990, 1991 and 1992). BAG-Bericht. Bundesamt für Gesundheitswesen; Abteilung Strahlenschutz, Bern.
- Nambi, K.S.V. & Aitken, M.J. (1986): Annual dose conversion factors for TL and ESR dating. *Archaeometry*, **28**, 202-205.
- Nagy, V. (1994): Quantitative EPR: Some of the most difficult problems. *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 259-285.
- Nassau, K. & Prescott, B.E. (1975): A reinterpretation of smoky quartz. *Phys. Stat. Sol.*, **29**, 659-663.
- Nettar, D. & Villafranca, J.J. (1985): A program for EPR powder spectra simulation. *J. Magn. Res.*, **64**, 61-65.
- NEUSER, R.D., RICHTER, D.K. & VOLLBRECHT, A. (1988): Natural quartz with brown/ violet cathodoluminescence - Genetic aspects evident from spectral analysis. *Zbl. Geol. Paläont., Teil I*, **H.7/8**, 919-930.
- NEUSER, R.D., BRUHN, F., GÖTZE, J., HABERMANN, D., RICHTER, D.K. (1996): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. *Zbl. Geol. Paläont., Teil I*, **H. 1/2**, 287-306.
- Niggli, E. (1944): Das westliche Tavetscher Zwischenmassiv und der angrenzende Nordrand des Gotthardmassivs. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **24**, 58-301.
- NIGGLI, E. (1948): Zur zeitlichen Abfolge der magmatischen und metamorphosierenden Vorgänge im Gotthardmassiv. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **28**, 165-177.
- NIGGLI, E. (1970): Alpine Metamorphose und alpine Gebirgsbildung. *Fortschritte der Mineralogie*, **47**(1), 16-26
- NIGGLI, E. (1974): Alpine Metamorphose von Erzvorkommen der Schweizer Alpen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **54**, 595-608.
- NIGGLI, E. & NIGGLI, C.R. (1965): Karte der Verbreitung einiger Mineralien der alpidischen Metamorphose in den Schweizer Alpen (Stilpnomelan, Alkali-Amphibol, Chloritoid, Staurolith, Disthen, Sillimanit). *Eclogae geol. Helv.*, **58**, 335-368.
- NORMAN MD, PEARSON NJ, SHARMA A, GRIFFIN WL (1996) Quantitative analysis of trace-elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostand. Newslett.*, **20**, 247-261.
- NUNES, P.D., STEIGER, R.H. (1974): A U-Pb zircon, and Rb-Sr and U-Th-Pb whole-rock study of a polymetamorphic terrane in the Central Alps, Switzerland. *Contr. Mineral. Petrol.*, **47**, 255-280.

- NUTALL, R.H.D. & WEIL, J.A. (1981a): The magnetic properties of the oxygen-hole aluminium centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. I. [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>. *Can. J. Phys.*, **59**(11), 1696-1708.
- NUTALL, R.H.D. & WEIL, J.A. (1981b): The magnetic properties of the oxygen-hole aluminium centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. II. [AlO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> and [AlO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>+</sup>. *Can. J. Phys.*, **59**(11), 1709-1718.
- NUTALL, R.H.D. & WEIL, J.A. (1981c): The magnetic properties of the oxygen-hole aluminium centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. III. [AlO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. *Can. J. Phys.*, **59**(12), 1886-1892.
- OBERHOLZER, W. (1954): Die nördliche und südliche Sedimentbedeckung des westlichen Gotthardmassivs. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **34**, 518-519.
- OBERHOLZER, W. (1955): Geologie und Petrographie des westlichen Gotthardmassivs. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **35**, 320-409.
- OBERLI, F., SOMMERAUER, J. & STEIGER, R.H. (1981): U-(Th)-Pb systematics and mineralogy of single crystals and concentrates of accessory minerals from the Cacciola granite, central Gotthard massif, Switzerland. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **61**, 323-348.
- O'BRIEN, M.C.M. (1955): The structure of the colour centers in smoky quartz. *Proc. Roy. Soc. A.*, **231**, 404-414.
- OKADA, M., RINNEBERG, H., WEIL, J.A. & WRIGHT, P.M. (1971): EPR of Ti<sup>3+</sup> centers in alpha-quartz. *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 275-276.
- ORLENEV, P.O. (1984): Stable paramagnetic centers in natural quartz: method of determination of absolute concentration and their variation in powder samples. *Mineralogicheskij Zhurnal*, **6**, 17-24 (in russ.).
- PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D. (2000): Cathodoluminescence in geosciences. Springer Verlag Berlin.
- PAKE, G.E. (1962): Paramagnetic resonance. W.A. Benjamin, Inc., New York.
- PASTORELLI, S., MARINI, L. & HUNZIKER, J.C. (2001): Chemistry, isotope values (δD, δ<sup>18</sup>O, δ<sup>34</sup>S<sub>SO4</sub>) and temperatures of the water inflows in two Gotthard tunnels, Swiss Alps, *Applied Geochemistry*, **16**, 633-649.
- PAVLISHIN, V.I. (1983): Typomorphie von Quarz, Glimmer und Feldspat in endogenen Bildungen. *Naukova Dumka, Kiev.* (in russ.)
- PERNY, B., EBERHARDT, P., RAMSEYER, K., MULLIS, J. & PANKRATH, R. (1992): Microdistribution of Al, Li and Na in α-quartz: possible causes and correlation with short lived cathodoluminescence. *Am. Mineral.*, **77**, 534-544.
- PERRY, E.C. (1971): Implications for geothermometry of aluminum substitution in quartz from Kings Mountain, North Carolina. *Contr. Mineral. Petrol.*, **30**, 125-128.

- PETROV, I., AGEL, A., BERSHOV, L.V. & HAFNER, S.S. (1990a): Aluminium traces in quartz as indicator for temperature of formation. KTB-Report **90-4**, 561.
- PETROV, I., AGEL, A., BERSHOV, L.V. & HAFNER, S.S. (1990b): Thermally stable and metastable structural defects in quartz from KTB samples. KTB-Report **90-4**, 562.
- PETROV, I. (1992): Application of EPR spectroscopy in mineralogy, petrology, and geology. *Trends in Mineral.*, **1**, 193-267.
- PIFFNER, O.A. (2015): *Geologie der Alpen*, Haupt-Verlag, Bern Stuttgart Wien.
- PLÖTZE, M. (1995): EPR-Untersuchungen an Quarz, Scheelit und Fluorit aus hochthermalen Seltenmetallvererzungen. Dissertation, Technische Universität Freiberg.
- PLÖTZE, M., SCHERER, T. & HAFNER, S.S. (1994): Paramagnetische Defekte im Quarz des Eldzhurtinskiy-Granits (Russland) und ihre thermische Stabilität. *Eur. J. Mineral., Berichte der DMG, Beih. zu Vol. 6*, No.1, 215.
- POOLE, C.P. & FARACH, H.A. (1972): *The theory of magnetic resonance*. Wiley, New York, 467 S.
- POOLE, C.P., FARACH, H.A. & BISHOP, T.P. (1978): Electron spin resonance of minerals.- Part II silicates. *Mag. Res. Rev.*, **4**, 225-289.
- POOLE, C.P. (1983): *Electron spin resonance*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York.
- PORAT, N. & SCHWARCZ, H.P. (1995): Problems in determining lifetimes of ESR signals in natural and burned flint by isothermal annealing. *Radiation Measurements*, **24**(2), 161-167.
- POTY, B.P., STALDER, H.A. & WEISBROD, A.M. (1974): Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **54**, 717-752.
- PRIMAK, W. (1955): Kinetics of processes distributed in activation energy. *Phys. Rev.*, Vol. **100**, No.6, 1677-1689.
- PRUDNIKOVA, A.D., KOSHCHUG, D.G., VYATKIN, S.V., BAKSHEEV, I.A., NAGORNAYA, E.V., MARUSHCHENKO, L.I., NIKOLAEV, YU.N. & CHITALIN A.F. (2017): The Crystallization Temperature of Vein Quartz Estimated from the Concentration of the Titanium Paramagnetic Center in Quartz: A Case Study of the Peschanka Porphyry Copper–Molybdenum–Gold Deposit, Western Chukchi Peninsula, Russia. *Moscow University Geology Bulletin*, 2017, **72**, No. 2, pp. 106–114.
- PRYER, L.L. (1993): Microstructures in Feldspars from a Major Crustal Thrust Zone - the Grenville Front, Ontario, Canada. *Journal of Structural Geology*, **15**(1), 21-36.
- PRYER, L.L. & ROBIN, P.Y.F. (1995): Retrograde Metamorphic Reactions in Deforming Granites and the Origin of Flame Perthite. *Journal of Metamorphic Geology*, **13**(6), 645-658.

- PRYER, L.L. & ROBIN, P.Y.F. (1996): Differential stress control on the growth and orientation of flame perthite: A palaeostress-direction indicator. *Journal of Structural Geology*, **18**(9), 1151-1166.
- RAKOV, L.T. (1997): Radiation properties of crystal defects in quartz. *Geokhimiya*, **6**, 637-643. (in russ.).
- RAKOV, L.T., MILOVIDOVA, N.D., KUVSHINOVA, K.A. & MOISEEV, B.M. (1985): Study of Ge-Centers in Natural Polycrystalline Quartz by Electron-Spin-Resonance Technique. *Geokhimiya*, **9**, 1339-1344.
- RAKOV, L.T., KUVSHINOVA, K.A., MOISEYEV, B.M., PLESKOVA, M.A. & KANDINOV, M.N. (1991): Typomorphic significance of certain Ti centres in quartz. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **317**, 181-185.
- RAMSEYER, K., BAUMANN, J., MATTER, A. & MULLIS, J. (1988): Cathodoluminescence colours of  $\alpha$ -quartz. *Min. Mag.*, **52**, 669-677.
- RAMSEYER, K., FISCHER, J., MATTER, A., EBERHARDT, P. & GEISS, J. (1989): A cathodoluminescence microscope for low intensity luminescence. *J. Sediment. Petrol.*, **59**, 619-622.
- RAMSEYER, K. & MULLIS, J. (1990): Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of alpha-quartz. *Am. Miner.*, **75**, 791-800.
- RAMSEYER, K. & MULLIS, J. (2000): Geologic application of cathodoluminescence of silicates. In: Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. & Ohnenstetter, D. (Eds.): *Cathodoluminescence in geosciences*. Springer Verlag Berlin, 178-191.
- REGULLA, D.F. & DEFFNER, U. (1982): Dosimetry by ESR spectroscopy of alanine. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101-1114.
- REMOND, G., CESBRON, F., CHAPOULIE, R., OHNENSTETTER, D., ROUQUES-CARMES, C. & SCHVOERER, M. (1992): Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning Microscopy*, **6**(1), 23-69.
- RINK, W.J. & ODOM, A.L. (1991): Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: implications for geochronometry. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18**, 163-173.
- RINNEBERG, H. & WEIL, J.A. (1972): EPR-studies of  $Ti^{3+}$ - $H^+$  centers in X-irradiated  $\alpha$ -quartz. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2019-2028.
- ROSSMAN, G.R. (1994): Colored varieties of the silica minerals. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V. (eds.): *Silica: Physical behaviour, geochemistry and materials applications*, *Rev. Mineral.*, **29**, 433-467.
- RUDRA, J.K., FOWLER, W.B. & FEIGL, F.J. (1985): Model for the  $E'_2$  center in alpha quartz. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2614-2617.

- RYBACH, L. & BUNTEBARTH, G. (1981): Heat-generating radio elements in granitic magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **10**, 395-404.
- RYBACH, L. & BUSSLINGER, A. (1999): Prognose der Felstemperatur Gotthard Basistunnel. Vorerkundung und Prognose der Basistunnels am Gotthard und am Lötschberg, GEAT symposium 1999 Zürich, Balkema.
- RYBACH, L. & HAFNER, S. (1962): Radioaktivitätsmessungen an Gesteinen des St. Gotthard-Profils. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **42**, 209-219.
- RYBACH, L., HAFNER, S. & WEIBEL, M. (1962): Die Verteilung von U-Th, Na, K und Ca im Rotondogranit. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **42**, 307-320.
- RYBACH, L. & LABHART, T.P. (1973): Regelmässigkeiten der Radioaktivitätsverteilung in granitischen Gesteinskörpern (Beispiele aus den Schweizer Alpen). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **53**, 379-384.
- RYBACH, L. & SCHWARZ, G.F. (1995): Ground gamma radiation maps: processing of airborne, laboratory, and *in situ* spectrometry data. *First Break*, **13**, 97-104.
- RYKART, R. (1989): Quarz-Monographie. Ott-Verlag, Thun.
- SANZELLE, S., FAIN, J., MIALLIER, D., MONTRET, M. & PILLEYRE, T. (1993). Exponential regressions for TL/ESR using regenerated dose response curves. *Ancient TL*, **11**(1), 6-13.
- SANZELLE, S., MIALLIER, D., PILLEYRE, T., FAIN, J. & MONTRET, M. (1996). A new slide technique for regressing TL/ESR dose response curves - Intercomparisons with other regression techniques. *Radiation Measurements*, **26**(4), 631-638.
- SATO, T., SUITO, K. & ICHIKAWA, Y. (1985): Characteristics of ESR and TL signals on quartz from fault regions. In: Ikeya, M., Miki, T. (eds.), *ESR dating and dosimetry*. Ionics, Tokyo, 267-274.
- SCALA, C.M. & HUTTON, D.R. (1976): Site assignment of Fe<sup>3+</sup> in a-quartz. *Phys. Stat. Sol. B*, **73**, K115-K117.
- SCHERER, T., AGEL, A. & HAFNER, S.S. (1993): Determination of uplift rates using EPR investigations of quartz. *KTB-Report*, **93-2**, 121-124.
- SCHERER, T., PLOETZE, M. & HAFNER, S.S. (1994): Paramagnetic defects of quartz in KTB and a drilling profile from Eldzhurtinskiy Granite, Russia. *KTB-Report*, **94-2**, B 25.
- SCHERER, T. & HAFNER, S.S. (1996): Defects in diamond of different geological origin. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, XXXVII, Supplementum.
- SCHERER, T., HAFNER, S.S., SUKHARZHEVSKIY, S.M., SHAFRANOVSKIY, G.I. & HALLBAUER, D.K. (1997): Defects in natural diamonds depending on geological environment. *Proc.30<sup>th</sup> Int'l. Geol. Congr.*, **16**, 1-15.

- SCHERER, T. (2000): Strahleninduzierte Defekte in Quarz als Indikator metamorpher Prozesse. *Eur. J. Mineral., Berichte der DMG, Beih. Zu Vol. 12*, No. 1, 178.
- SCHERER, T., VAN DEN KERKHOFF, A.M. & HAFNER, S.S. (2001): Cathodoluminescence and EPR characteristics of diamond from impact structures. In: *Cathodoluminescence in Geosciences: New insights from CL in combination with other techniques. CL 2001 Freiberg, Abstracts*, 119-120.
- SCHMID, S. M., PFIFFNER, O. A., FROITZHEIM, N., SCHÖNBORN, G. & KISSLING, E. (1996): Geophysical-geological transect and tectonic evolution of the Swiss-Italian Alps. *Tectonics*, **15**(5), 1036-1064.
- SCHMID, S.M., FÜGENSCHUH, B., KISSLING, E., & SCHUSTER, R. (2004): Tectonic map and overall architecture of the Alpine orogen. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **97**(1), 93-117.
- SCHMITZ, B., JAKUBITH, M. & LEHMANN, G. (1979): A simple and convenient EPR standard for determination of g-factors and spin concentrations. *Z. Naturforsch.*, **34 a**, 906-908.
- SCHNADT, R. & RÄUBER, A. (1971): Motional effects in the trapped-hole center in smoky quartz. *Solid State Commun.*, **9**, 159-161.
- SCHNADT, R. & SCHNEIDER, J. (1970): The electronic structure of the trapped-hole center in smoky quartz. *Physik der kondensierten Materie*, **11**, 19-42.
- SCHNEIDER, F. & PLATO, M. (1971): *Elektronenspin-Resonanz*. Verlag Karl Thiemig, München.
- SCHÖNWIESE, C.D. (1992): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. Gebrüder Bornträger, Berlin.
- SCHUMANN, W. (1991): *Der neue BLV Steine- und Mineralienführer*. BLV-Verlagsgesellschaft mbH, München.
- SCHWARZ, G.F., KLINGELÉ, E.E. & RYBACH, L. (1992): Airborne radiometric mapping in Switzerland. *Beitr. Geol. Schweiz, Geophysik*, **25**, 66 S.
- SCHWARZ, G.F., RYBACH, L. & KLINGELÉ, E.E. (1994): Data processing and mapping in airborne radiometric surveys. *ITC-Journal*, **1994-1**, 34-39.
- SCOTFORD, D.M. (1975): A test of aluminium in quartz as a geothermometer. *Am. Min.*, **60**, 139-142.
- SERGEEV, S.A., MEIER, M. & STEIGER, R.H. (1993): Hercynian granitoid magmatism in the Gotthard massif: a discontinuous process? *SANW-Tagung Bagnes-Verbier, Abstracts*, 107.
- SERGEEV, S.A., MEIER, M. & STEIGER, R.H. (1995): Improving the resolution of single grain U/Pb-dating by use of zircon extracted from feldspar: application to the Variscan magmatic cycle in the Central Alps. *Earth Planet. Sci. Letters*, **134**, 37-51.

- SERGEEV, S.A. & STEIGER, R.H. (1993): High-precision U-Pb single zircon dating of Variscan and Caledonian magmatic cycles in the Gotthard massif, Central Swiss Alps. *Terra Nova Abstracts*, **5**, 394-395.
- SERGEEV, S.A., STEIGER, R.H. (1995): Caledonian and Variscan granitoids of the Gotthard massif: new geochronological and geochemical results. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **75**(2), 315-316.
- SERGEEV, S.A. & STEIGER, R.H. (1996): New estimate of emplacement and source ages of the acid gneisses constituting the pre-Alpine basement: single-zircon and zircon fragment U/Pb dating. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **76**(1), 121-122.
- SERGEEV, S.A. & STEIGER, R.H. (1998): Application of novel sub-grain scale analytical techniques in zircon U/Pb geochronology to enhance the history of the polymetamorphic augen gneiss (Central Swiss Alps). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **78**(1), 204-205.
- SHIMOKAWA, K. & IMAI, N. (1987): Simultaneous determination of alteration and eruption ages of volcanic rocks by electron spin resonance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(1), 115-119.
- SIEBERT, D., DAHLEM, J. & NAGY, V. (1994): Importance of transition probability values for accurate EPR concentration measurements. *Anal. Chem.*, **66**, 2640-2646.
- SILSBEE, R.H. (1961): Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1459-1462.
- SINGER, L.S. (1959): Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1463.
- SIPLING, P. & YUND, R. (1974): Kinetics of Al/Si disordering in alkali feldspars. In: Hofman, A.W. et al., (Eds.): *Geochemical Transport and Kinetics*. Carnegie Institute of Washington, 185-193.
- SMEDLEY, R.K. (2018): Telling the Time with Dust, Sand and Rocks. *Elements*, **14**(1), 9-14.
- SMITH, G., VANCE, E.R., HASAN, Z., EDGAR, A. & RUNCIMAN, W.A. (1978): A charge transfer mechanism for the colour of rose quartz. *Phys. Stat. Sol. A*, **46**, K135-K140.
- SMITH, J.V. & STENSTROM, R.C. (1965): Electron-excited luminescence as a petrologic tool. *J. Geol.*, **73**, 627-635.
- Smith, J.V. & Steele, I.M. (1984): Chemical substitution in silica polymorphs. *N. Jb. Miner. Mh.*, **3**, 137-144.
- SOLNTSEV, V.P. (1973): Extrinsic and intrinsic defects in the group of sheelite, zircon and quartz. *Sobstvenniy. Dissertation*, Novosibirsk. (in russ.)
- SONDER, R. (1921): Untersuchungen über den Differentiationsverlauf der spätpaläozoischen Granitintrusionen im zentralen und westlichen Gotthardmassiv. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **1**, 323-391.



- SPAETH, J.-M., NIKLAS, J.R. & BARTRAM, R.H. (1992): Structural analysis of point defects in solids. Springer Verlag, Berlin.
- SPRUNT, E.S., DENGLER, L.A. & SLOAN, D. (1978): Effects of metamorphism on quartz cathodoluminescence. *Geology*, **6**, 305-308.
- SPRUNT, E.S. (1981): Causes of quartz cathodoluminescence colors. *Scan. Electron Micr.*, 525-535.
- STALDER, H.A., SICHER, V. & LUSSMANN, L. (1980): Die Mineralien des Gotthardbahntunnels und des GotthardStraßentunnels N2. REPOF AG, Gurtellen, 160 S.
- STAPELBROEK, M., GRISCOM, D.L., FRIEBELE, E.J. & SIGEL, G.H.JR. (1979): Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas. *J. Non-crystal. Solids*, **32**, 313-326.
- STAVROV, O.D., MOISEEV, B.M. & RAKOV, L.T. (1978): Relation between content of alkali metals and concentration of aluminium centers in quartz. *Geochem. Int.*, **15**, 5-10.
- STECK, A. & BURRI, G. (1971): Chemismus und Paragenese von Granaten aus Granitgneisen der Grünschiefer- und Amphibolitfazies der Zentralalpen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **51**, 534-538.
- STECK, A. (1976): Albit-Oligoklas-Mineralgesellschaften der Peristeritlücke aus alpinmetamorphen Granitgneisen des Gotthardmassivs. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **56**, 269-292.
- STEGGER, P & LEHMANN, G. (1989a): The structures of three centers of trivalent iron in  $\alpha$ -quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 401-407.
- STEGGER, P. & LEHMANN, G. (1989b): Dynamic effects in a new substitutional center of trivalent iron in quartz. *Phys. Stat. Sol. B*, **151**, 463-467.
- STEIGER, R. (1961): Die Hornblende der Tremolaserie. Teil I. Chemismus und Dichte der Hornblenden. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **41**, 127-156.
- STEIGER, R. (1962): Petrographie und Geologie des südlichen Gotthardmassivs zwischen St. Gotthard- und Lukmanierpass. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **42**, 381-577.
- STEVENS KALCEFF, M.A. & PHILLIPS, M.R. (1995a): Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. *Phys. Rev. B*, **52**, 3122-3134.
- STEVENS KALCEFF, M.A. & PHILLIPS, M.R. (1995b): Electron irradiation induced outgrowths from quartz. *J. Appl. Phys.*, **77**, 4125-4127.
- STEVENS KALCEFF, M.A., PHILLIPS, M.R. & MOON, A.R. (1996): Electron irradiation-induced changes in the surface topography of silicon dioxide. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4308-4314.

- STEVENS KALCEFF, M.A., PHILLIPS, M.R. & MOON, A.R. (1997): Cathodoluminescence microcharacterization of the irradiation sensitive defect structure of amorphous silicon dioxide. *Microscopy and Microanalysis*, **3**, 751.
- STEVENS KALCEFF, M.A., PHILLIPS, M.R., MOON, A.R. & KALCEFF, W. (2000): Cathodoluminescence microcharacterization of silicon dioxide polymorphs. In: Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. & Ohnenstetter, D. (Eds.): *Cathodoluminescence in geosciences*. Springer Verlag Berlin, 193-224.
- STÖSSER, R. LIEBERENZ, M. & BACKS, D. (1984): Picein – ein Sekundärstandard zur EPR-g-Faktor- und Spinkonzentrationsmessung. *Experimentelle Technik der Physik*, **32**, 417-421.
- STRUNZ, H. & TENNYSON C. (1982): *Mineralogische Tabellen*. Akadem. Verl.-Ges. Geest & Portig, Leipzig.
- THIELE, I. & SCHERER, T. (2000): Diamanten im Nördlinger Ries. *Eur. J. Mineral., Berichte der DMG, Beih. zu Vol. 12*, No. 1, 213.
- TOCHILIN, E., GOLDSTEIN, N. (1966): Dose-rate and spectral measurements from pulsed X-ray generators. *Health Physics*, **12**, 1705-1713.
- TOYODA, S. & IKEYA, M. (1991): Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. *Geochem. J.*, **25**, 437-445.
- TOYODA, S., & IKEYA, M. (1994a): Formation of oxygen vacancies in quartz and its application to dating. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13**, 607-609.
- TOYODA, S., & IKEYA, M. (1994b): Dating of quartz with stable component of impurity centers. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13**, 625-628.
- TOYODA, S., KOHNO, H. & IKEYA, M. (1993): Distorted E'1 centers in crystalline quartz: an application to ESR dating of fault movements. *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 215-220.
- TROUP, G.J. & HUTTON, D.R. (1964): Paramagnetic resonance of Fe<sup>3+</sup> in kyanite. *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 1493-1499.
- TRÜMPY, R. (1980): An outline of the geology of Switzerland. In: TRÜMPY, R. (Ed.): *Geology of Switerland, a guide book*. Wepf, Basel.
- TRUESDELL, A.H. & FOURNIER, R.O. (1977): Procedure for estimating temperature of a hot-water component in a mixed water by using a plot of dissolved silica versus enthalpy. *Journal of Research of the US Geological Survey*, **5**(1), 49-52.
- USTASZEWSKI, M. (2007): *Active Tectonics in the Central and western Swiss Alps*. Dissertation Universität Bern.
- VALASEK, P., MÜLLER, S., FREI, W. & HOLLIGER, K. (1991): Results of NFP 20 seismic reflection profiling along the Alpine section of the European Geotraverse (EGT). *Geophys. J. Int.*, **105**, 85-102.

- VAN DEN KERKHOFF, A.M. & MÜLLER, A. (1999): Retrograde trace element redistribution in quartz and fluid inclusion modification : observations by cathodoluminescence. *Eur. J. Mineral.*, *Berichte der DMG, Beih. zu Vol. 11*, No. 1, 121.
- VAN DEN KERKHOFF, A.M., SCHERER, T. & RIGANTI, A. (1996): Cathodoluminescence and EPR analysis of Archean quartzites from the Nondweni Greenstone Belt, South Africa. *International Conference on Cathodoluminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials (Nancy, September 1996)*, Abstracts, 75-76.
- VAN DEN KERKHOFF, A.M., RIGANTI, A., SCHERER, T., KRONZ, A., SIMON, K. (2004a): Origin and evolution of Archean quartzites from the Nondweni greenstone belt (South Africa): inferences from multidisciplinary study. *South Afr. J. Geol.* **107**(4), 559-576.
- VAN DEN KERKHOFF, A.M., KRONZ, A., SIMON, K. & SCHERER, T. (2004b): Fluid-controlled quartz recovery in granulite as revealed by cathodoluminescence and trace element analysis (Bamble sector, Norway). *Contrib. Min. Petrol.*, **146**, 637-652.
- VAN VLECK, J.H. (1932): *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford University Press.
- VOLL, G. (1976): Recrystallization of quartz, biotite and feldspars from Erstfeld to the Leventina nappe, Swiss Alps, and its geological significance. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **56**, 641-647.
- WAGNER, G.A. (1995): *Altersbestimmung von jungen Gesteinen und Artefakten*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- WALKER, G. (1985): Mineralogical applications of luminescence techniques. In: BERRY, F.J. & VAUGHAN, D.J. (Eds): *Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry*, Chapman & Hall, London, 103-140.
- WALTHER, H. & GÖTZE, J. (1993): Untersuchung von SiO<sub>2</sub>-Zementen pedogener Silcretes mittels Kathodolumineszenz. *Eur. J. Mineral. Bh.*, **5**, 55.
- WALTHER, H.B., GÖTZE, J. & WOPFNER, H. (1996): Silica cements in Central Australian silcretes. *Intern. Conf. CL Rel. Techn.*, Nancy, Abstracts, 165-166.
- WALTHER, R., BARABAS, M. & MANGINI, A. (1992). Basic ESR Studies on Recent Corals. *Quaternary Science Reviews*, **11**(1-2), 191-196.
- WALTHER, J.V. & HELGESON, H.C. (1977): Calculation of thermodynamic properties of aqueous silica and solubility of quartz and its polymorphs at high-pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, **277**(10), 1315-1351.
- WALTHER, R. (1995): *Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung an Silikaten: Grundlagen, Systematik und Anwendung am Beispiel von Quarzen und Feuersteinen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- WALTHER, R. & ZILLES, D. (1994): ESR studies on flint with a difference-spectrum method. *Quaternary Geochronology (Quaternary Science Reviews)*, **13**, 635-639.

- WARK, D.A., WATSON, E.B. (2006): The TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**, 743-754.
- WATT, G.R., WRIGHT, P., GALLOWAY, S. & MCLEAN, C. (1997): Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4337-4348.
- WAYCHUNAS, G.A. (1988): Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. In: Hawthorne, F.C. (Ed.): *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. *Rev. Mineral.*, **18**, 639-664.
- WEEKS, R.A. (1956): Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. *J. Appl. Phys.*, **27**, 1376-1381.
- WEEKS, R.A. (1963): Paramagnetic spectra of E2' centers in crystalline quartz. *Phys. Rev.*, **130**, 570-576.
- WEIL, J. A. (1971): Germanium-hydrogen-lithium-center in  $\alpha$ -quartz. *J. Chem. Phys.*, **55**, 4685-4698.
- WEIL, J.A. (1984): A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 149-165.
- WEIL, J.A. (1993): A review of the EPR spectroscopy of the point defects in  $\alpha$ -quartz: The decade 1982-1992. In: HELMS, C.R. & DEAL, D.E. (Ed.): *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, **2**, 131-144. Plenum Press, New York.
- WEIL, J.A. (1994): EPR of iron centers in silicon dioxide. *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 1-16.
- WEIL, J.A., BOLTON, J.R. & WERTZ, J.E. (1994): *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, New York.
- WENK, E. (1955): Eine Strukturkarte der Tessiner Alpen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **35**, 311-319.
- WENK, H.R. (1967): Triklinität der Alkalifeldspäte in lepontinischen Gneissen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **47**(1), 129-146.
- WENK, E. (1970): Zur Regionalmetamorphose und Ultrametamorphose im Lepontin. *Fortschr. Miner.*, **47**(1), 34-51.
- WHITEHEAD, L., WHITEHEAD, R., VALEUR, B. & BERBERAN-SANTOS, M. (2009): A simple function for the description of near-exponential decays: The stretched or compressed hyperbola. *American Journal of Physics*, **77**(2), 173-179.
- WIESER, A., GÖKSU, H.Y. & REGULLA, D.F. (1985): Characteristics of gamma-induced ESR spectra in various calcites. *Nuclear Tracks*, **10**, 831-836.
- WIMMENAUER, W. (1985): *Petrographie der magmatischen und metamorphen Gesteine*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

- 
- WINTLE, A.G. (1973): Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples. *Nature*, **245**(5421), 143-144.
- WRIGHT, P.M., WEIL, J.A., BUCH, T. & ANDERSON, J.H. (1963): Titanium colour centers in rose quartz. *Nature*, **197**, 246-248.
- WÜNSCH, K. (1990): Zur Mineralassoziation und Spurenelementgeochemie metamorphogener Quarzkörper im Südteil der DDR. *Z. angew. Geol.*, **36**, 54-59.
- YANG, H.L., CHEN, J., YAO, L., LIU, C.R., SHIMAMOTO, T. & JOBE, J.A.T. (2019): Resetting of OSL/TL/ESR signals by frictional heating in experimentally sheared quartz gouge at seismic slip rates. *Quaternary Geochronology*, **49**, 52-56.
- YORDANOV, N.D. (1994): Quantitative EPR spectrometry - "State of the art". *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 241-257.
- YORDANOV, N.D. & CHRISTOVA, A. (1994): DPPH as a primary standard for quantitative EPR spectrometry. *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 341-345.
- ZANG, A. & BERCKHEMER, H. (1993). Classification of crystalline drill cores from the KTB deep-well based on strain, velocity and fracture measurements. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, **30**(4), 331-342.
- ZAVOISKY, E.K. (1944): The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields. *J. Phys.*, **8**, 377-380.
- ZAVOISKY, E.K. (1945): Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *J. Phys. USSR*, **9**, 245.
- ZINKERNAGEL, U. (1978): Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. *Contr. Sedim.*, **8**, 1-69.

12 Anhang

12.1 Abbildungsanhang

12.1.1 Kathodenlumineszenzkorrelationen und Profile der Elementkonzentrationen

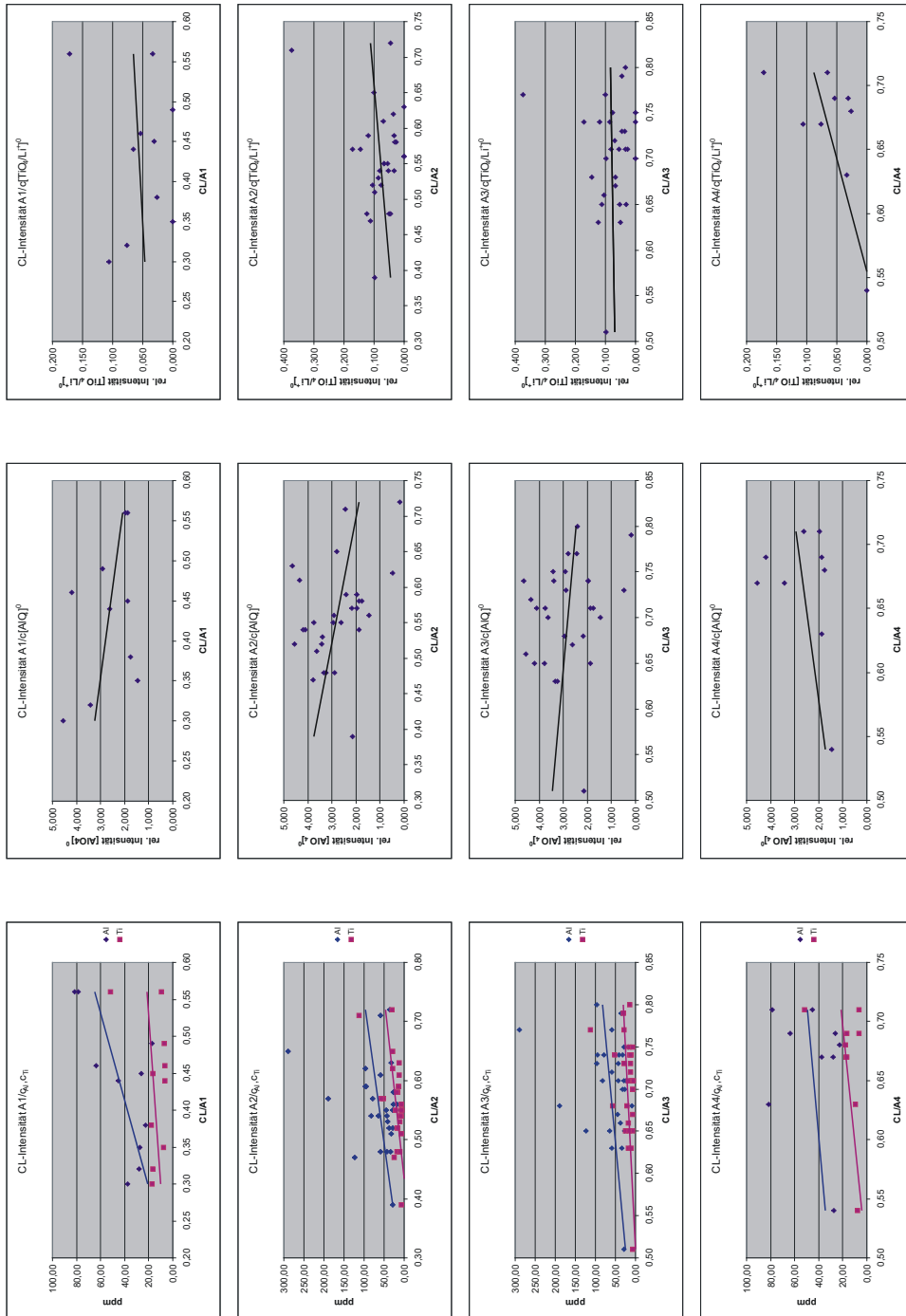


Abb. 7.5-1: Korrelation von CL-Banden A1 bis A4 mit der Konzentration von Al, Ti sowie  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  und  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^0$ -Zentren (Kap. 7.5.2).

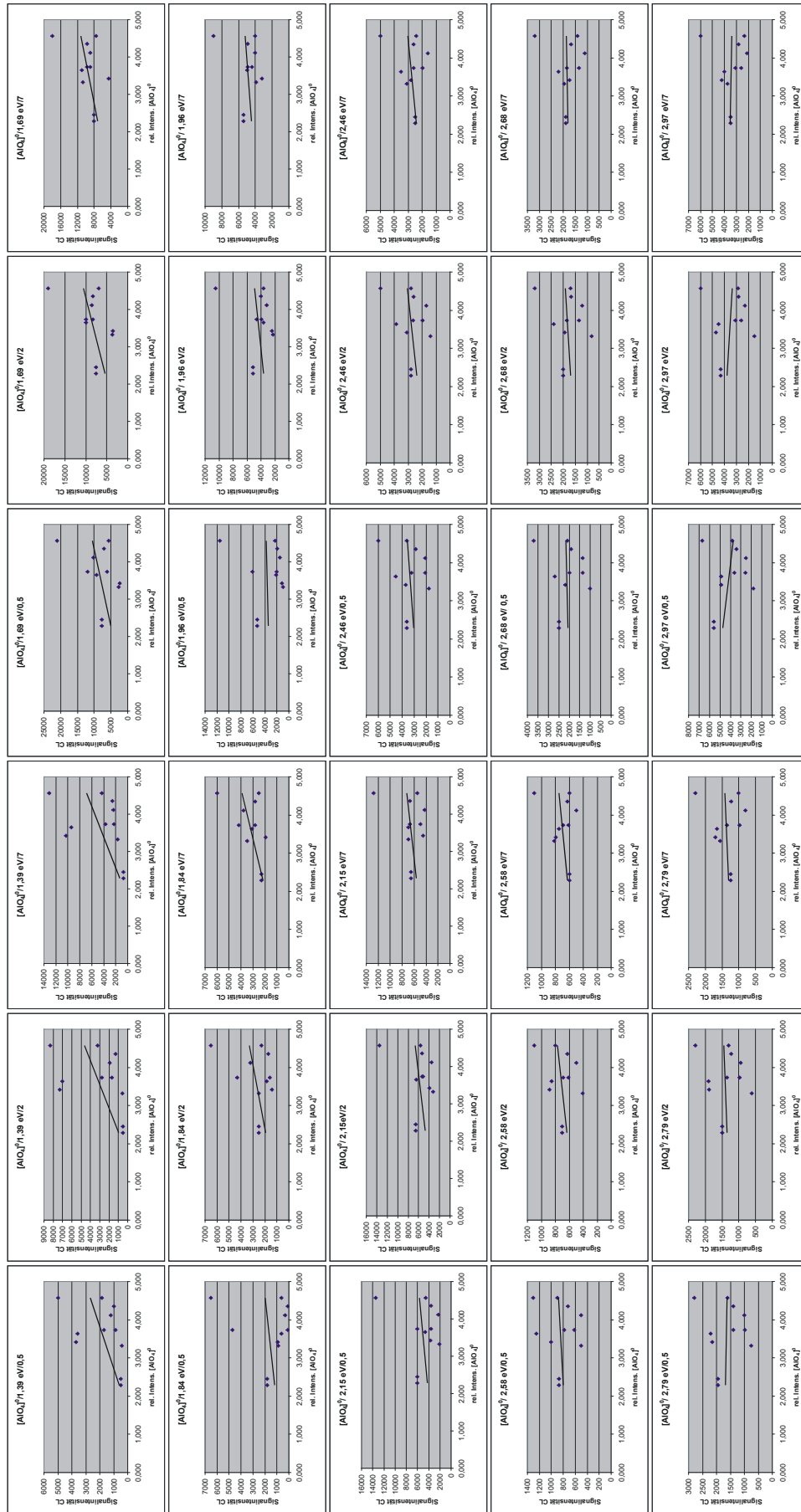


Abb. 7.5-4: Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks mit der relativen Intensität der  $[AlO_4]^0$ -Zentren für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

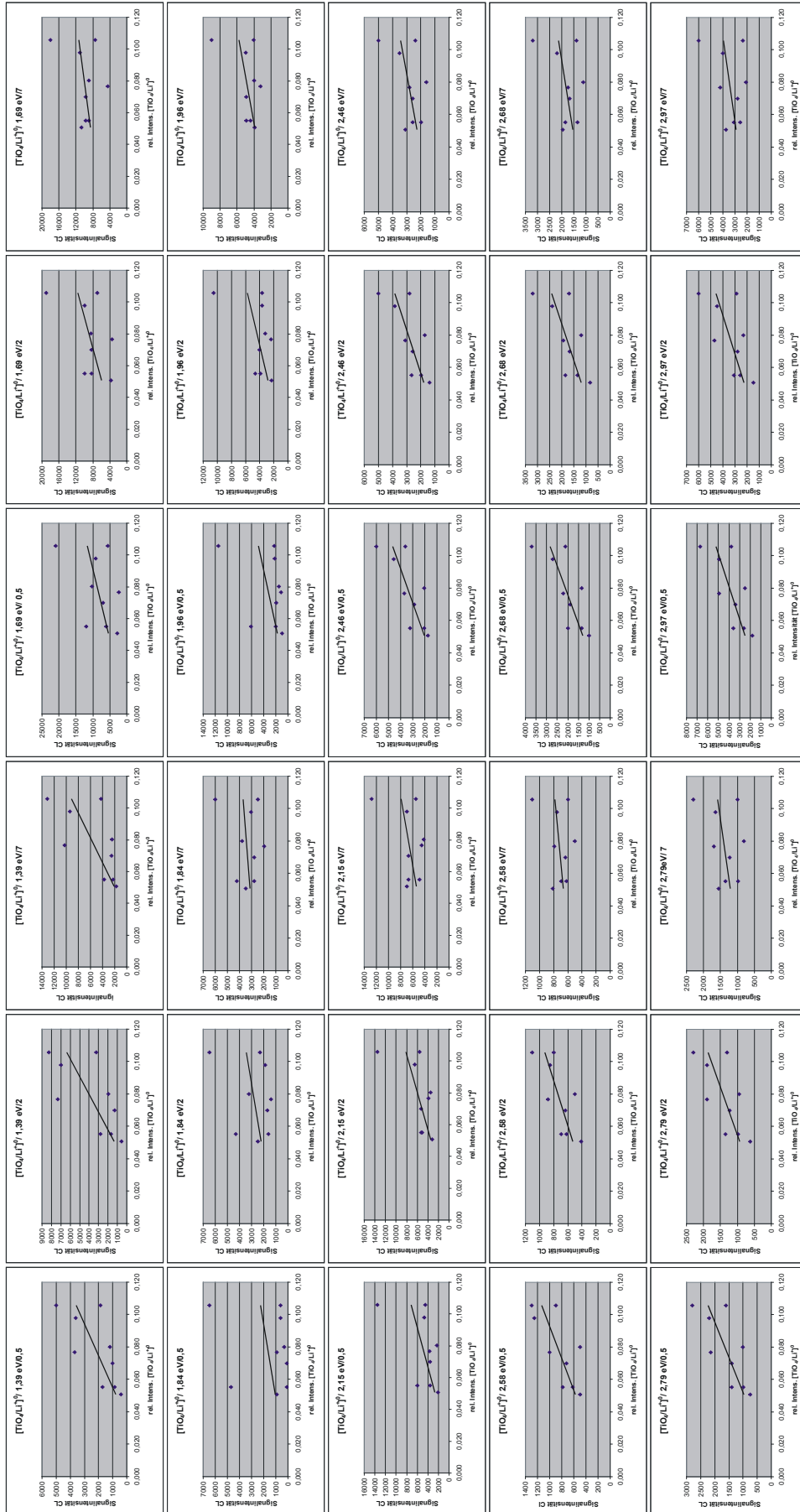


Abb. 7.5-5: Korrelation der Signalintensität ermittelter  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Zentren für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).



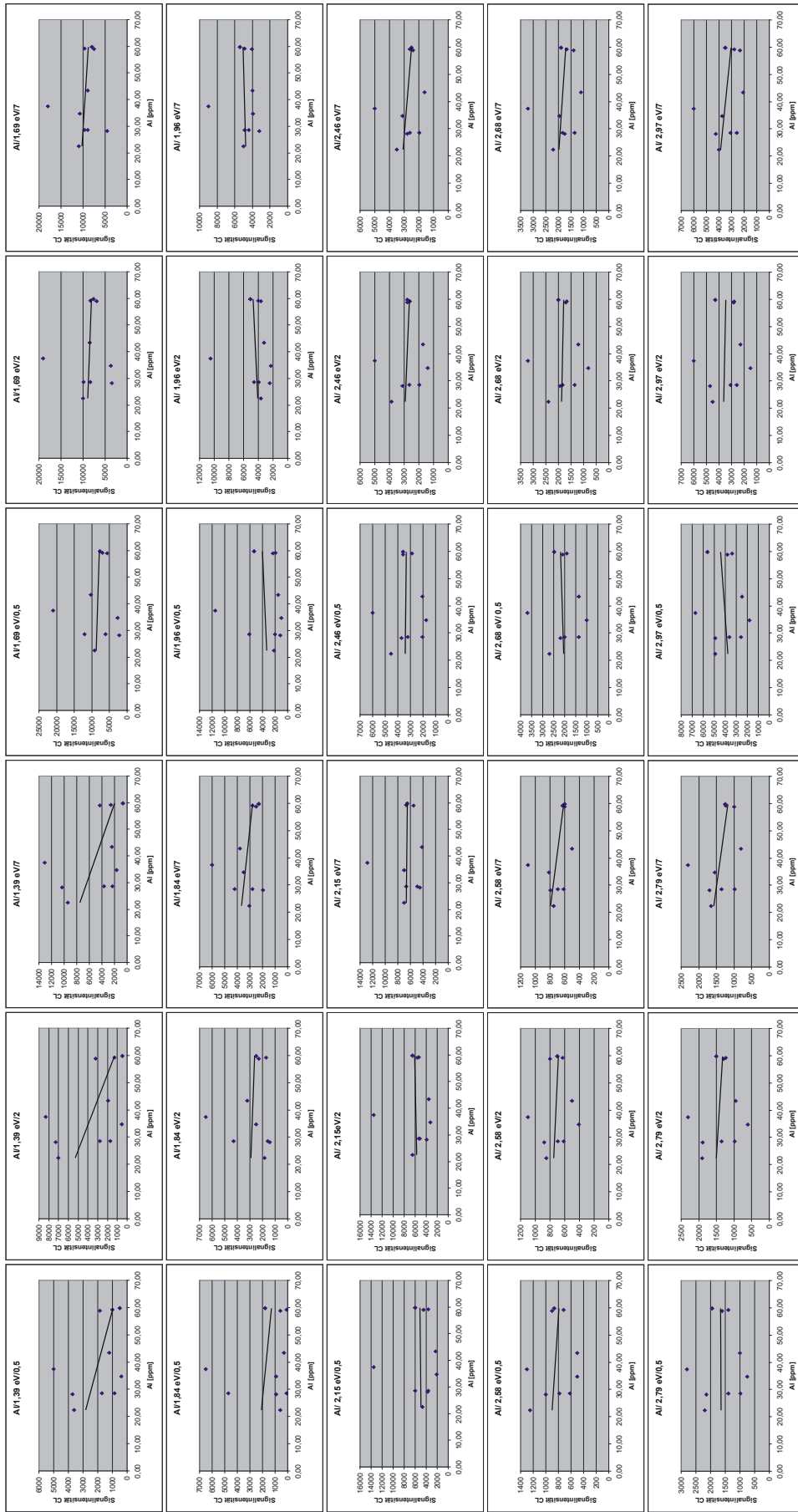


Abb. 7.5–6: Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks zur Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

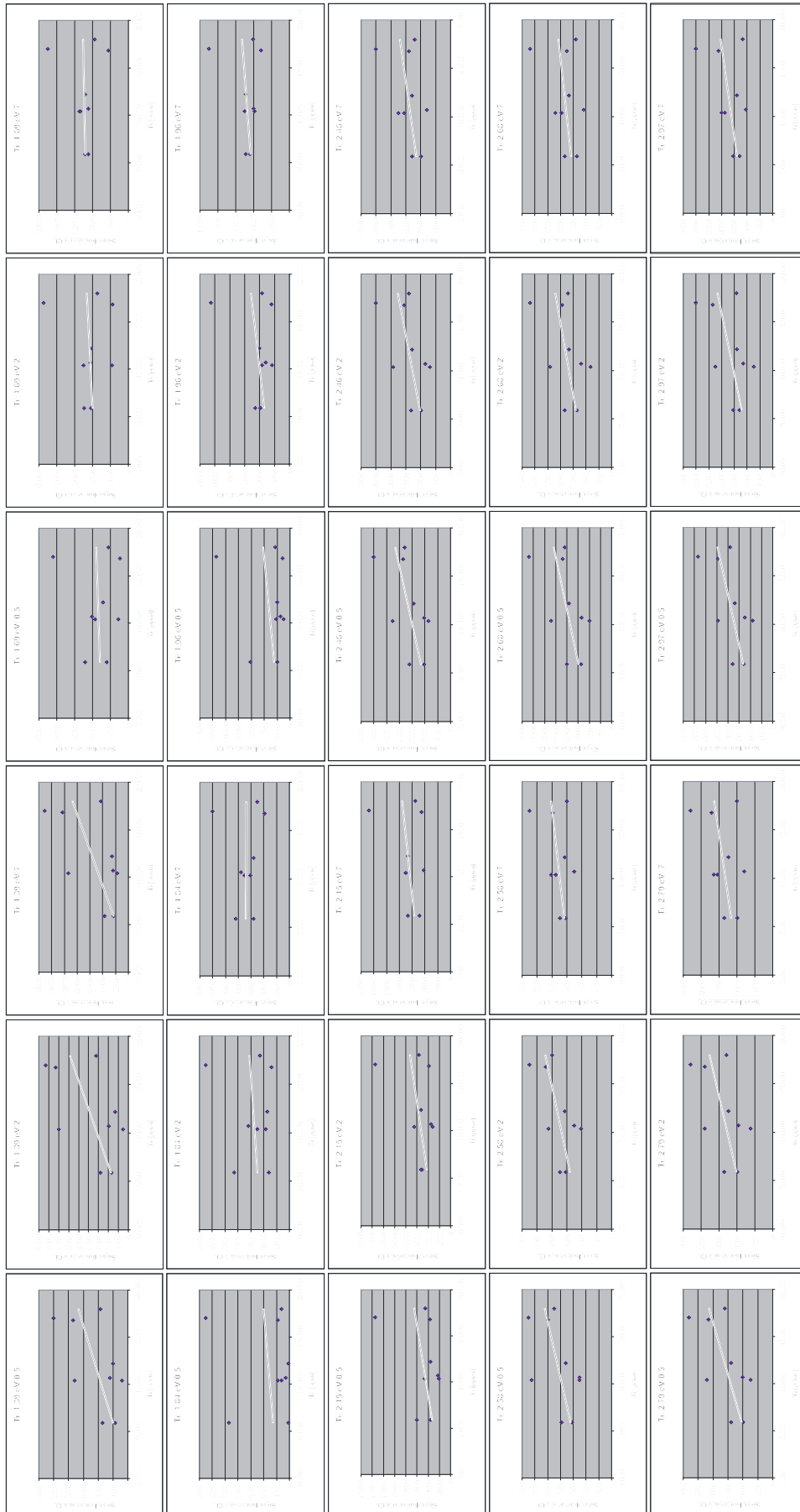


Abb. 7.5-7: Korrelation der Signalintensität ermittelter CL-Peaks zur Ti-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

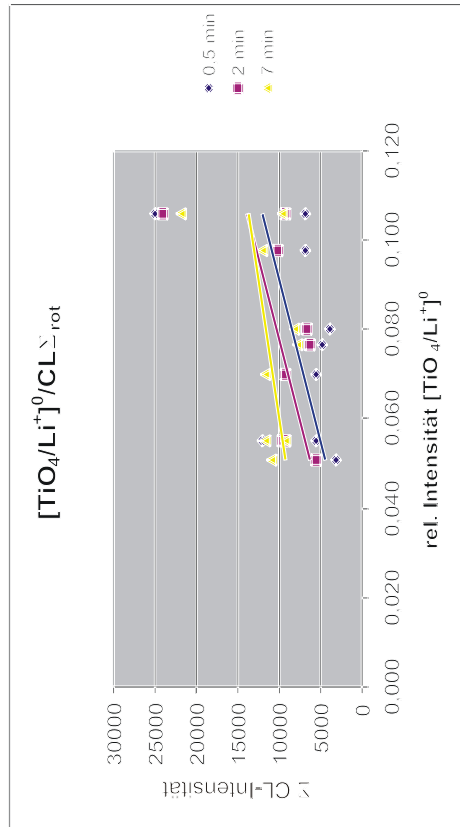
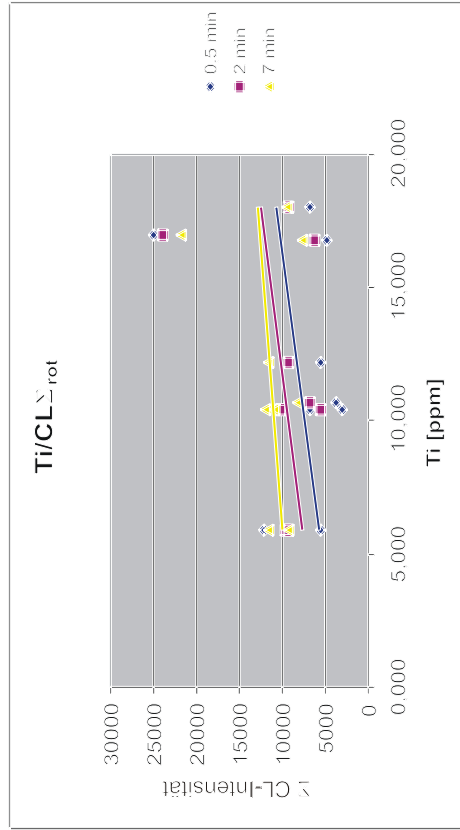
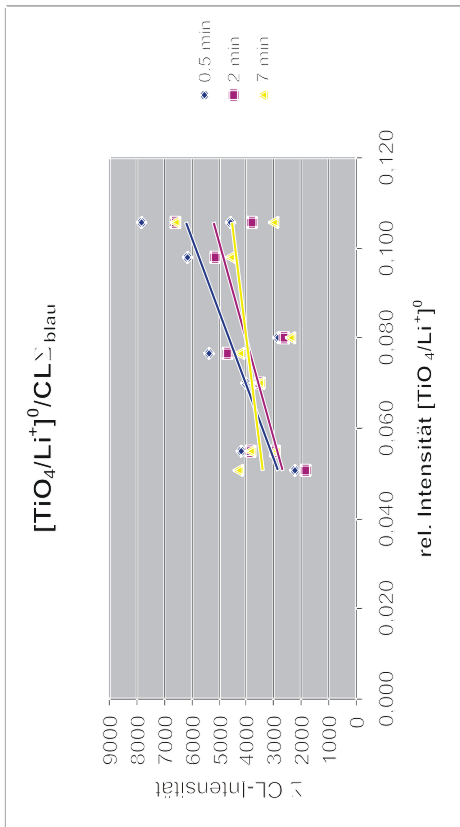
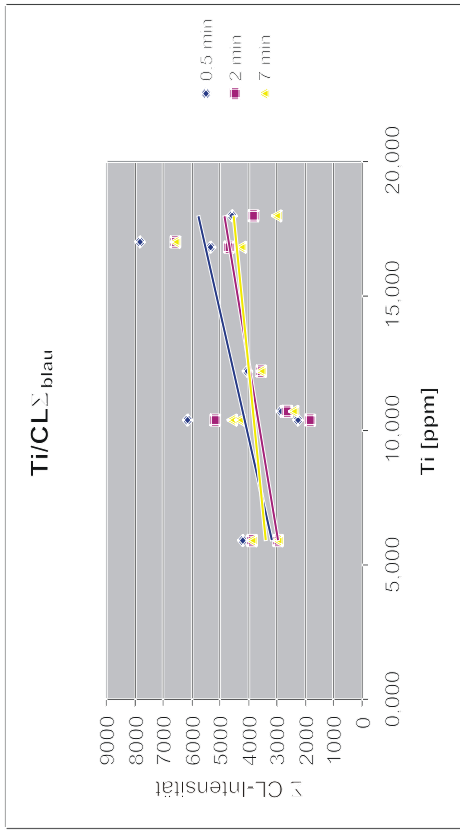


Abb. 7.5–8: Korrelation der Summen-CL-Signalintensität im roten bzw. blauen Spektralbereich mit der relativen Intensität der [TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-Zentren bzw. der Ti-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

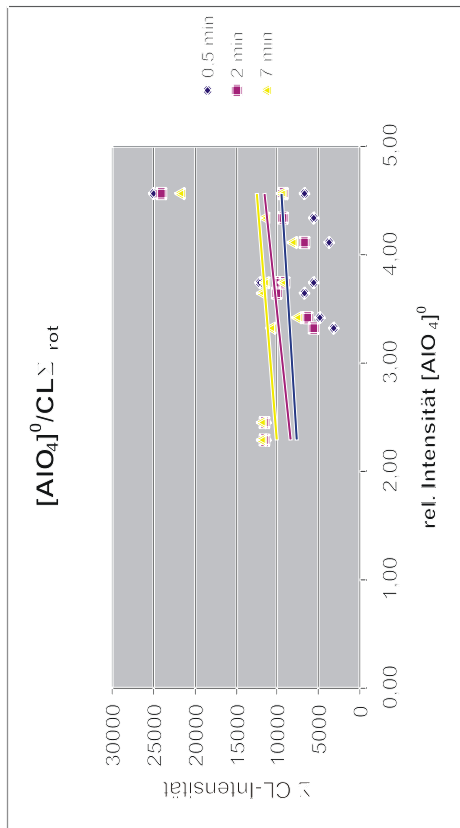
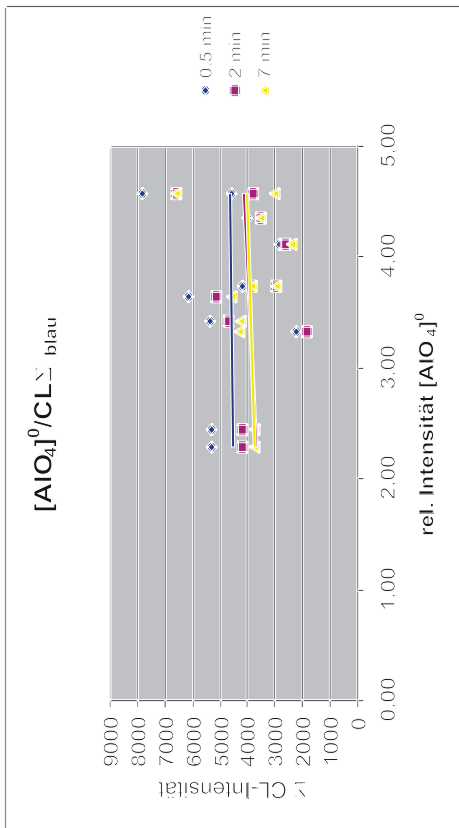
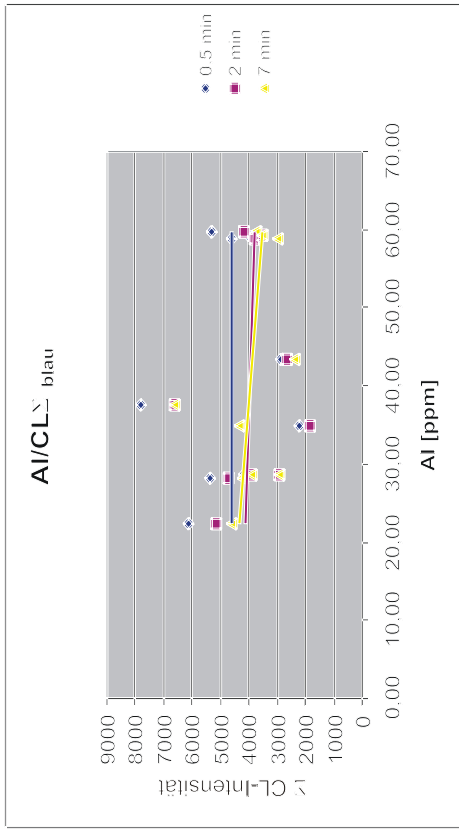


Abb. 7.5–9: Korrelation der Summen-CL-Signalintensität im roten bzw. blauen Spektralbereich mit der relativen Intensität der [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>-Zentren bzw. der Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

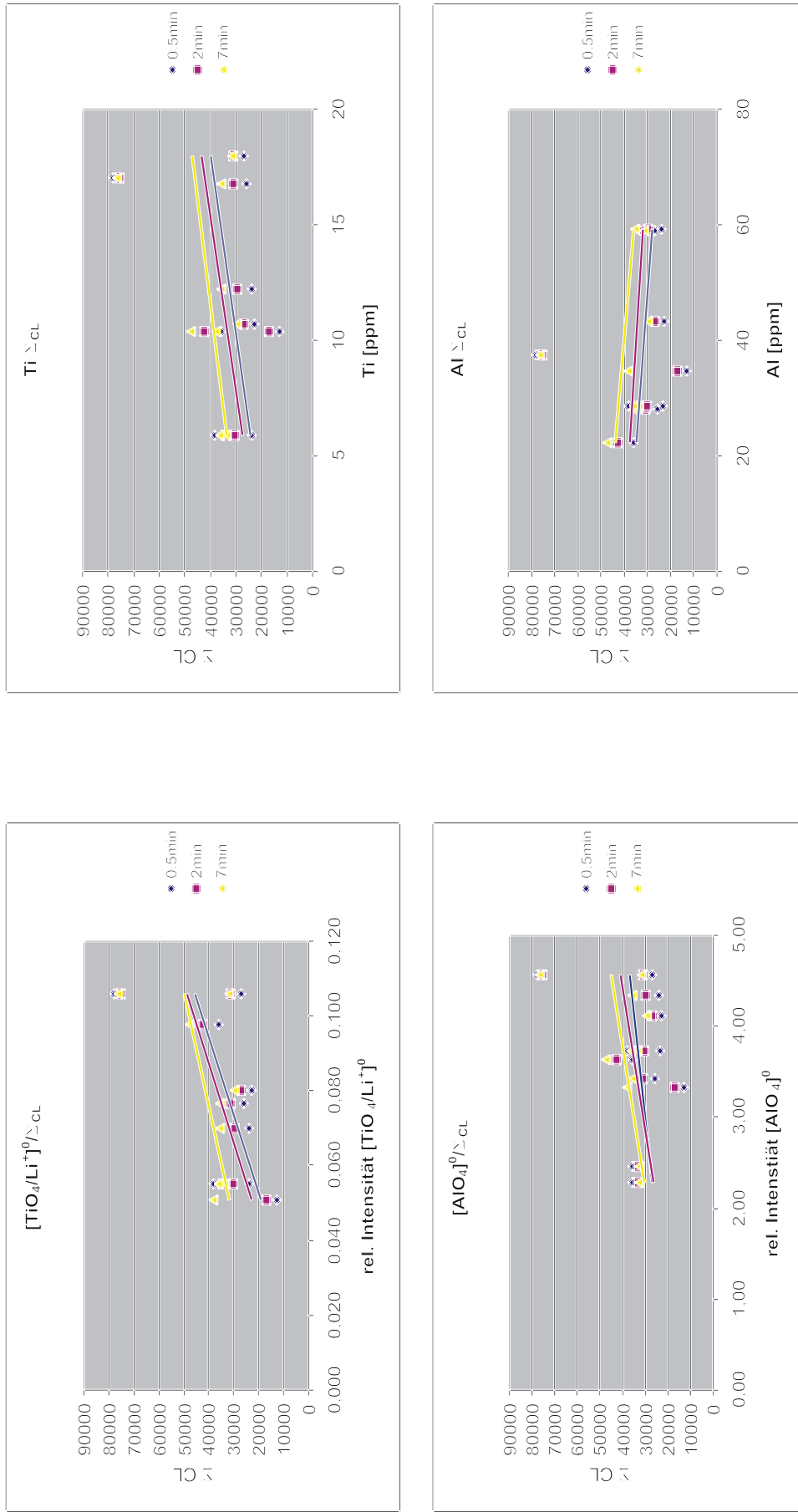


Abb. 7.5-10: Korrelation der Summen-CL-Signalintensität aller Peaks mit der relativen Intensität der  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+0}]_{\text{CL}}$ - bzw.  $[\text{AlO}_4]_{\text{CL}}$ -Zentren und der Ti- bzw. Al-Konzentration (INAA-Analysen) in ppm für verschiedene Bestrahlungszeiten (Kap. 7.5.4).

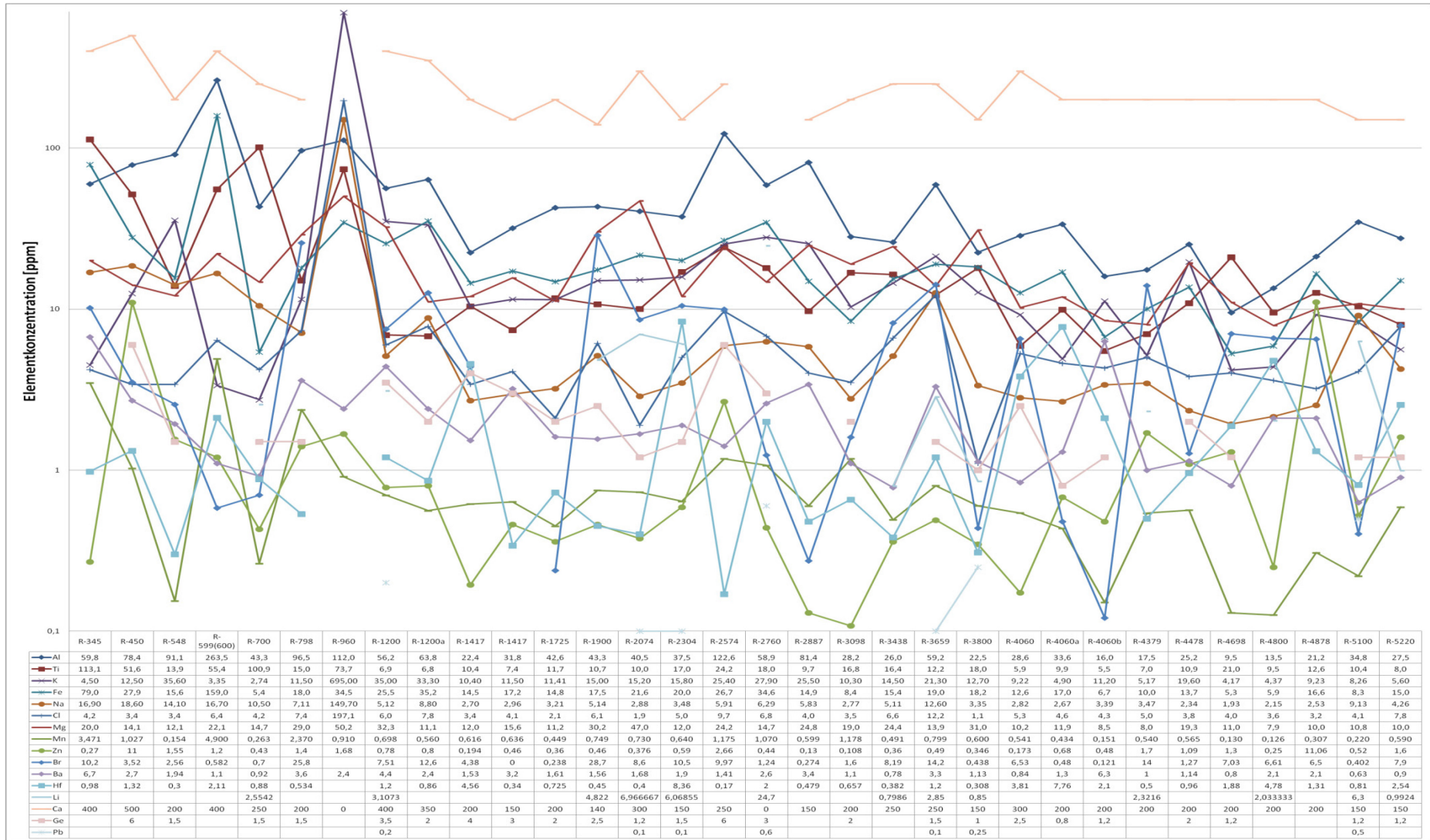


Abb. 7.7-1: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunnelleingang Süd) – Teil 1.

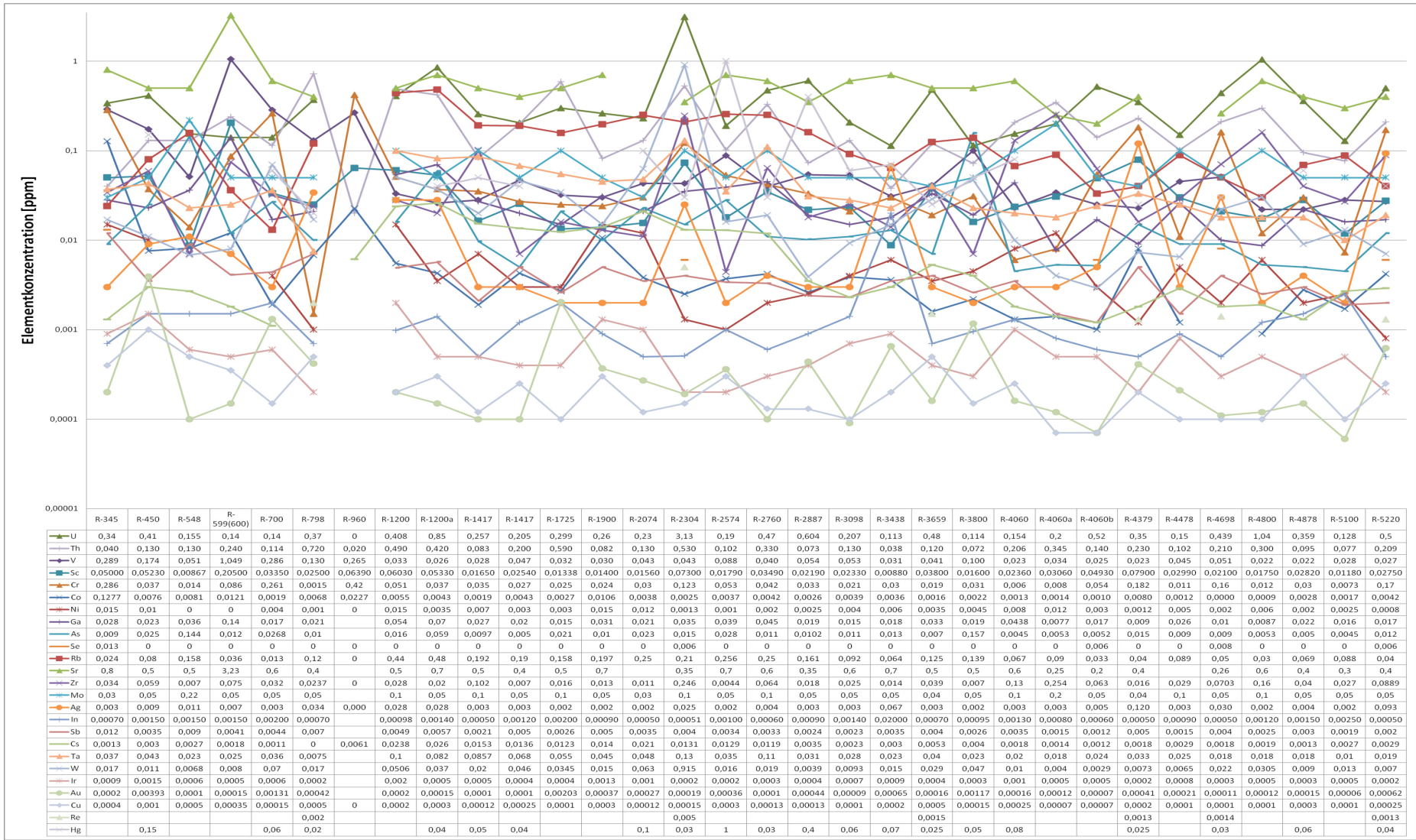


Abb. 7.7–2: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunneleingang Süd) – Teil 2.

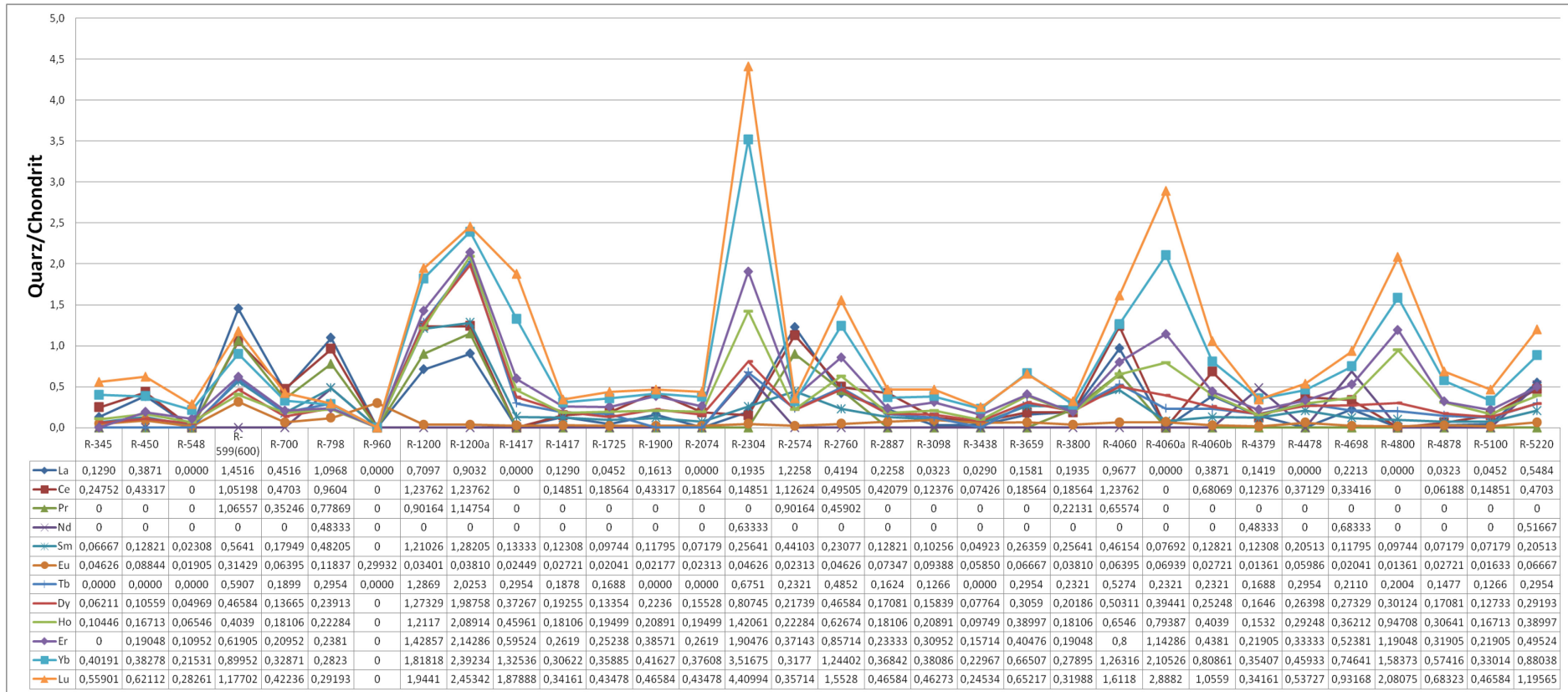


Abb. 7.7–3: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Bedretto-Fensterstollens für SEE-Elemente, chondritnormiert (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunnelleingang Süd).



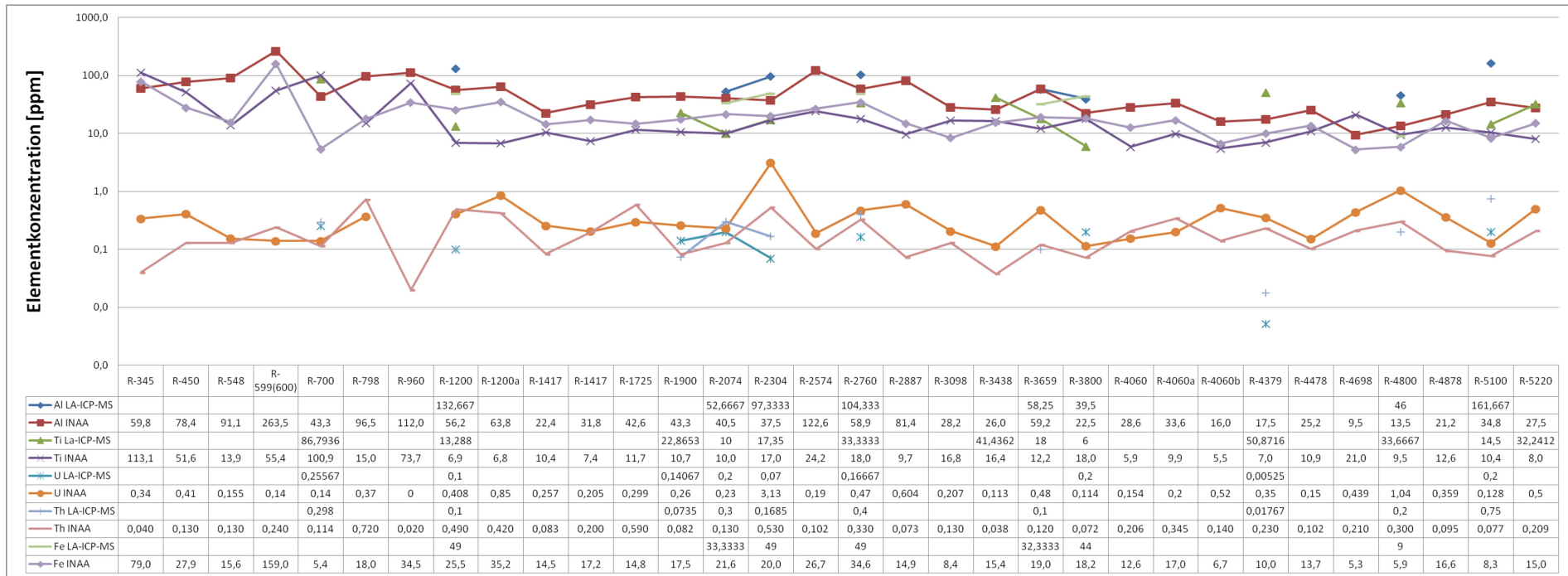


Abb. 7.7-4: Vergleich von LA-ICP-MS-Analysen mit INAA-Analysen für einige Quarzproben.

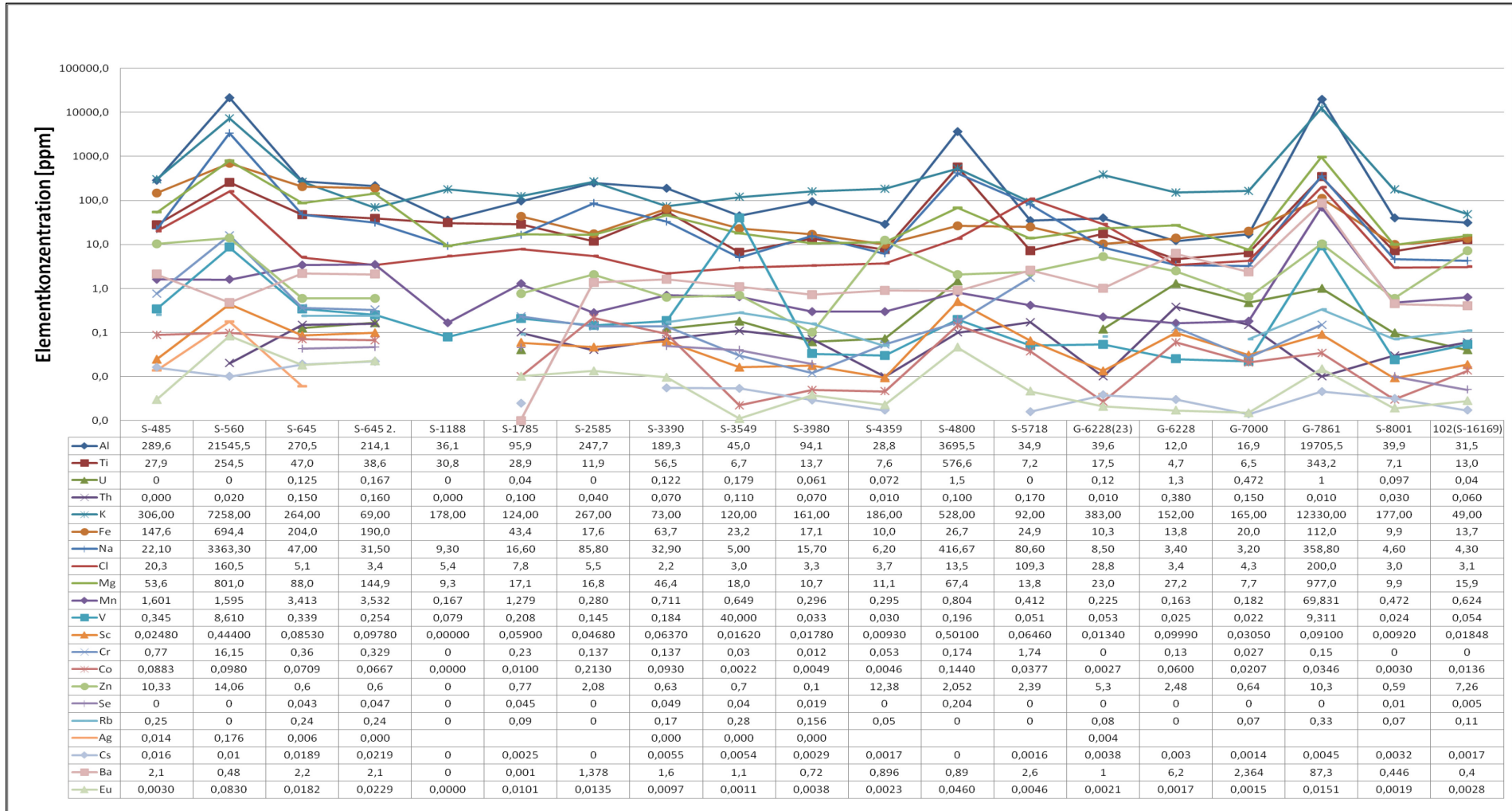


Abb. 7.7–5: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Gotthard-Straßentunnels (Sicherheitsstollen) (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunnelleingang Süd/ Airolo).

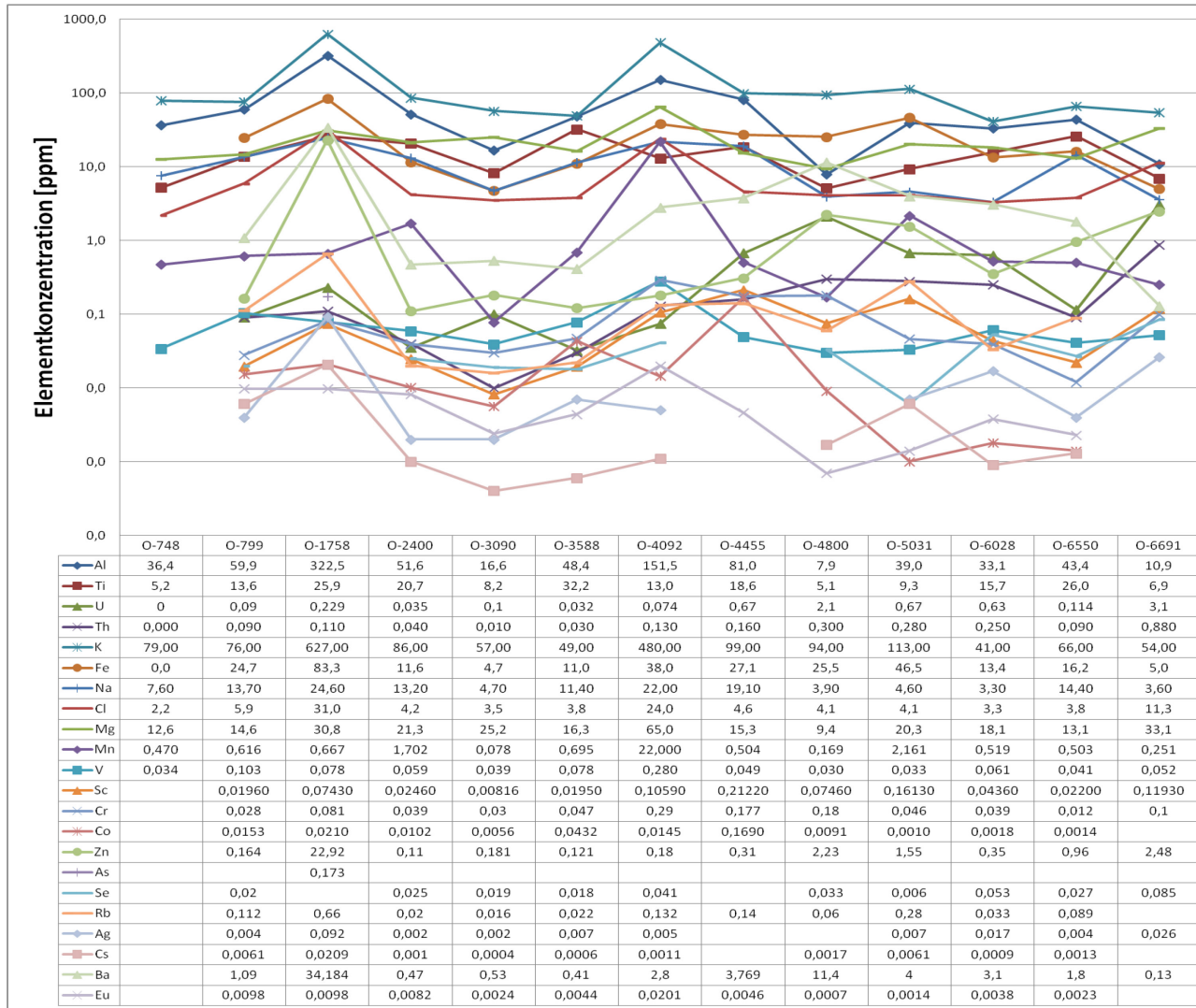


Abb. 7.7–6: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Furkabasistunnels von Oberwald bis Kreuzungstelle Bedretto-Fenster (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunnelleingang Oberwald).

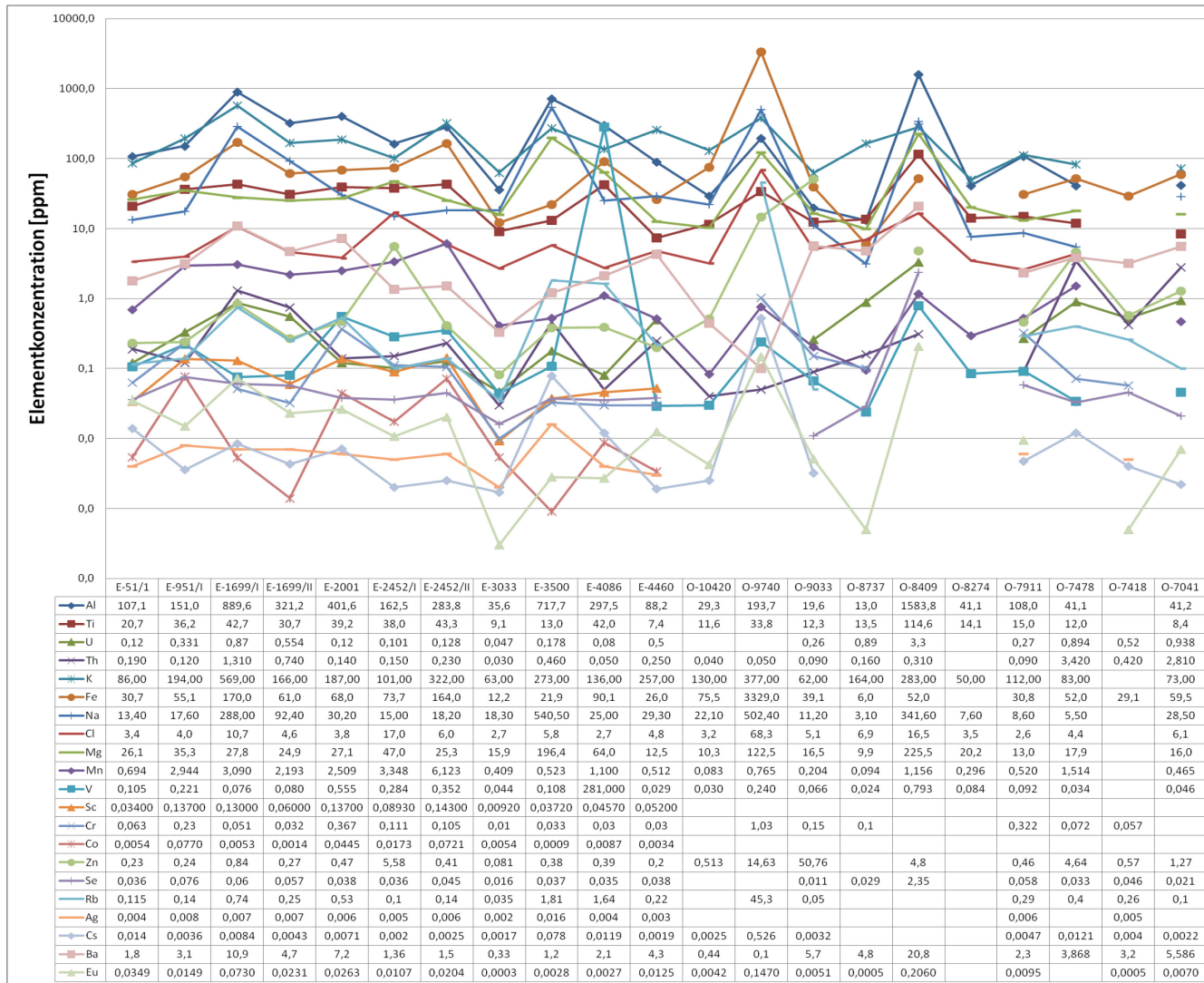
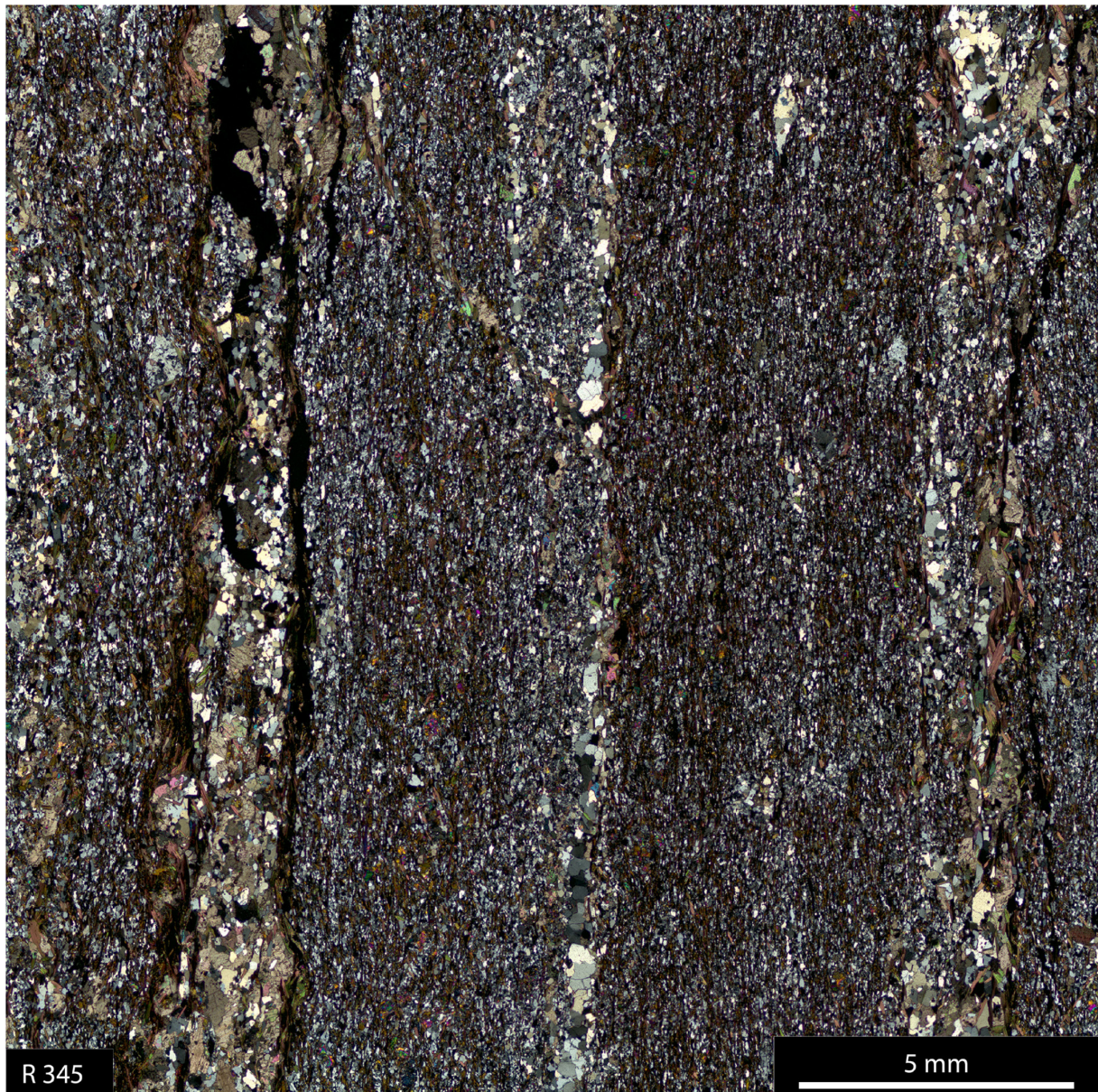


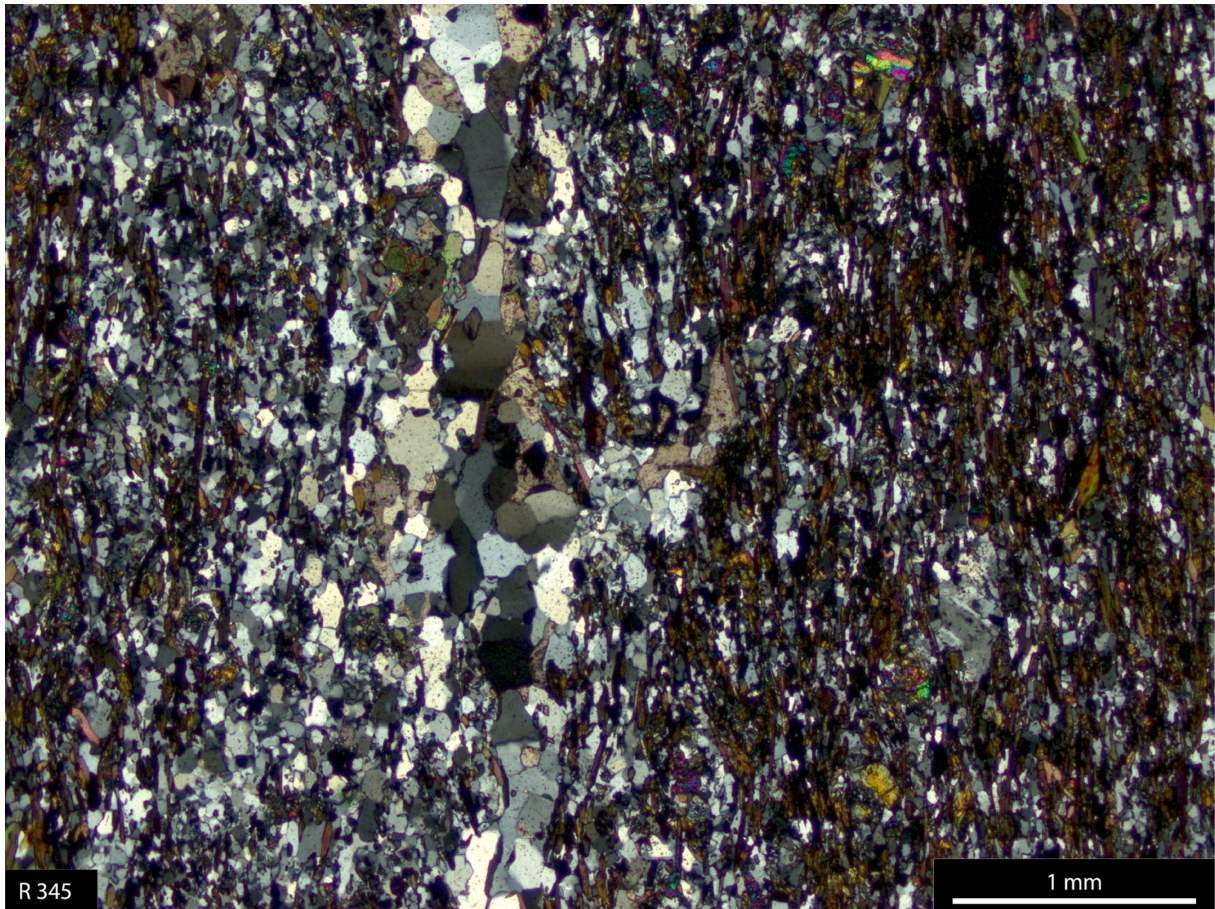
Abb. 7.7–7: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben des Furkabisstunnels von Realp bis Kreuzungstelle Bedretto-Fenster (in ppm). Werte bezogen auf die Probenposition im Tunnel (fortlaufende Nummerierung der Probe entspricht der Metrierung vom Tunnelleingang Realp (E) bzw. Oberwald (O)).

### 12.1.2 Dünnschliffphotografien der Gesteinsproben aus dem Bedretto-Fensterstollen

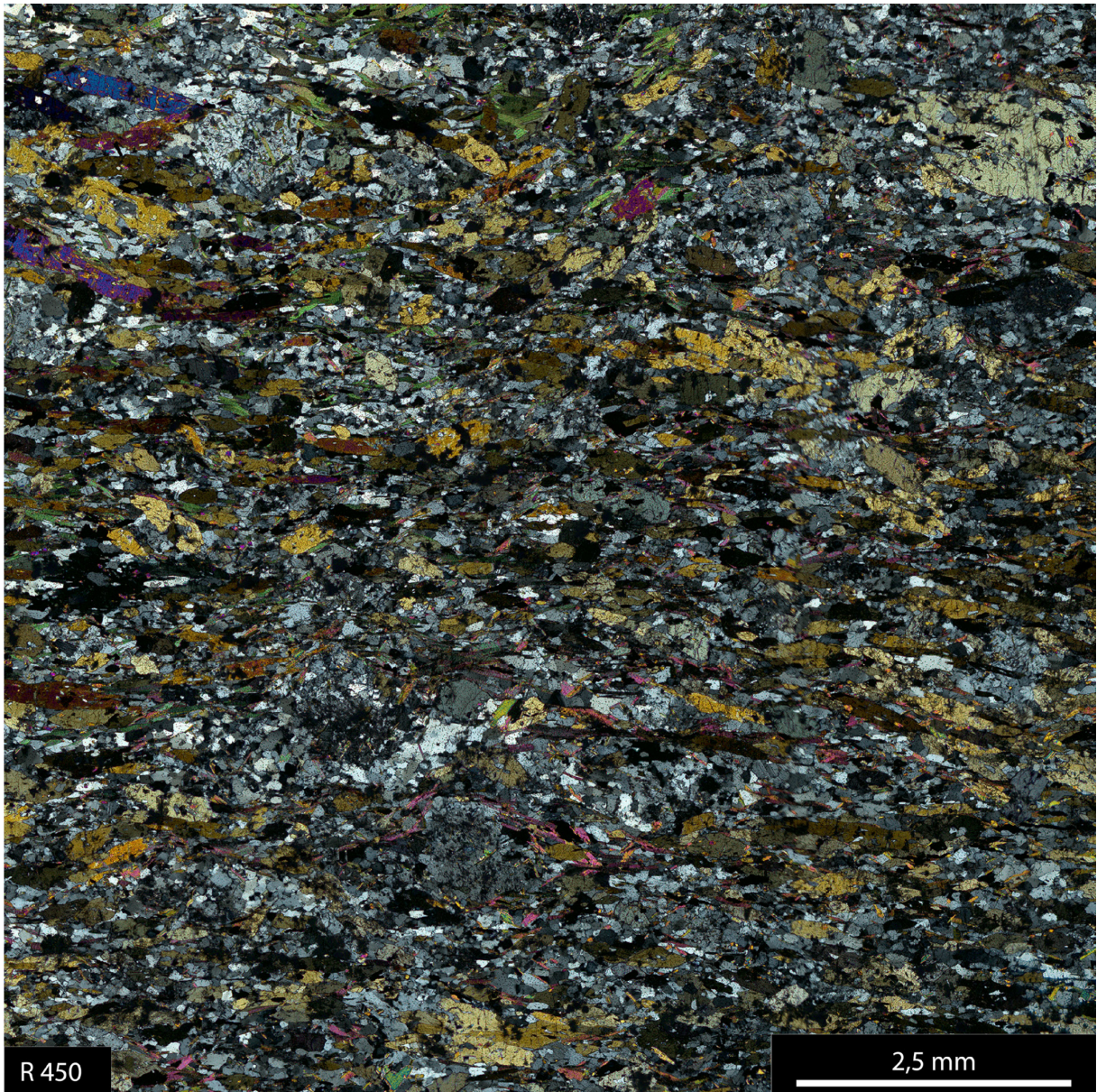
Alle Aufnahmen wurden mit einem Polarisationsmikroskop LEICA DM4P erstellt. Das Stitching für die großen Übersichtsabbildungen von  $15 \times 15$  Einzelabbildungen erfolgte mit der Software LAS-X (Leica Application Suite). Bei den Beschreibungen wird im Wesentlichen nur der Quarz berücksichtigt.



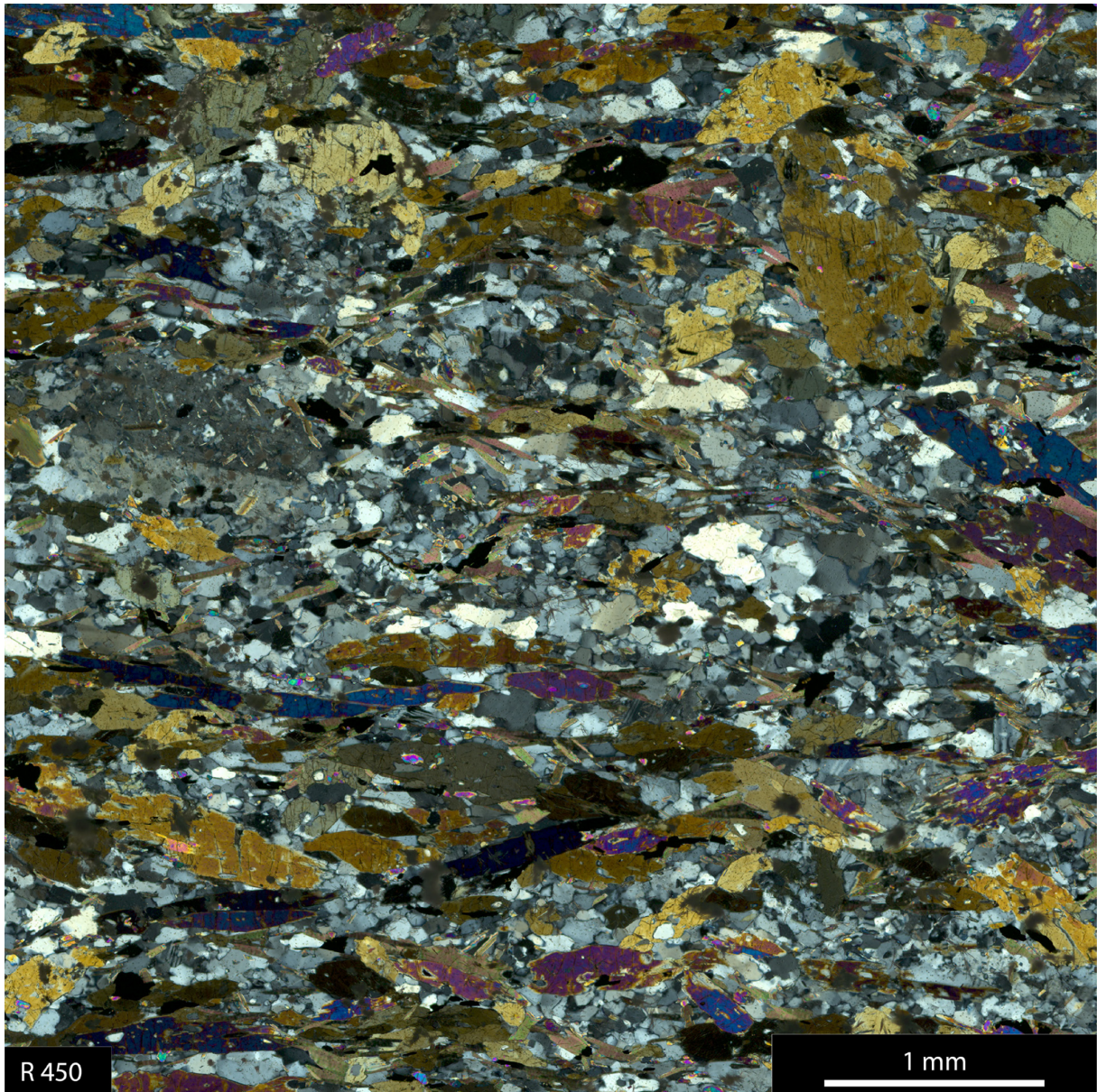
*Abb. 12-1:* Probe R-345, Glimmerschiefer mit feinkörnigen Quarzbändern, Hornblende führend.



*Abb. 12–2:* Probe R-345, Glimmerschiefer mit feinkörnigen Quarzbändern, Hornblende führend. Quarzkörner z.T. unregelmäßige bis buchtige Korngrenzen, partiell auch mit polygonalisierten Formen, mehr oder weniger undulös auslöschend. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–1*.

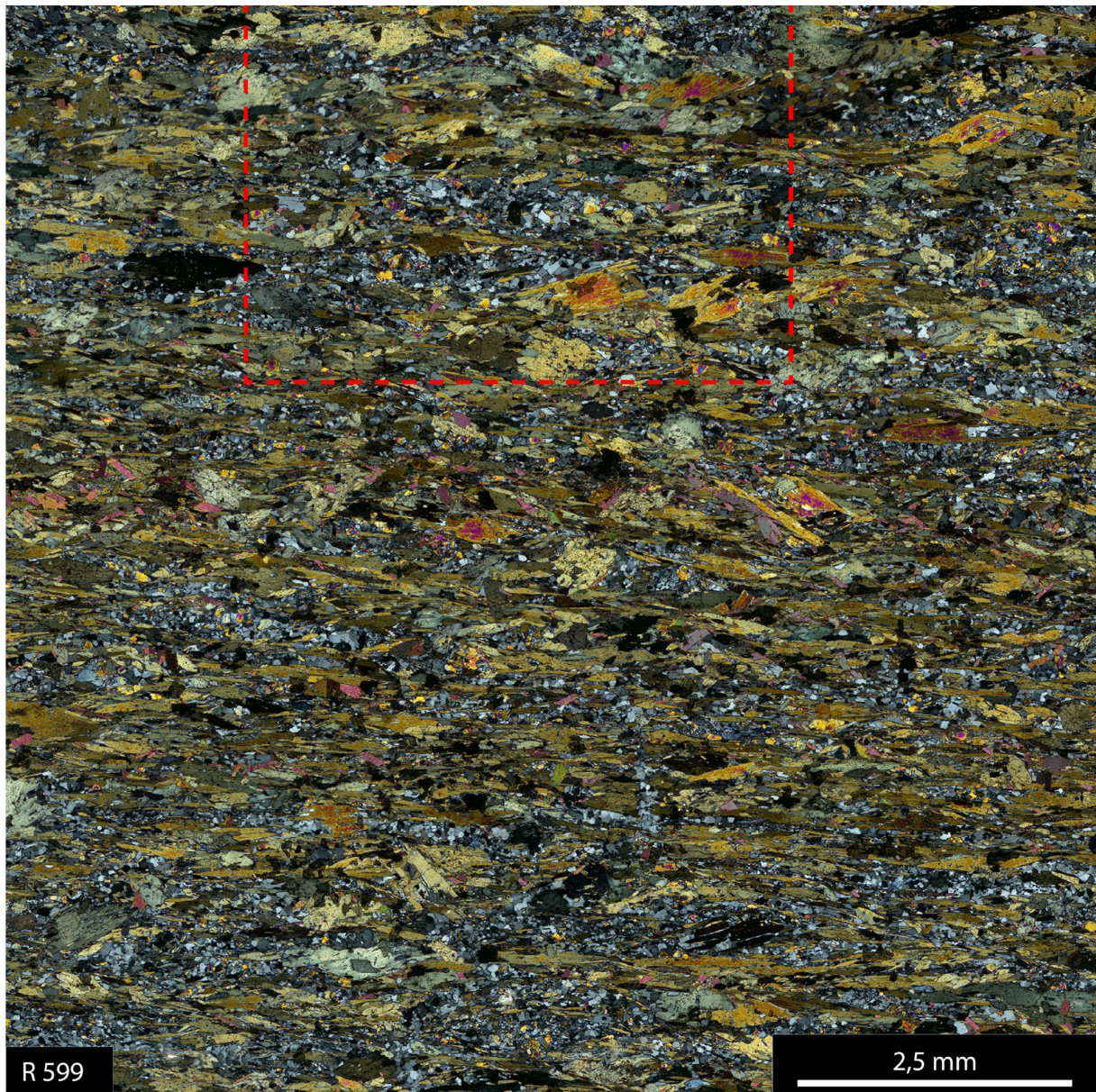


*Abb. 12-3:* Probe R-450, augenführender Biotitgneis, Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend.

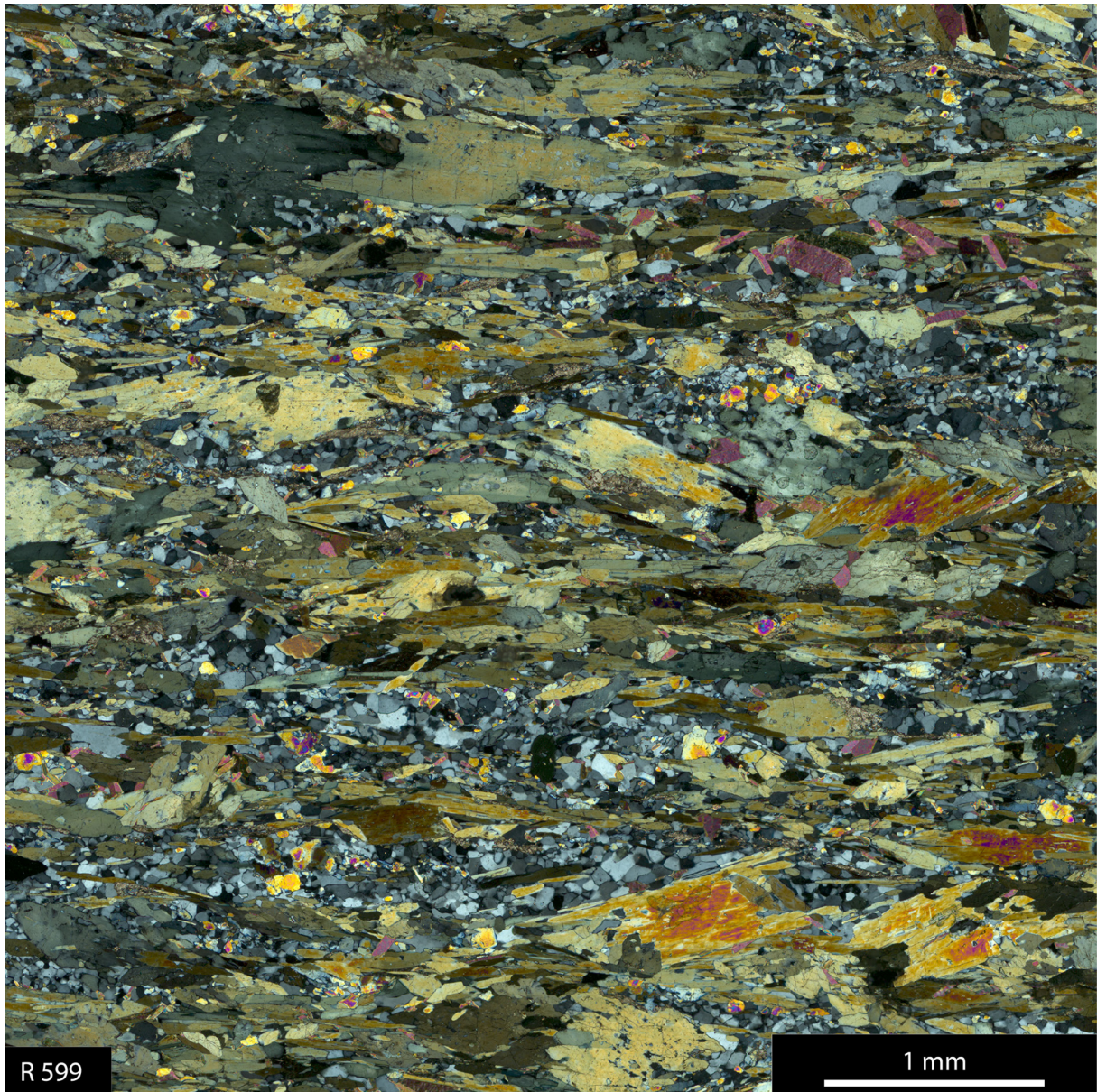


*Abb. 12–4:* Probe R-450, augenführender Biotitgneis, Quarz in dünnen Lagen, Quarzkörner meist mit unregelmäßigen Korngrenzen, oft deutlich undulös auslöschend, größere Kristalle zeigen Subkörner, kleinere Kristalle bilden z.T. sehr kleine polygonalisierte Bereiche., Hornblende führend. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–3*.





*Abb. 12–5:* Probe R-599, Biotitschiefer mit wenig Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend.



*Abb. 12–6:* Probe R-599, Biotitschiefer mit wenig feinkörnigem Quarz in dünnen Lagen, mit unregelmäßigen Korngrenzen, undulös auslöschend und oft buchtig verwachsen. Hornblende führend. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–5*.

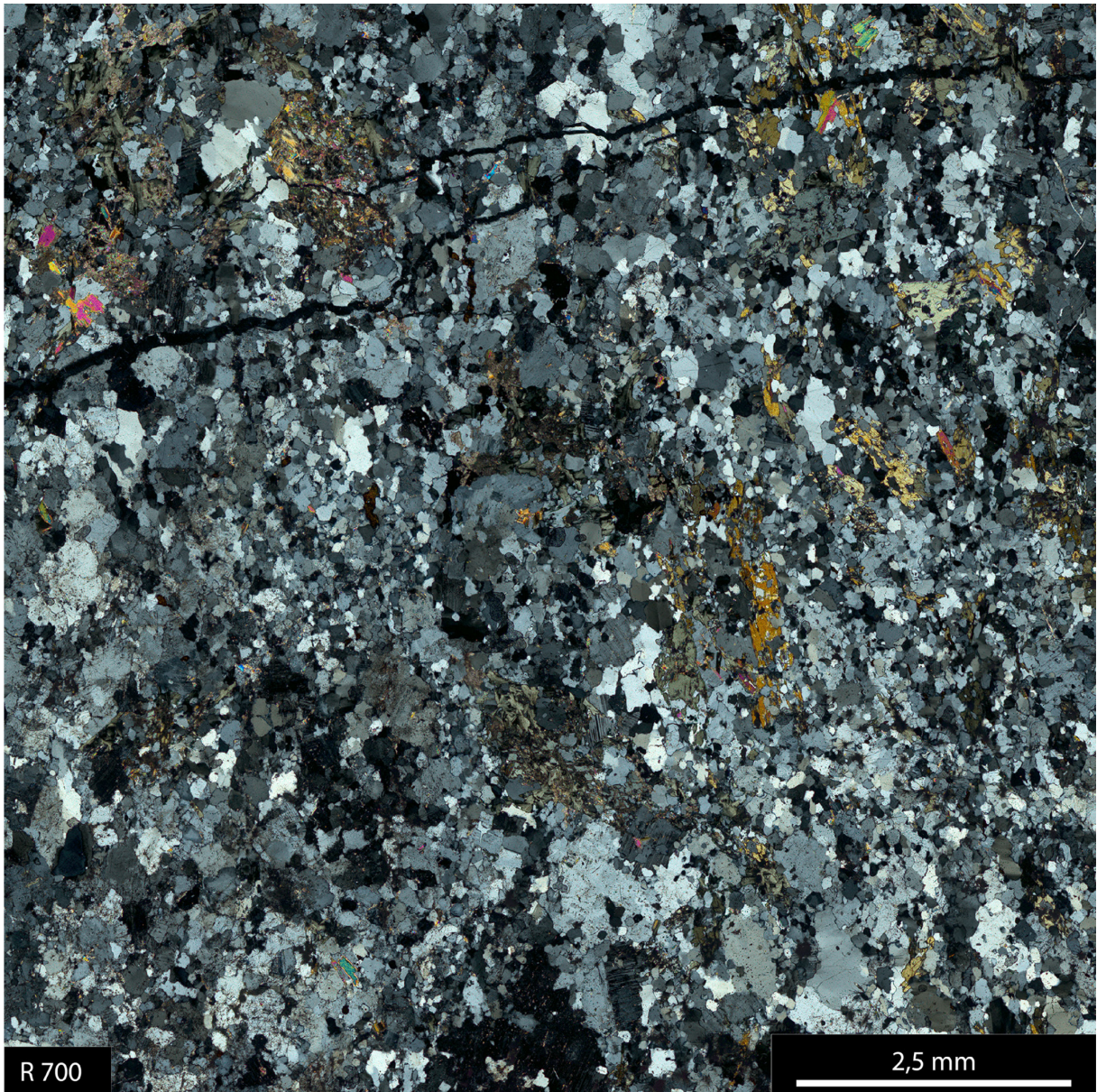
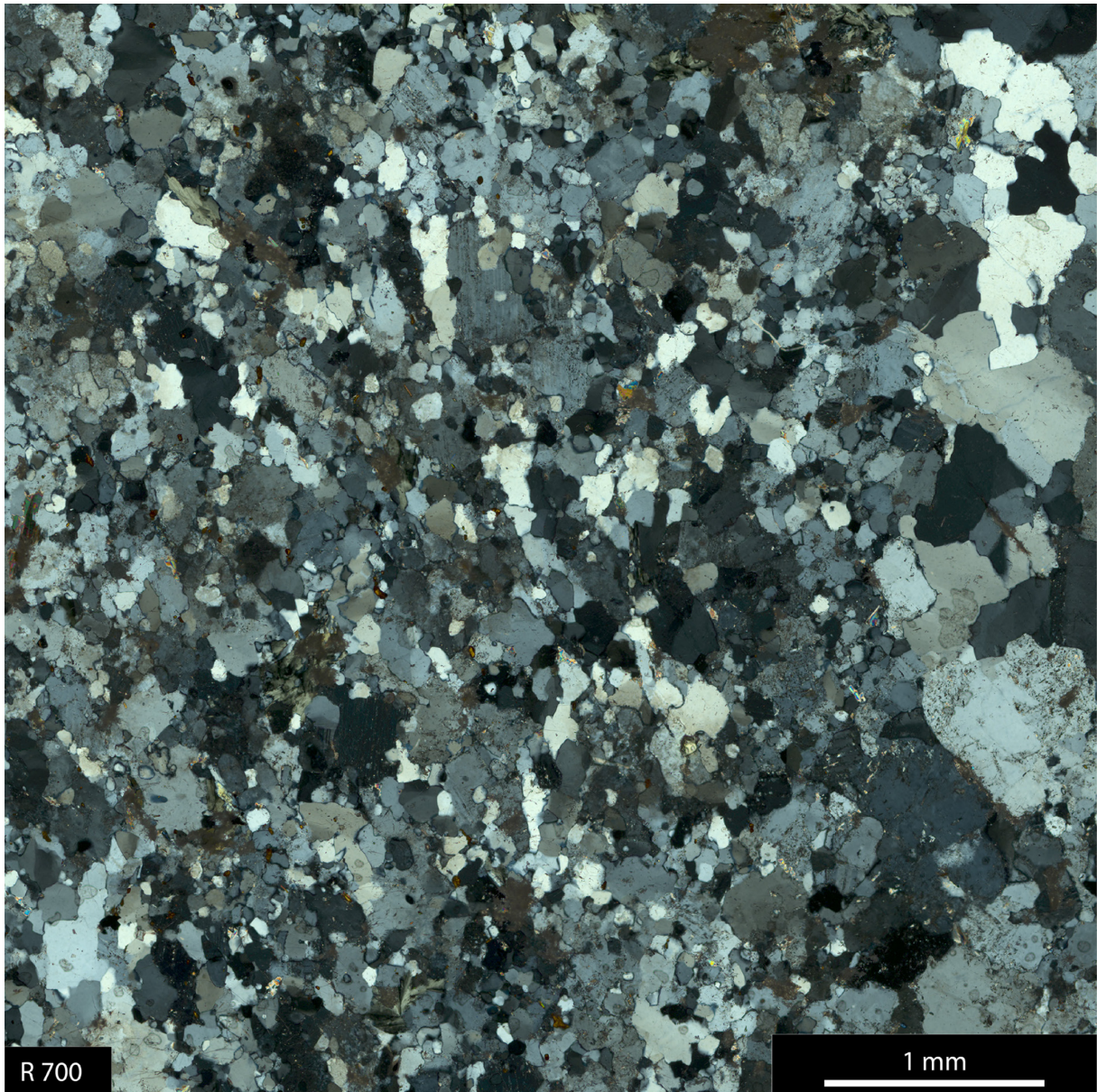


Abb. 12–7: Probe R-700, heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis mit feinkörnigem Quarz.



*Abb. 12–8:* Probe R-700, heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis mit feinkörnigem Quarz. Quarzkörner z.T. mit suturierten und buchtigen Korngrenzen, z.T. auch in polygonalisierten Formen, manchmal Bereiche ineinander übergehend. Größere Kristalle oft mit deutlicher undulöser Auslöschung und länglichen Subkörnern. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–7*.

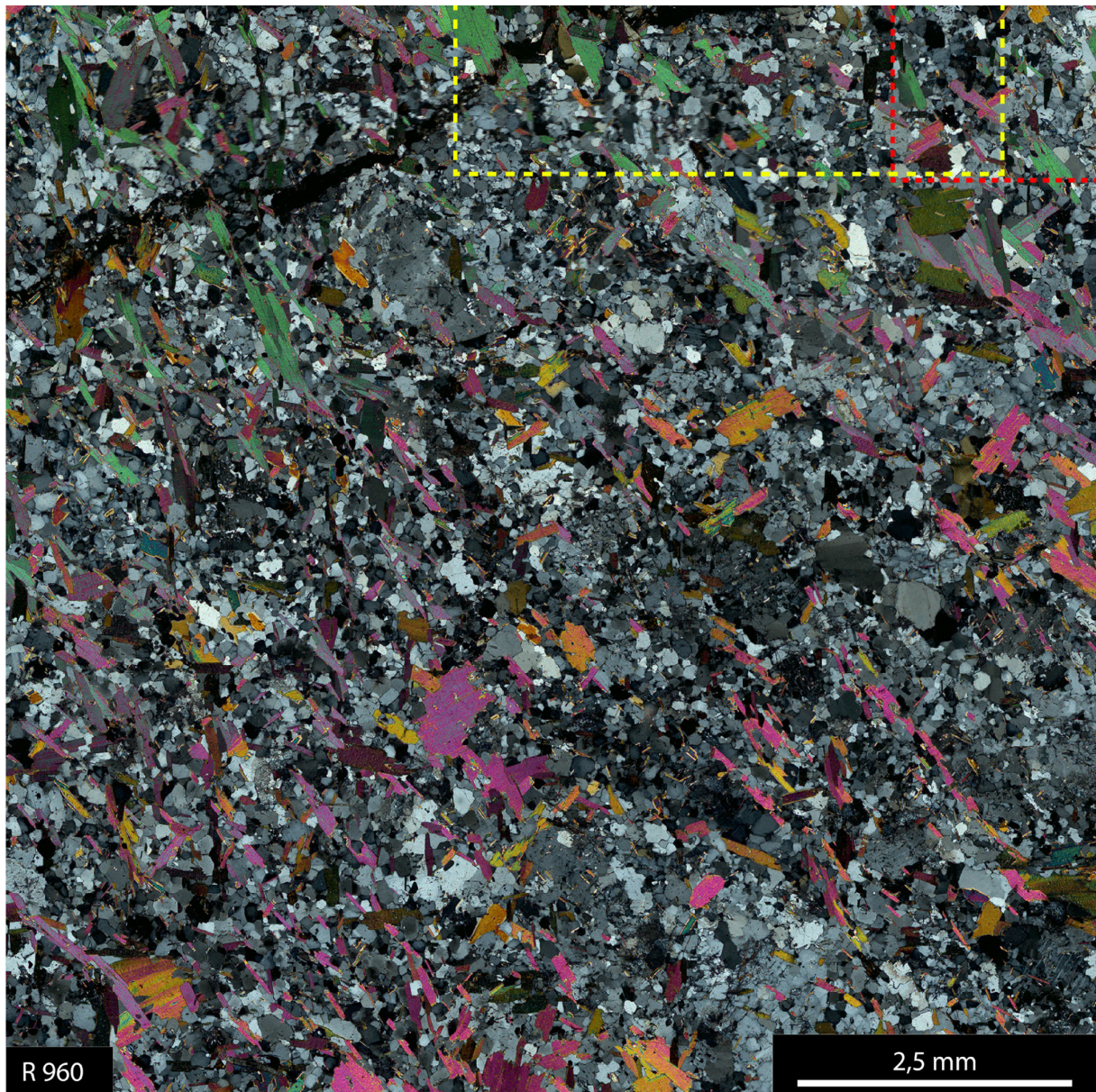
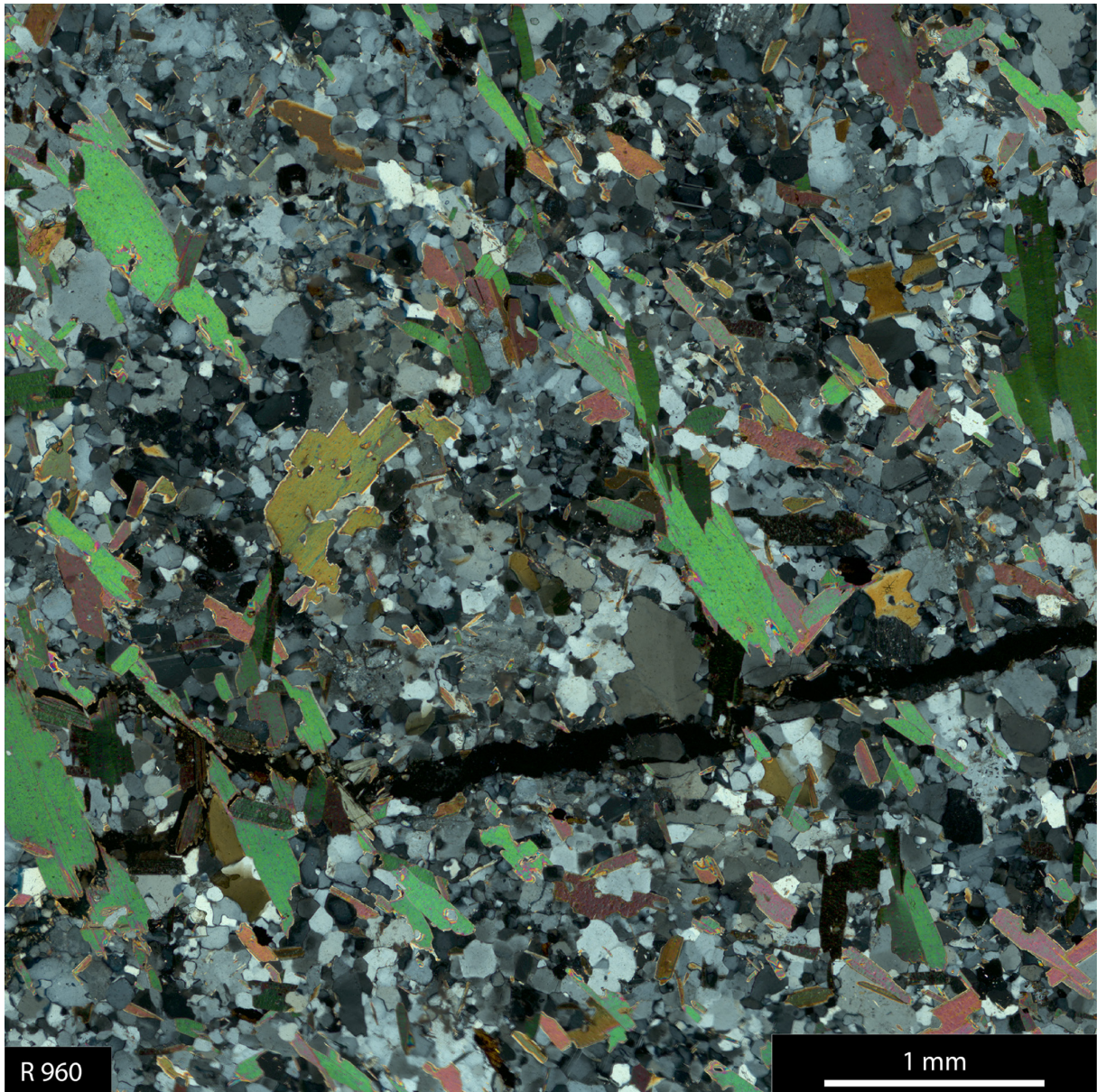
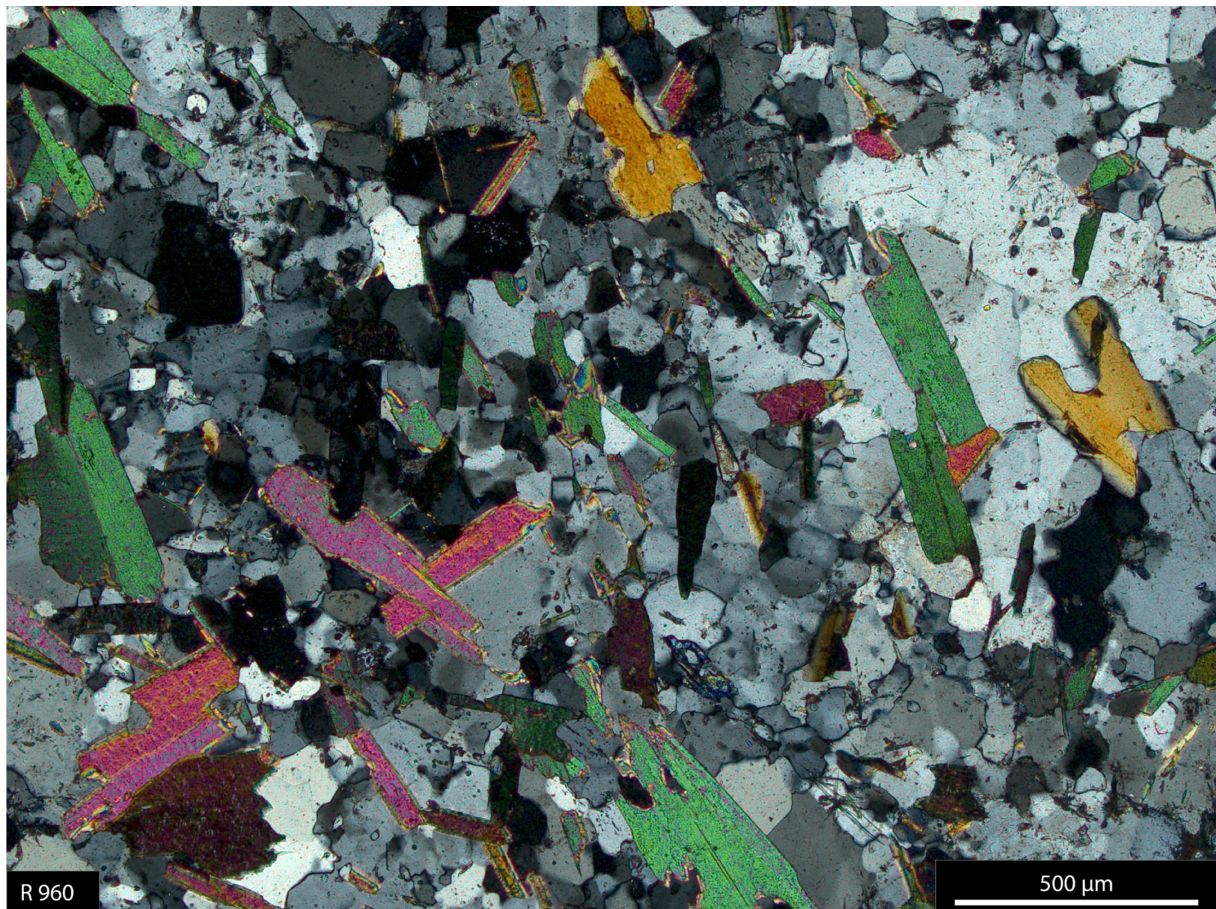


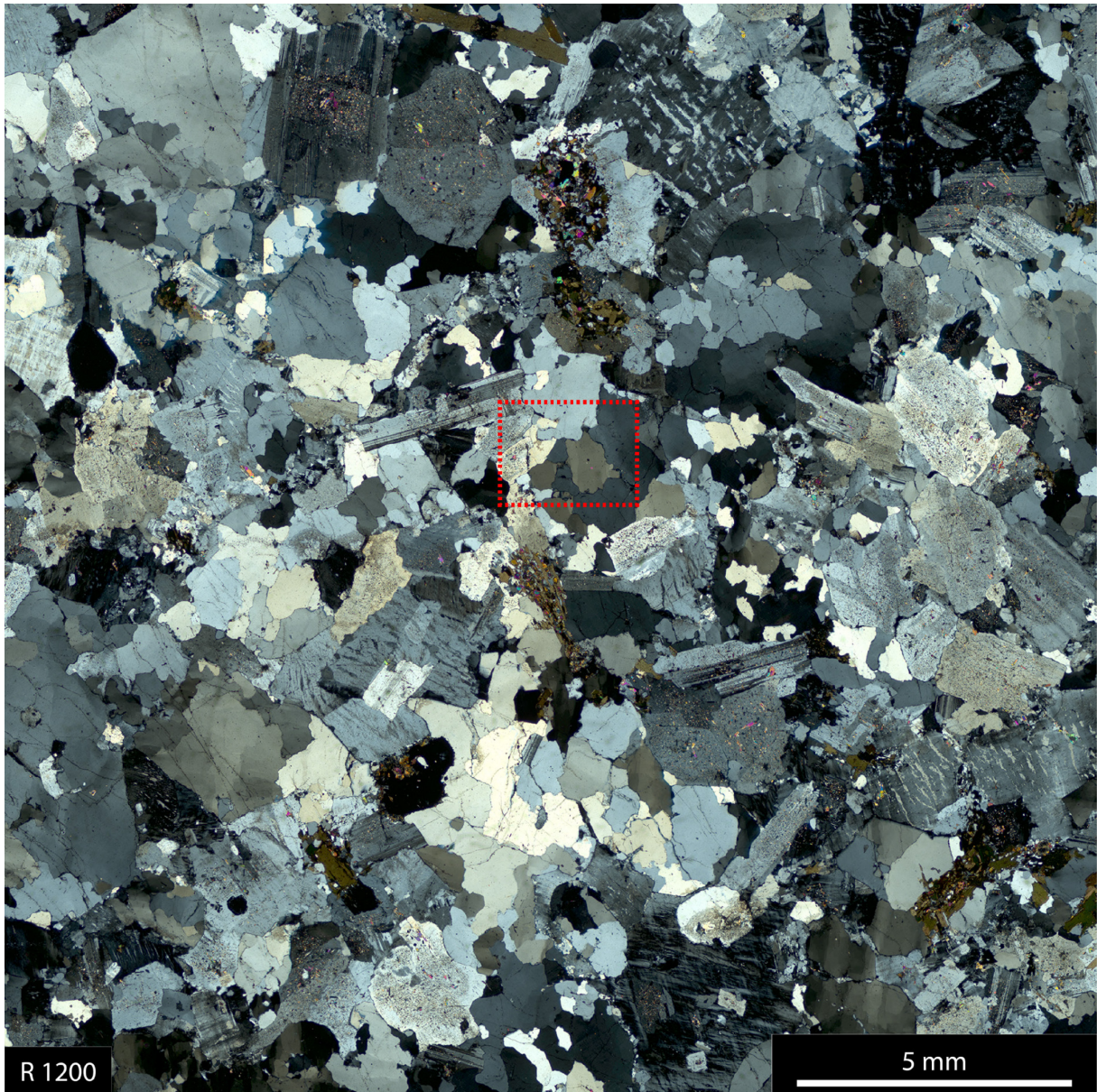
Abb. 12–9: Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz.



*Abb. 12–10:* Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz, meist mit unregelmäßigen Korngrenzen, größere Körner mit undulöser Auslöschung und Subkörnern, einige Körner leicht gestreckt. Kleinere Bereiche mit kleinen polygonalisierten Körnern. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–9*, siehe gelbe Markierung dort.

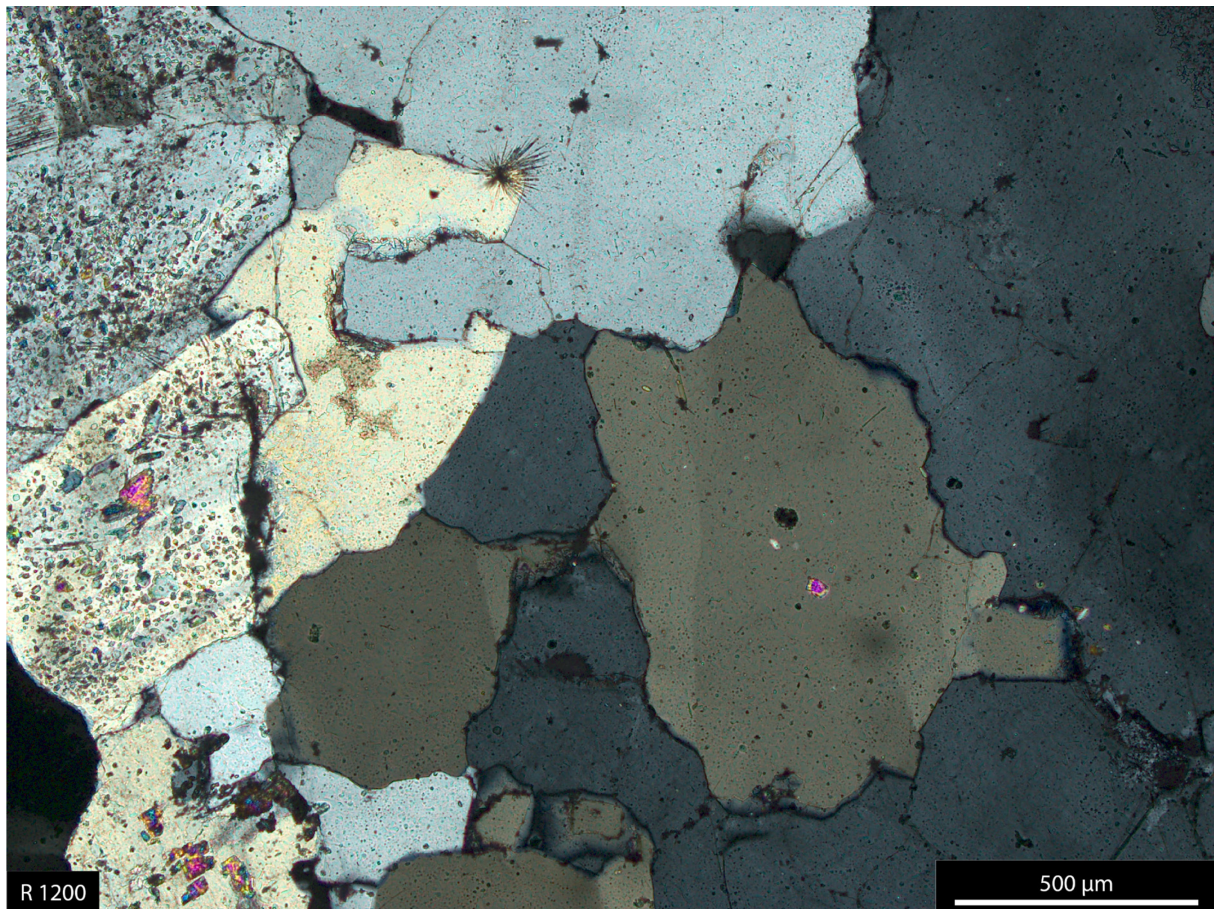


*Abb. 12–11:* Probe R-960, dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–9*, siehe rote Markierung dort.

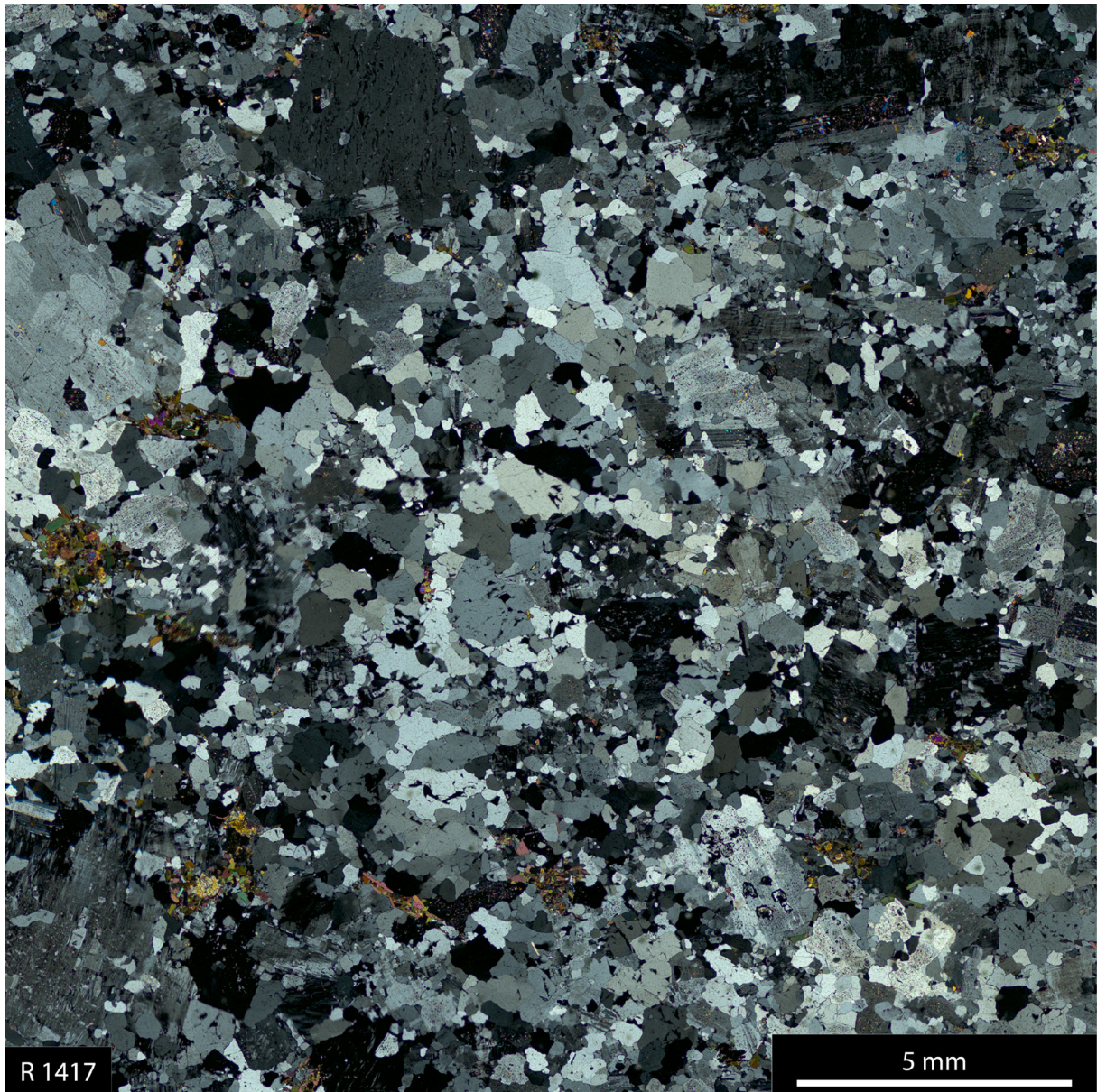


*Abb. 12–12:* Probe R-1200, Rotondo-Granit, heller mittel- und gleichkörniger, biotit-führender Granit. Ehemals primäre Quarzkörner mit meist unregelmäßigen, suturierten Korngrenzen, Körner meist undulös auslöschend, größere Körner mit deutlichen Subkörnern, teilweise länglich, z.T. auch deutlich parkettierter Subkornbau, einige Körner zeigen deutliche Deformationlamellen, kleinere Bereiche zeigen auch polygonalisierte Körner.

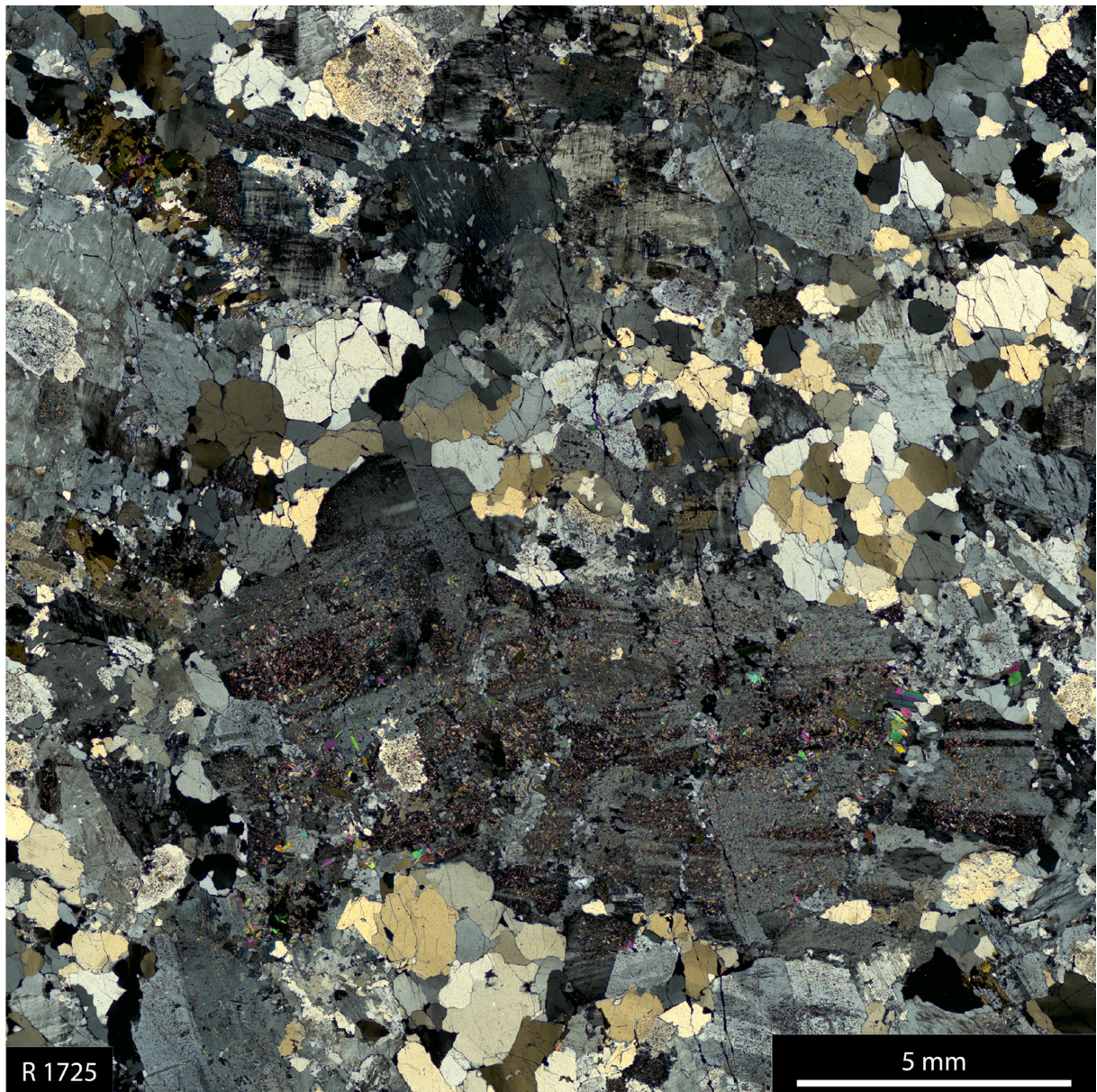




*Abb. 12–13:* Probe R-1200, Rotondo-Granit, das größere Quarzkorn mitte rechts zeigt deutlich längliche Subkorn Grenzen und z.T. buchtige Verwachsungen mit den Nachbarkörnern. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–12*, siehe rote Markierung dort.



*Abb. 12–14:* Probe R-1417, Rotondo-Granit, Quarze relativ feinkörnig. Korngrenzen zum Teil unregelmäßig suturiert. Einige Körner zeigen deutlich undulöse Auslöschung und Subkörner, andere löschen nicht undulös aus.



*Abb. 12–15:* Probe R-1725, Rotondo-Granit, mit größeren rekristallisierten, ehemals primären magmatischen Quarzkörnern.

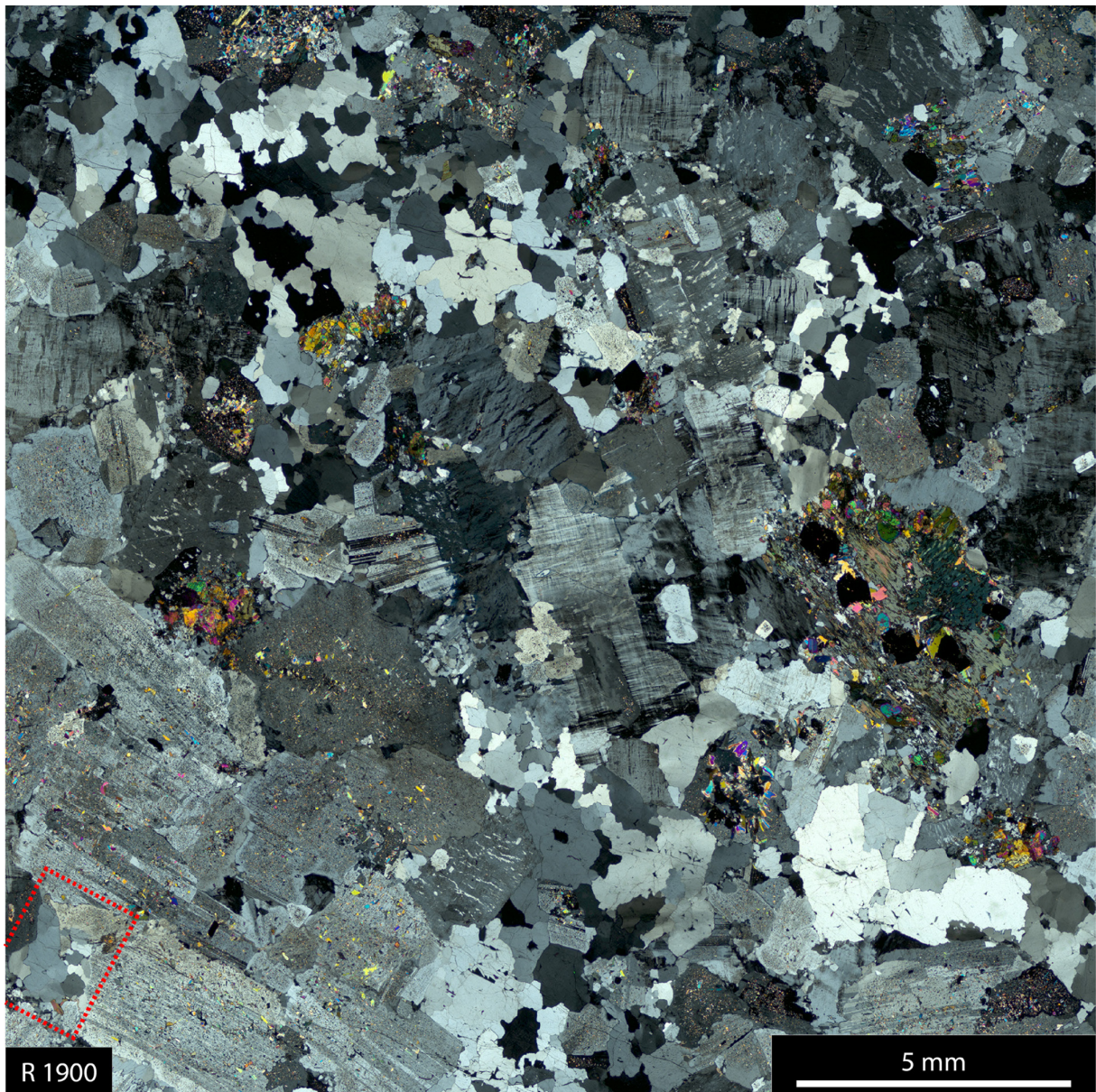


Abb. 12–16: Probe R-1900, Rotondo-Granit, Quarze z.T. feinkörnig, suturiert. In größeren Quarzkörnern deutlich erkennbare Subkörner.

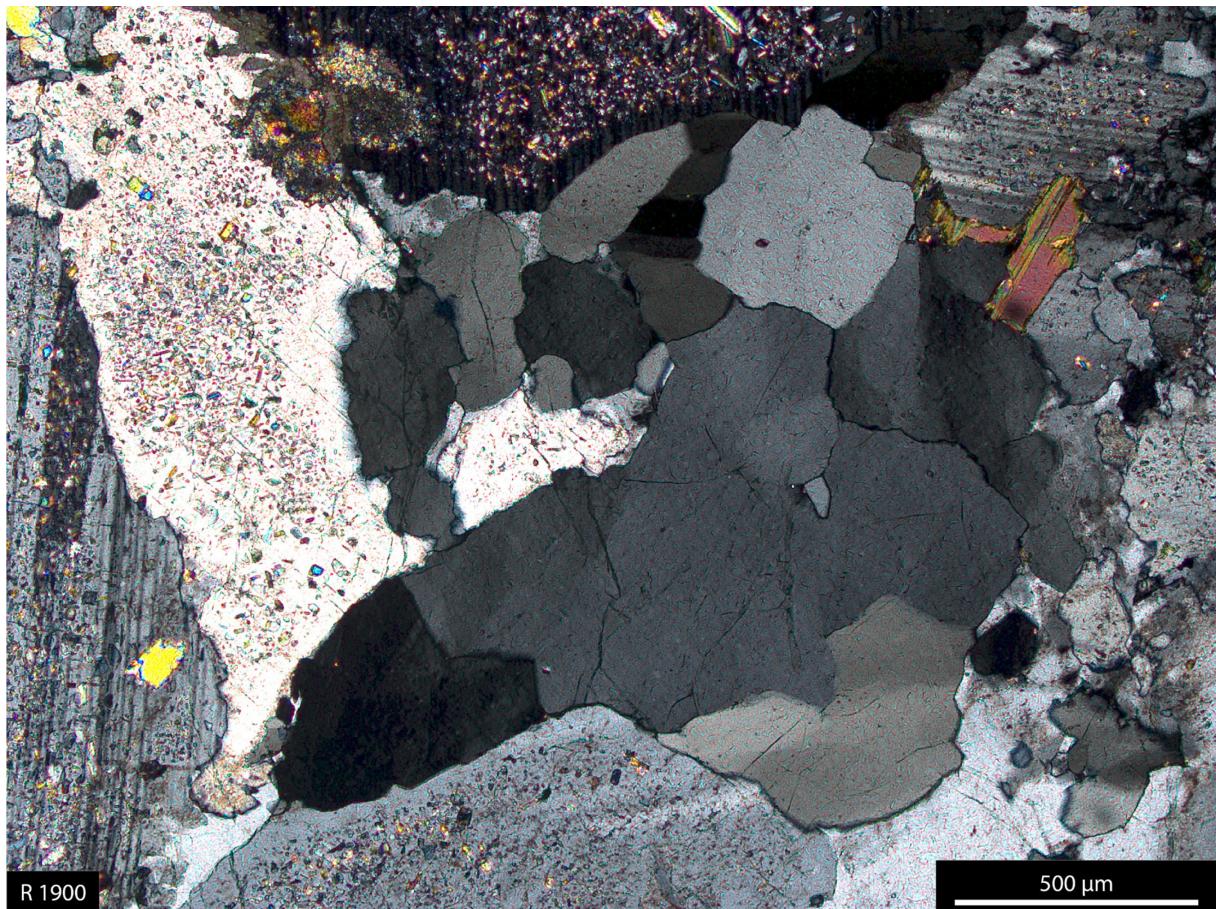
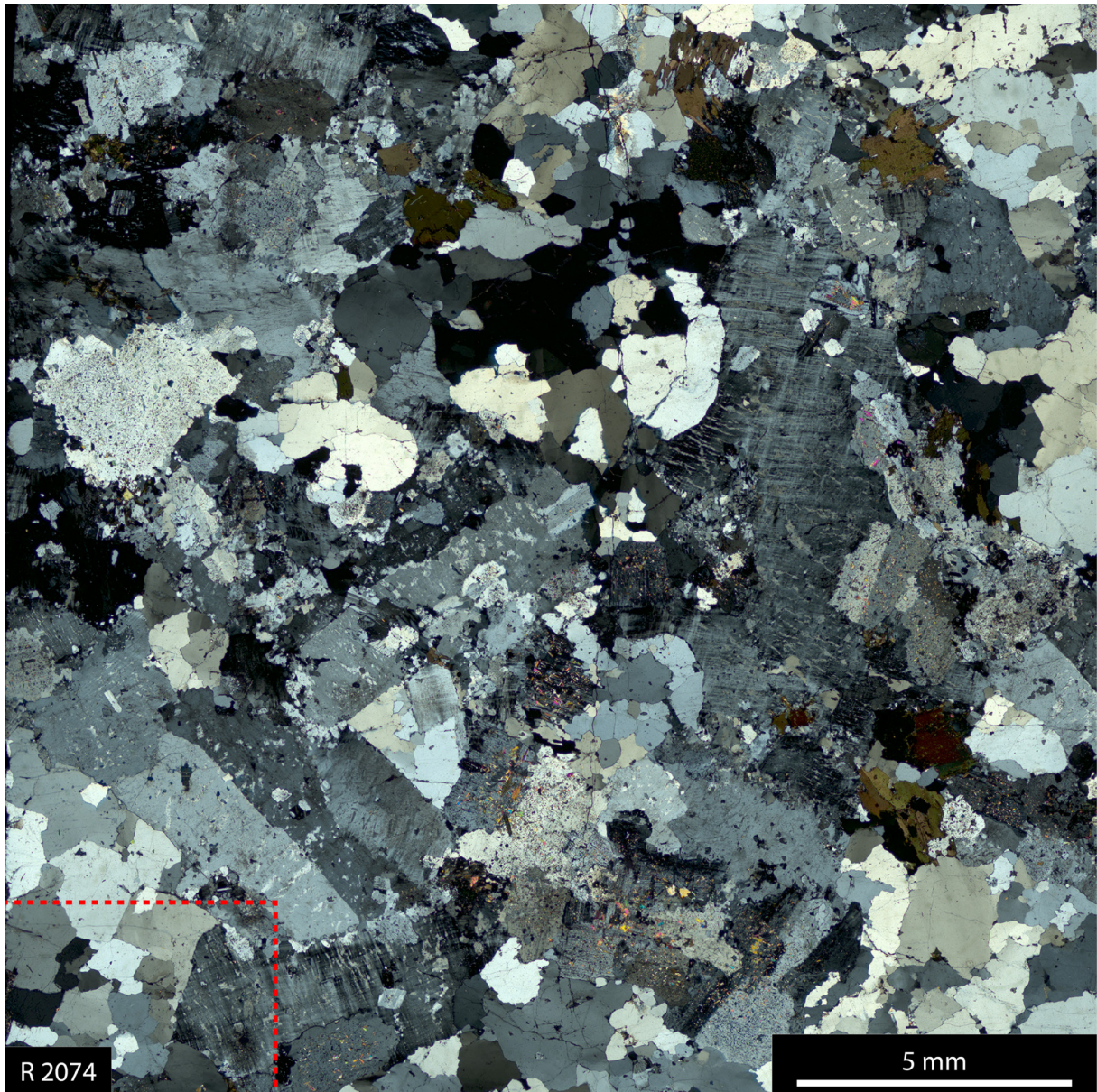
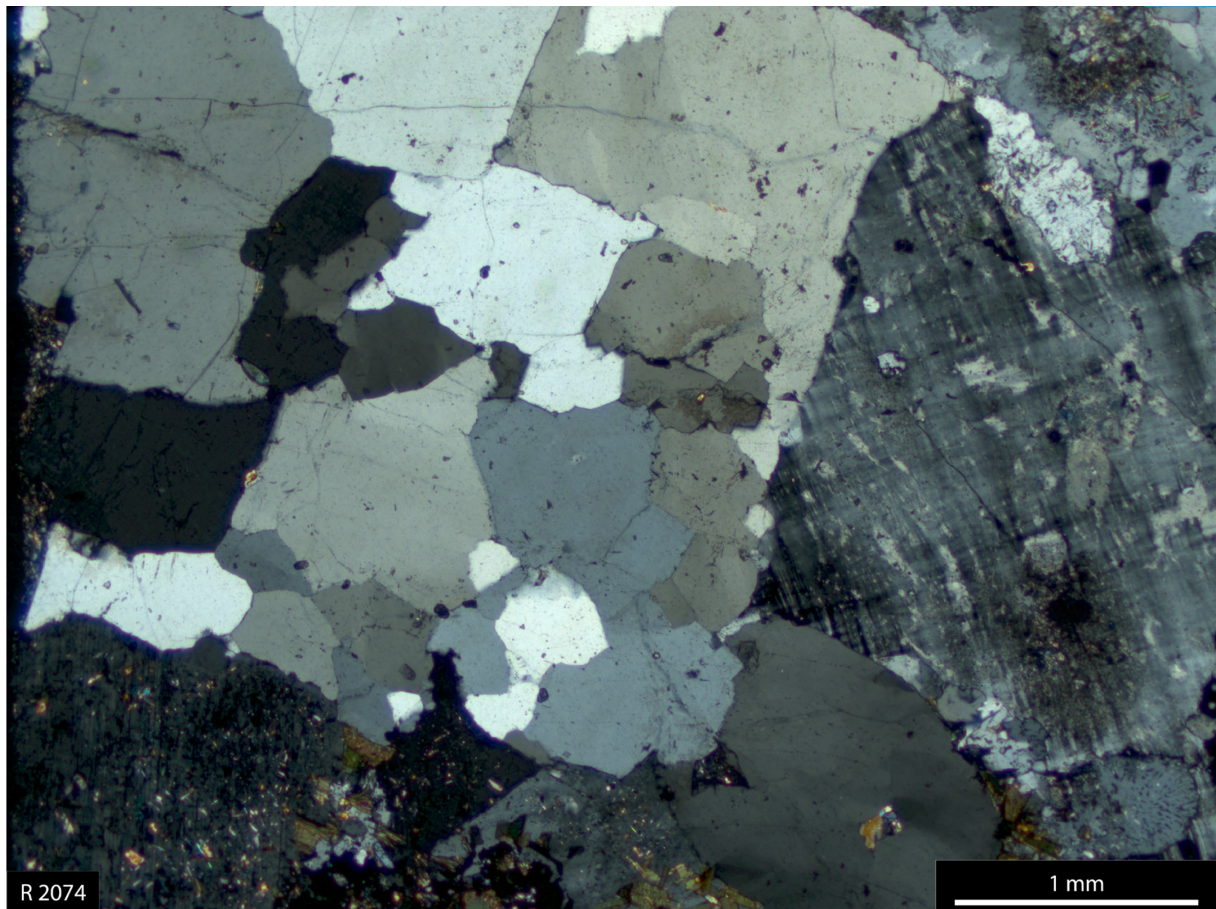


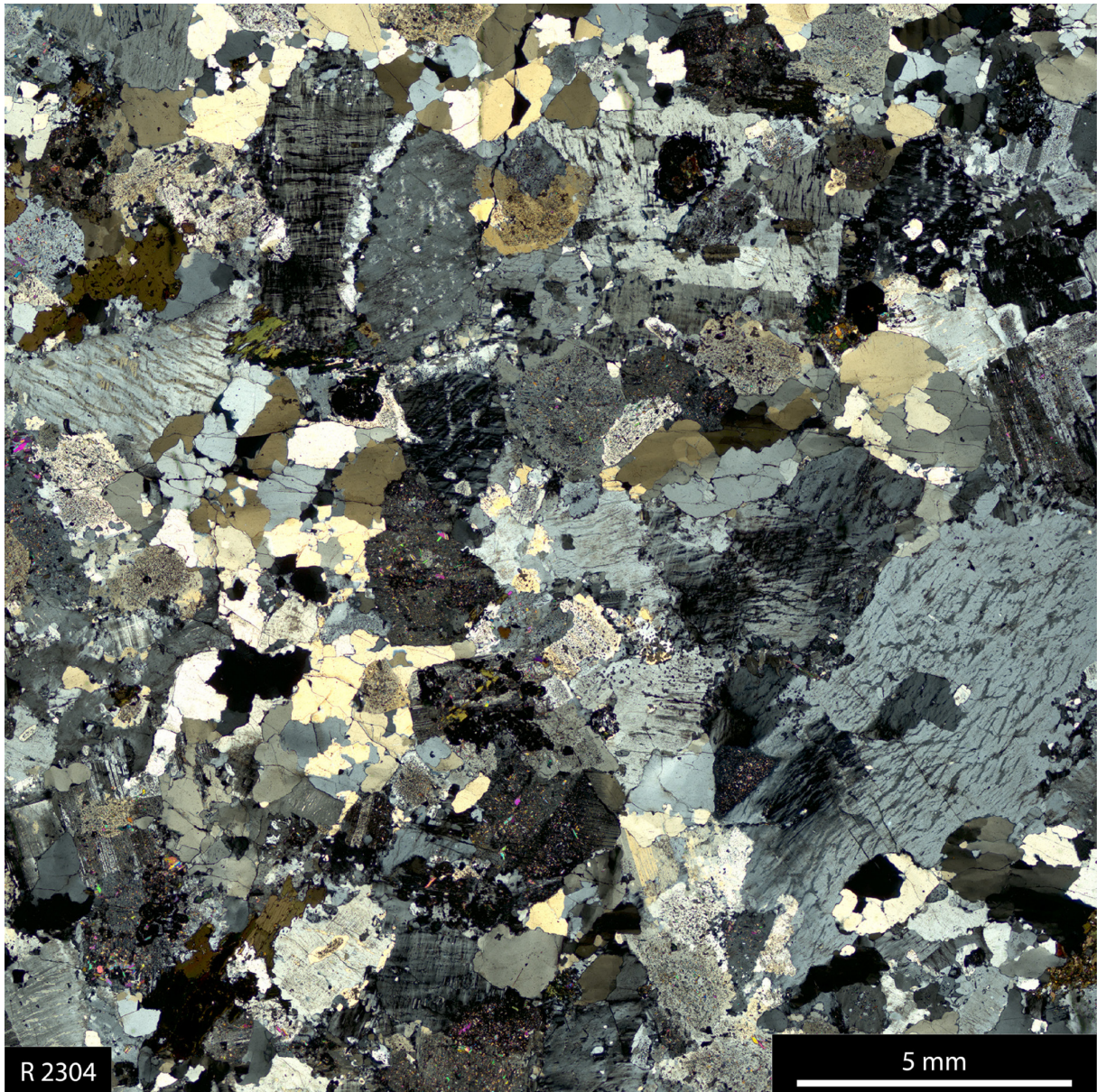
Abb. 12–17: Probe R-1900, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung eines rekristallisierten Quarzkorns aus Abb. 12–16, siehe rote Markierung dort.



*Abb. 12–18:* Probe R-2074, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern, siehe z.B. rote Markierung.

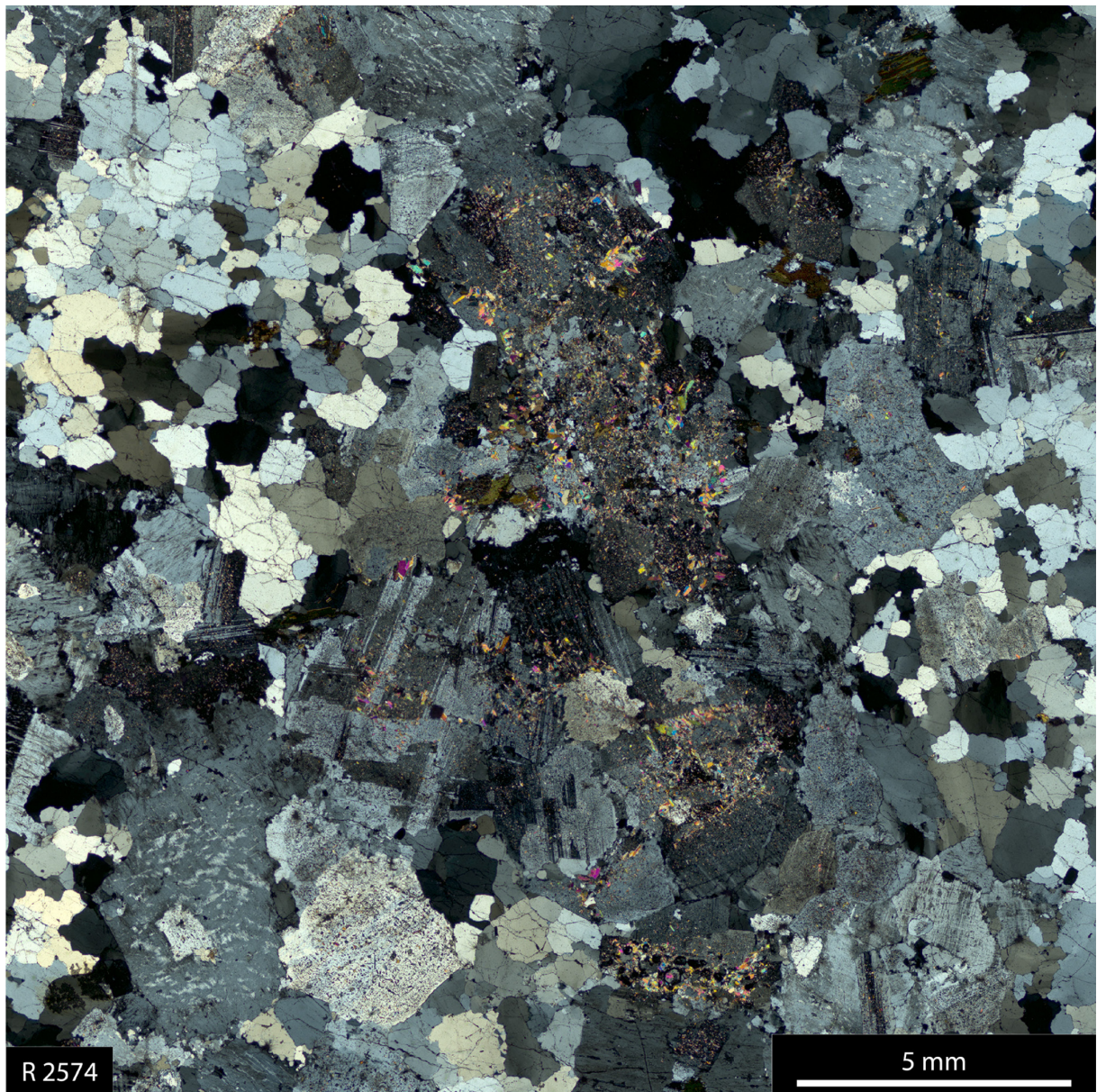


*Abb. 12–19:* Probe R-2074, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern, z.T. gut erkennbare Subkorn Grenzen. Korngrenzen oft auch suturiert und buchtig verwachsen. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–18*, siehe rote Markierung dort.

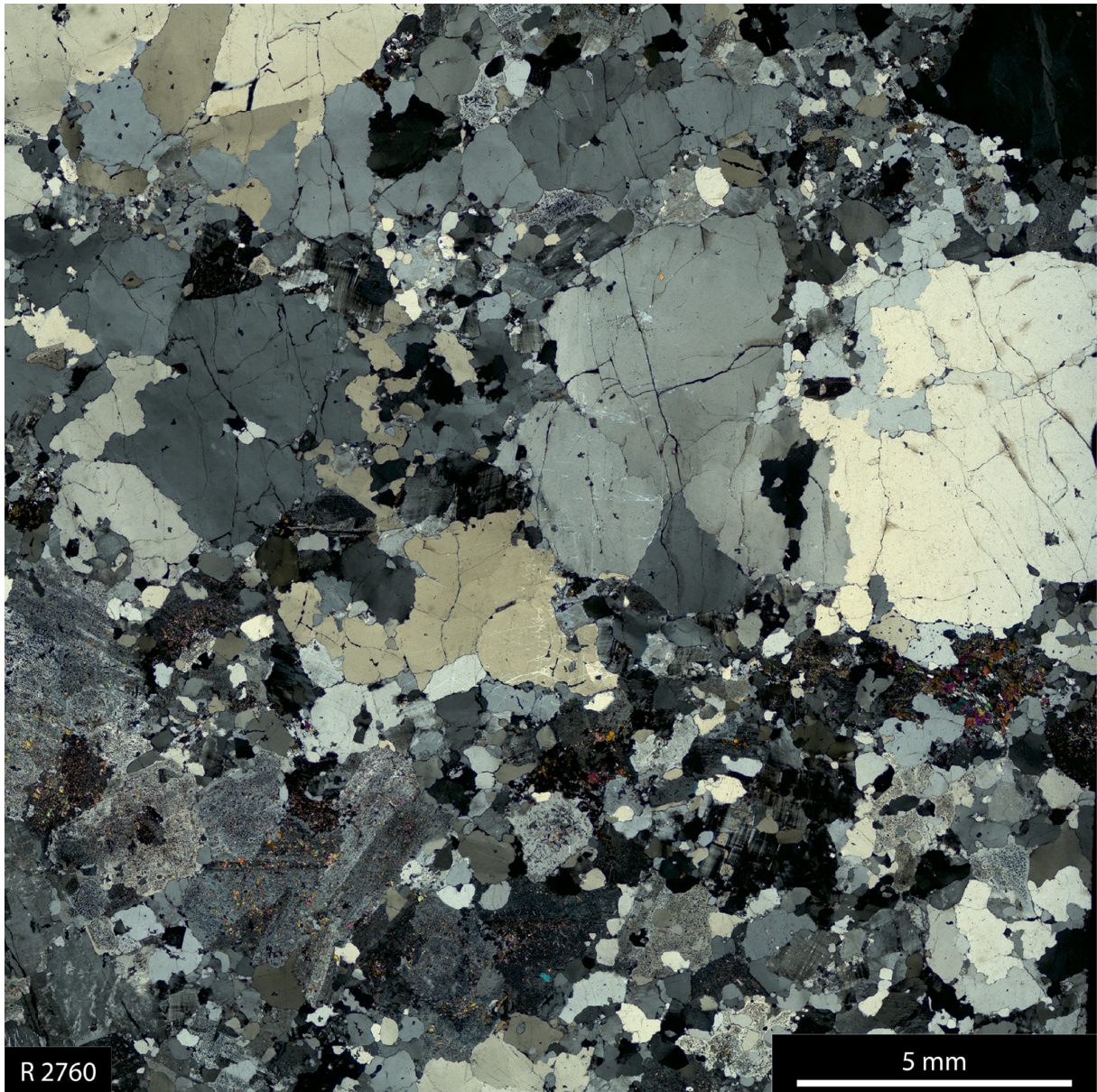


*Abb. 12–20:* Probe R-2304, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Quarz-Primärkörnern.

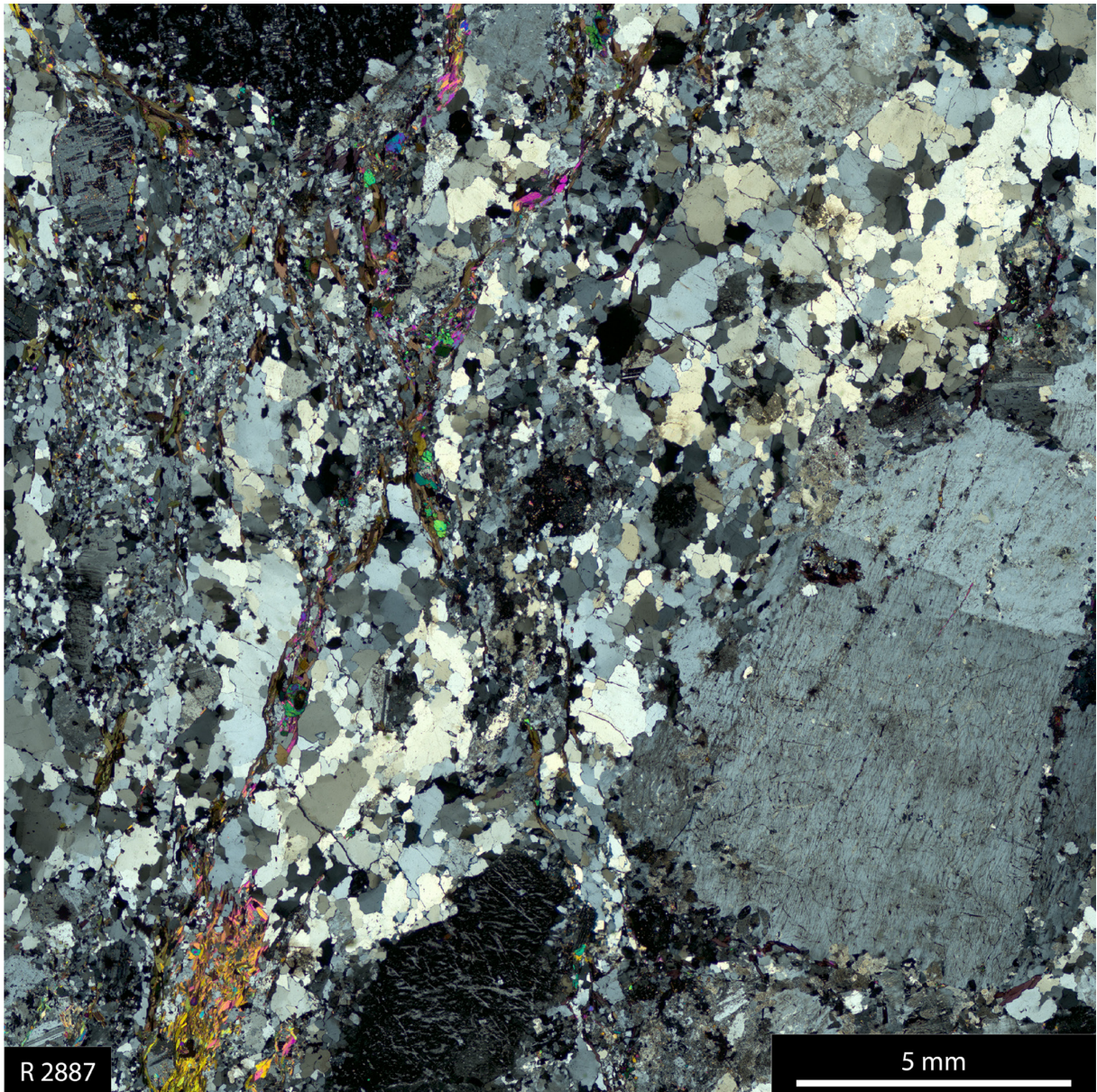




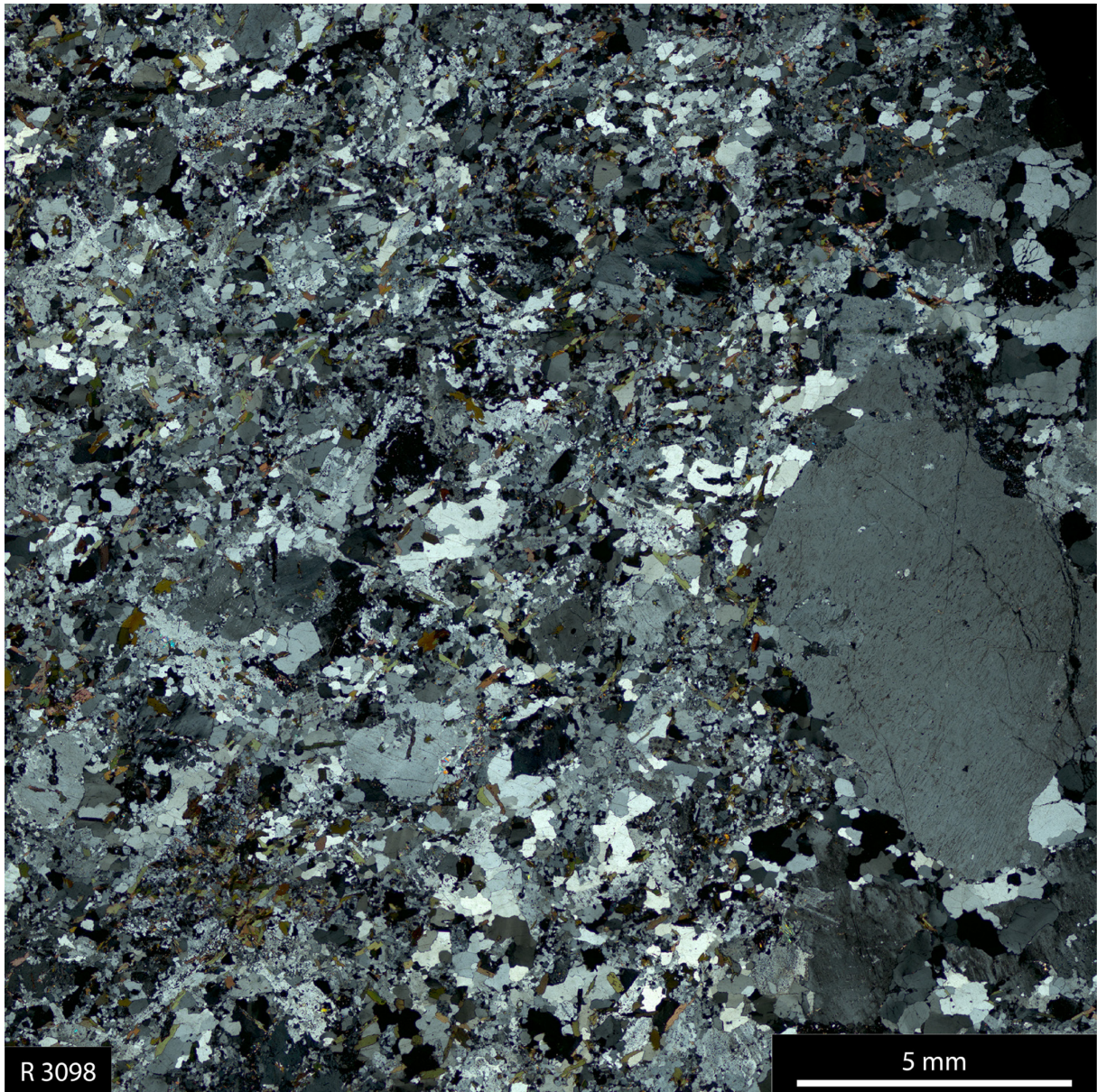
*Abb. 12–21:* Probe R-2574, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Primärkörnern. Quarzkörner zeigen intensive Katakklase und Mikrorisse. Die Körner zeigen meist unregelmäßige Korngrenzen.



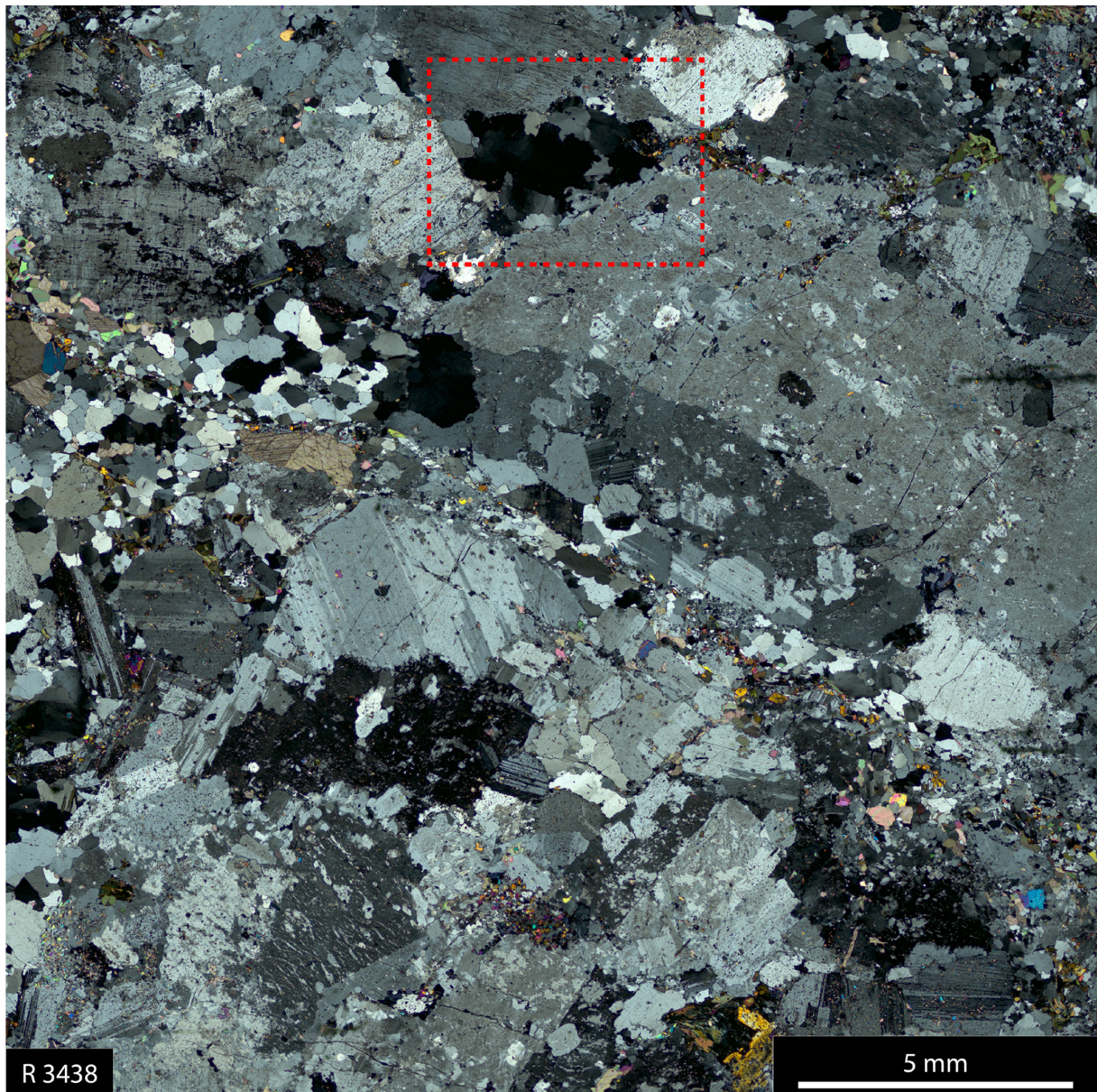
*Abb. 12–22:* Probe R-2760, Rotondo-Granit mit großen rekristallisierten, ursprünglich magmatischen Primärkörnern. Große Kristalle undulös auslöschend mit beginnender Subkornbildung. Die Quarze zeigen viele Mikrorisse. Kristalle zeigen meist unregelmäßige Korngrenzen, z.T. auch buchtig verwachsen.



*Abb. 12–23:* Probe R-2887, Augengneis, vergneister Bereich im Rontondo-Granit.



*Abb. 12–24:* Probe R-3098, Lamprophyr, feinkörniger xenomorpher Quarz in der Grundmasse.



*Abb. 12–25:* Probe R-3438, Rotondo-Granit mit Quarzkristallaggregaten zwischen Feldspatkristallen, Quarz meist undulös auslöschend mit unregelmäßigen Korngrenzen, typisch für Korngrenzenmigration, siehe *Abb. 12–26*, Detailvergrößerung rot markiert.

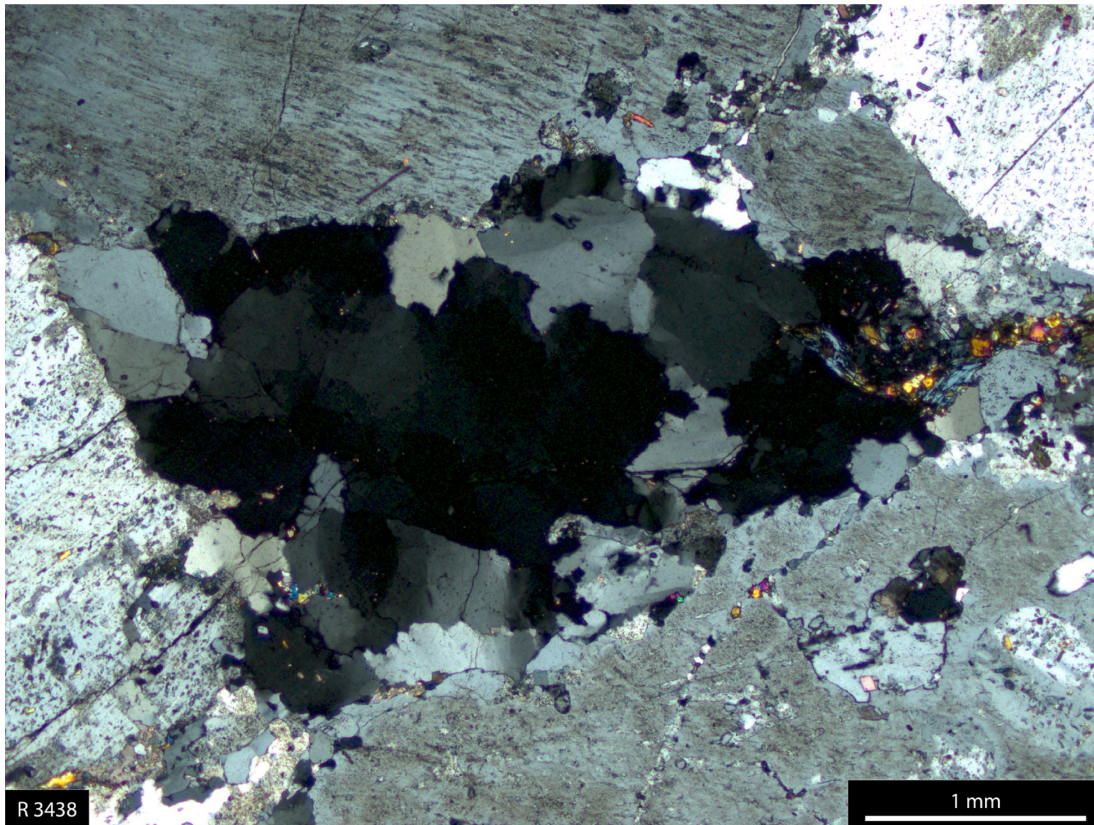


Abb. 12-26: Probe R-3438, Rotondo-Granit, Quarzkristallaggregat, Detail aus Abb. 12-25, rot markiert.

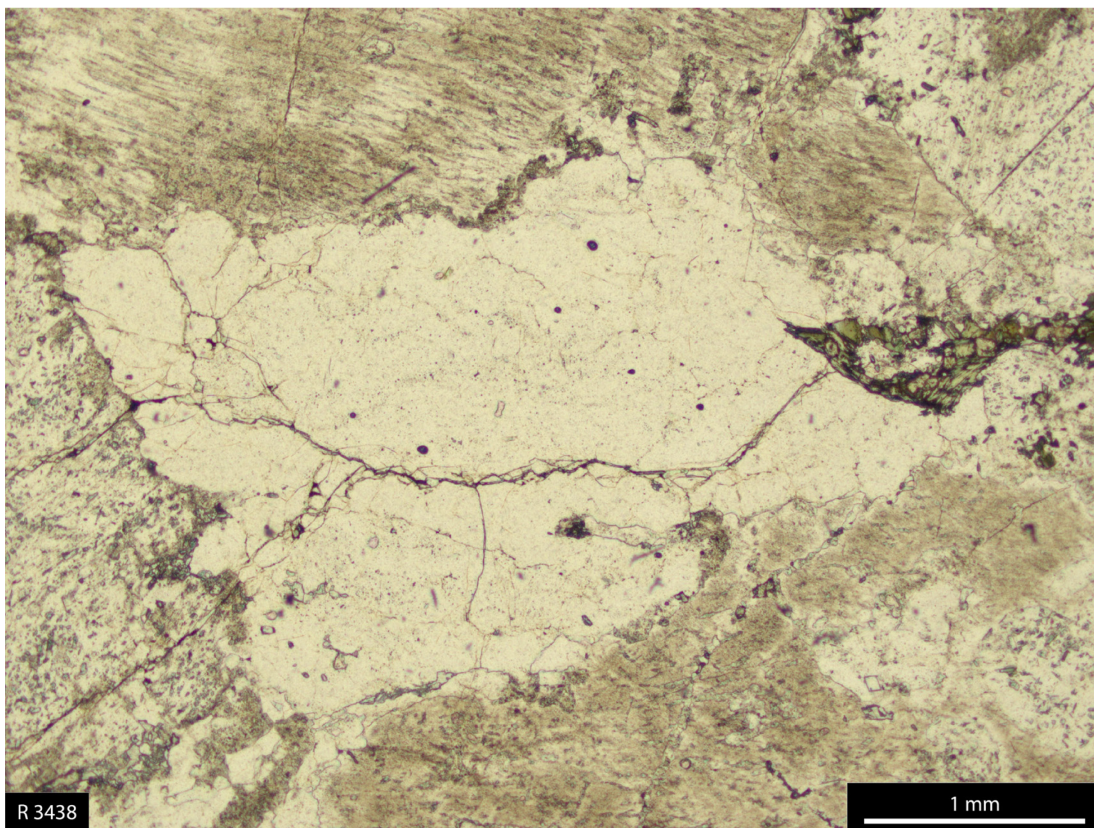
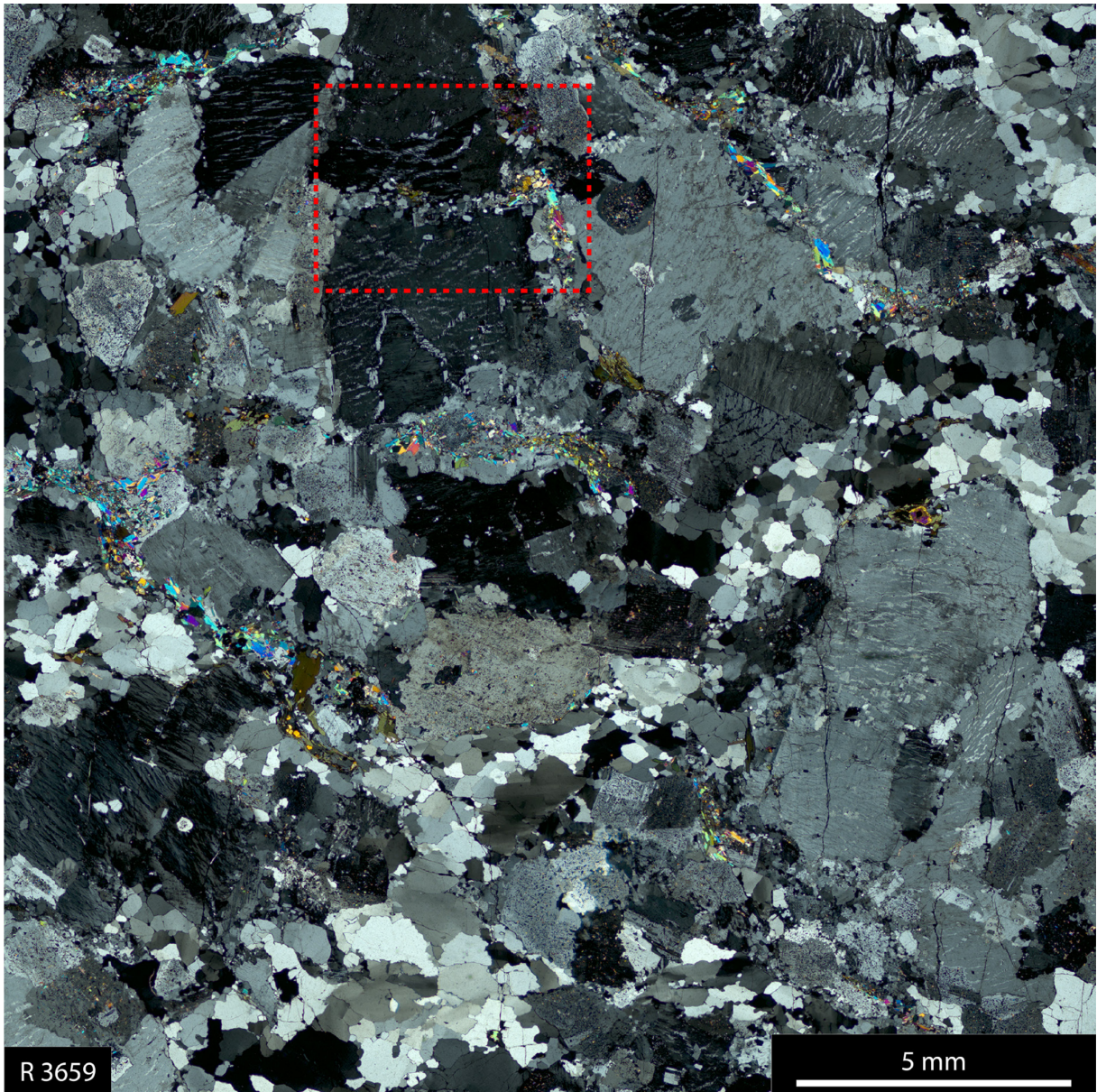
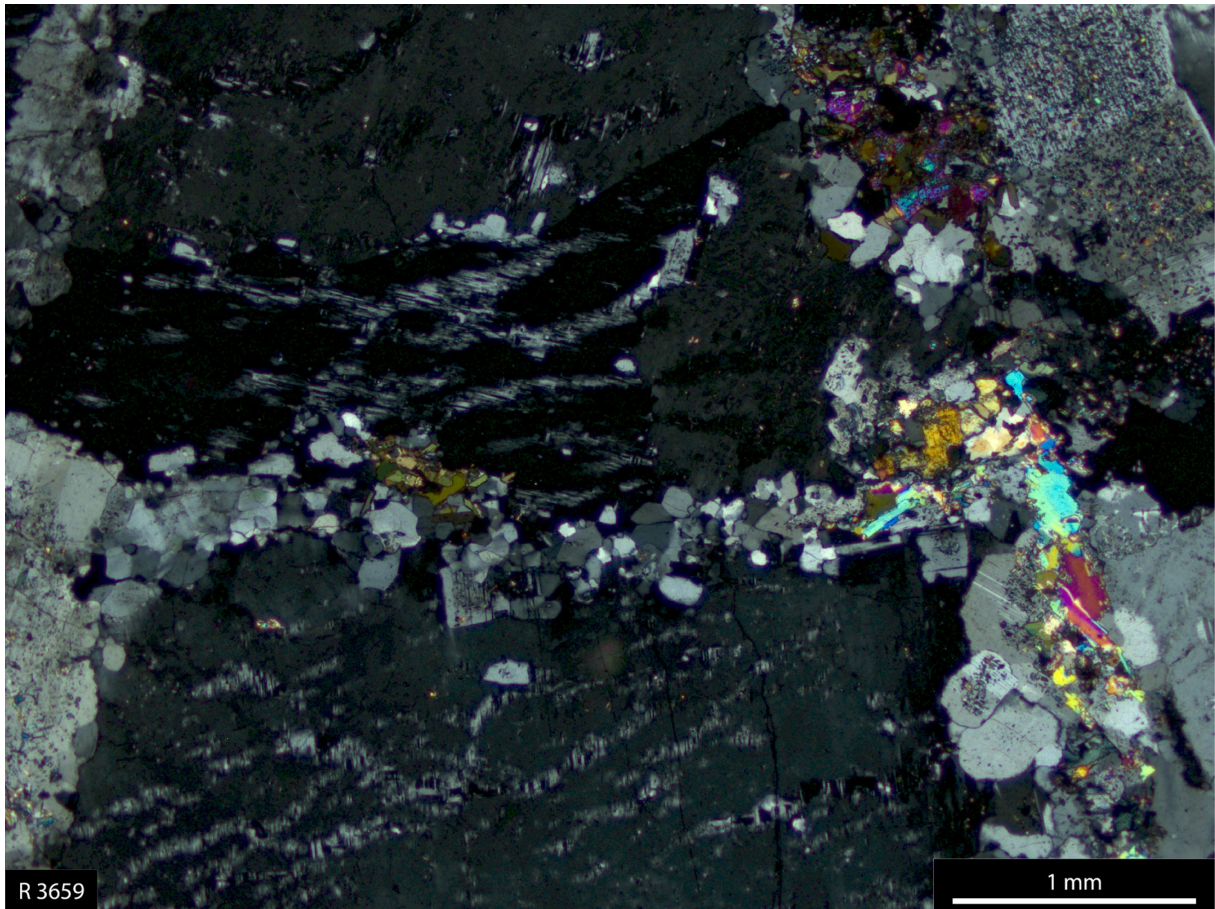


Abb. 12-27: Probe R-3438, wie Abb. 12-26, im linear polarisierten Licht. Sprödbruch erkennbar.

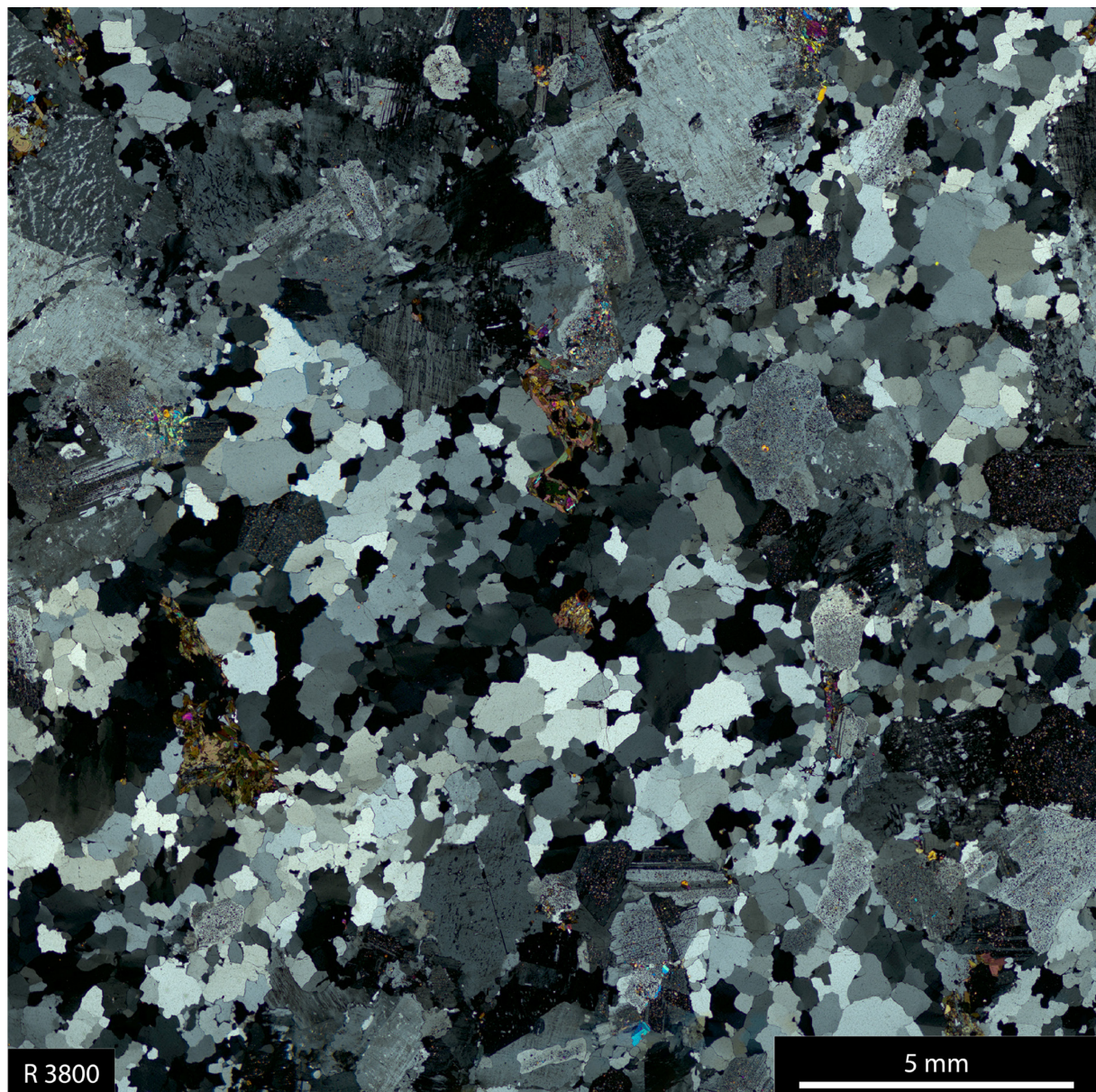


*Abb. 12–28:* Probe R-3659, Rotondo-Granit mit Quarzkornaggregaten zwischen Feldspatkristallen, Quarz meist mehr oder weniger undulös auslöschend mit unregelmäßigen Korngrenzen, typisch für Korngrenzenmigration, Rekristallisation unterschiedlich ausgeprägt in verschiedenen Quarzkornaggregaten.

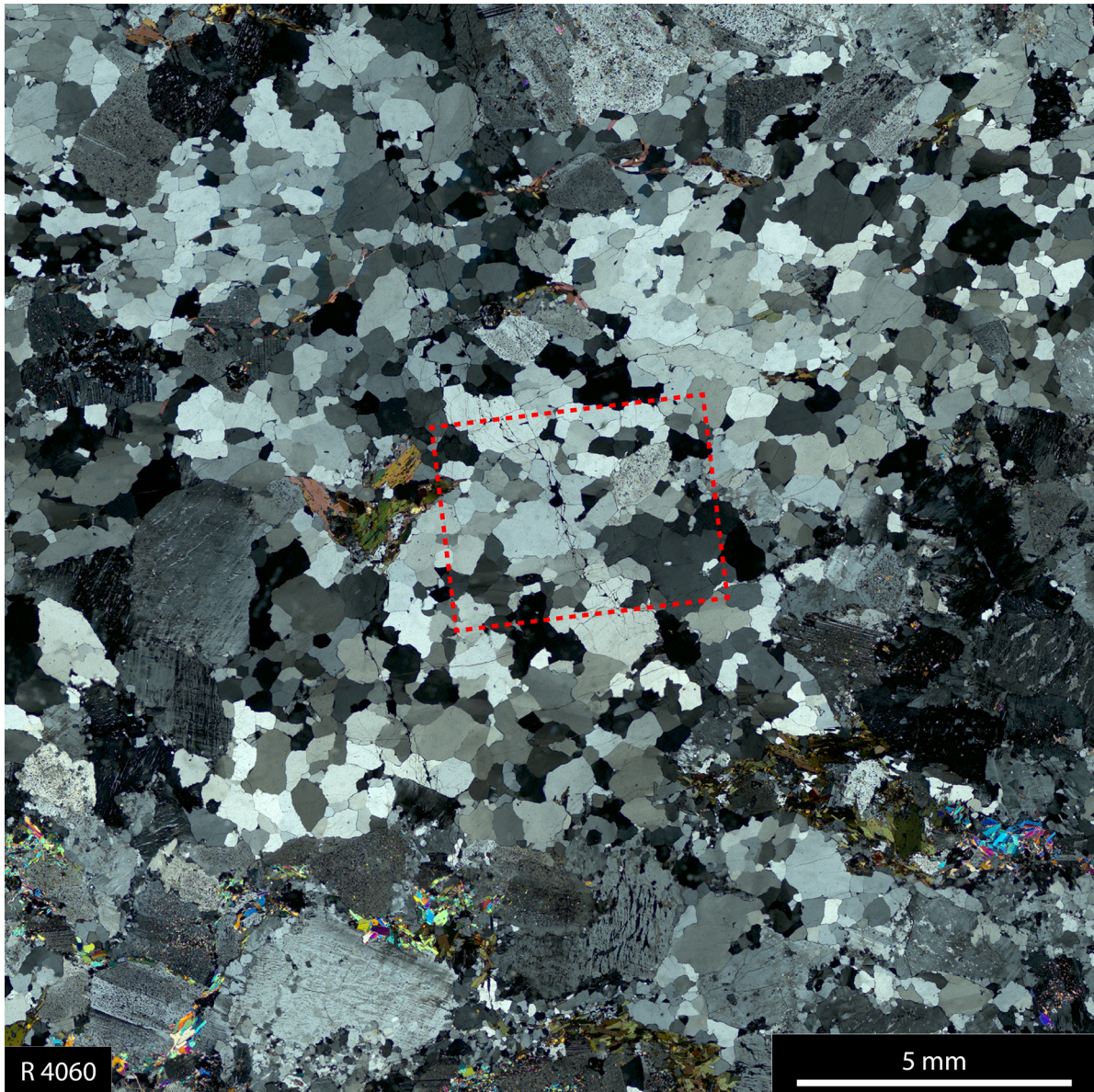


*Abb. 12–29:* Probe R-3659, Rotondo-Granit, Quarzkörner in Kalifeldspatrisen, polygonalisiert, nicht undulös auslöschend. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–28*, dort rot markiert.

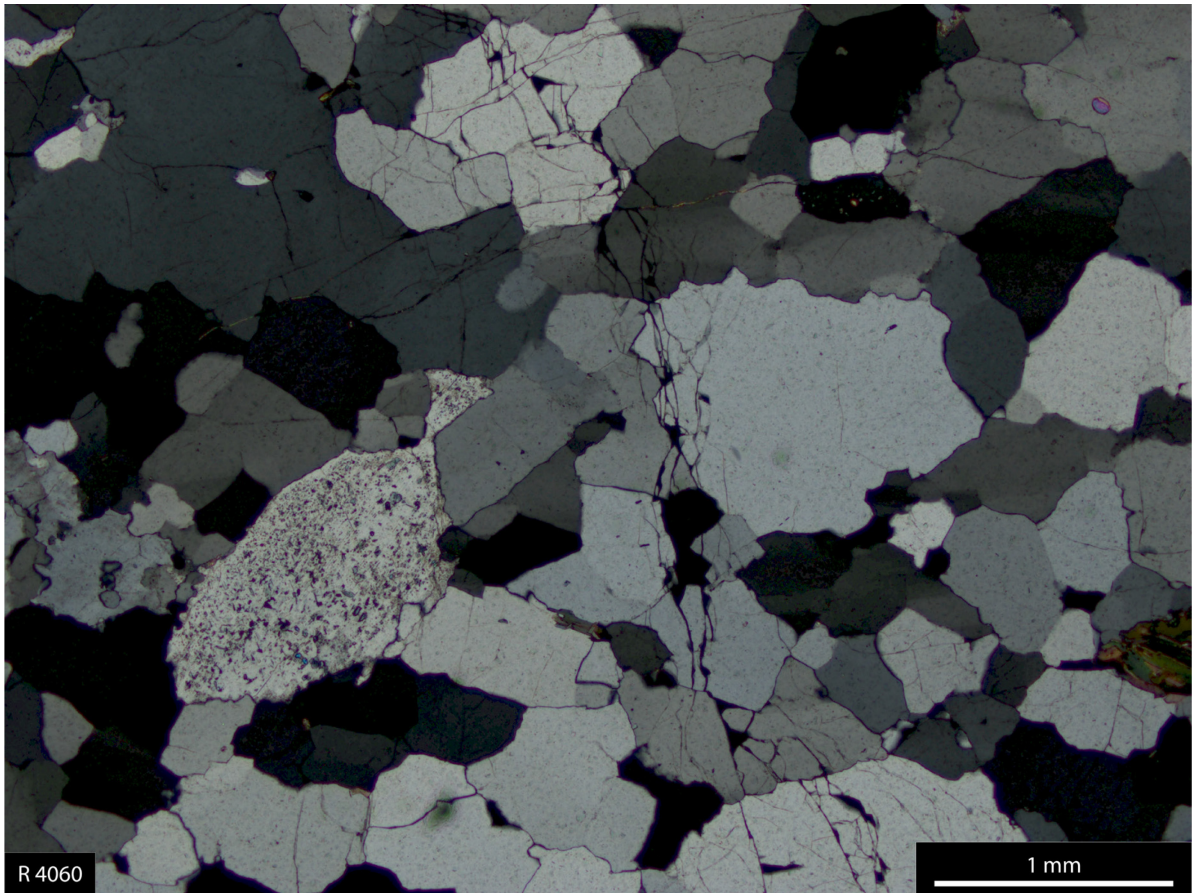




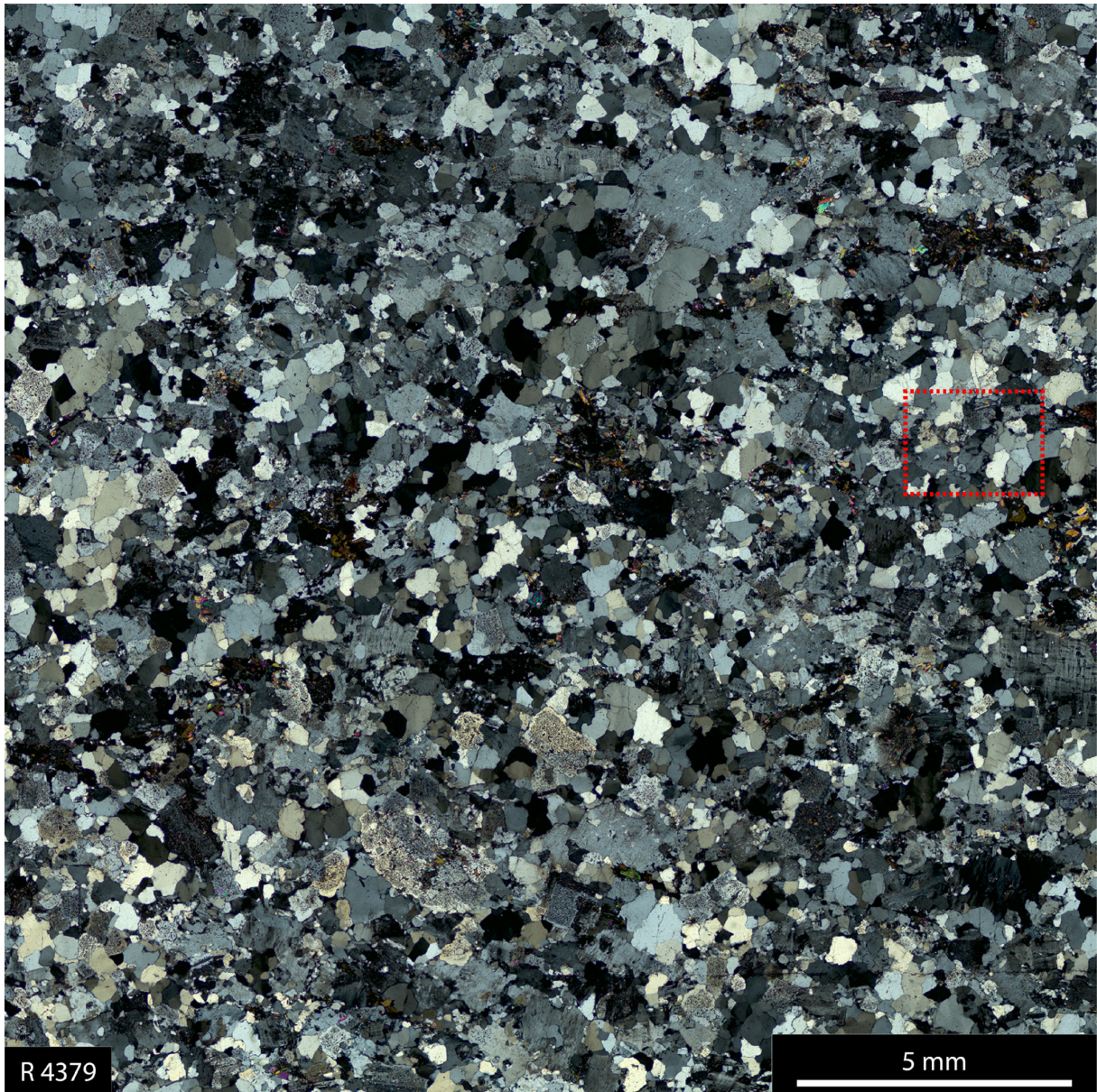
*Abb. 12–30:* Probe R-3800, Rotondo-Granit, Quarzkörner, unterschiedlich intensiv undulös auslöschend, z.T. buchtig verwachsene Korngrenzen, z.T. suturiert, z. T. polygonalisiert mit geraden Korngrenzen.



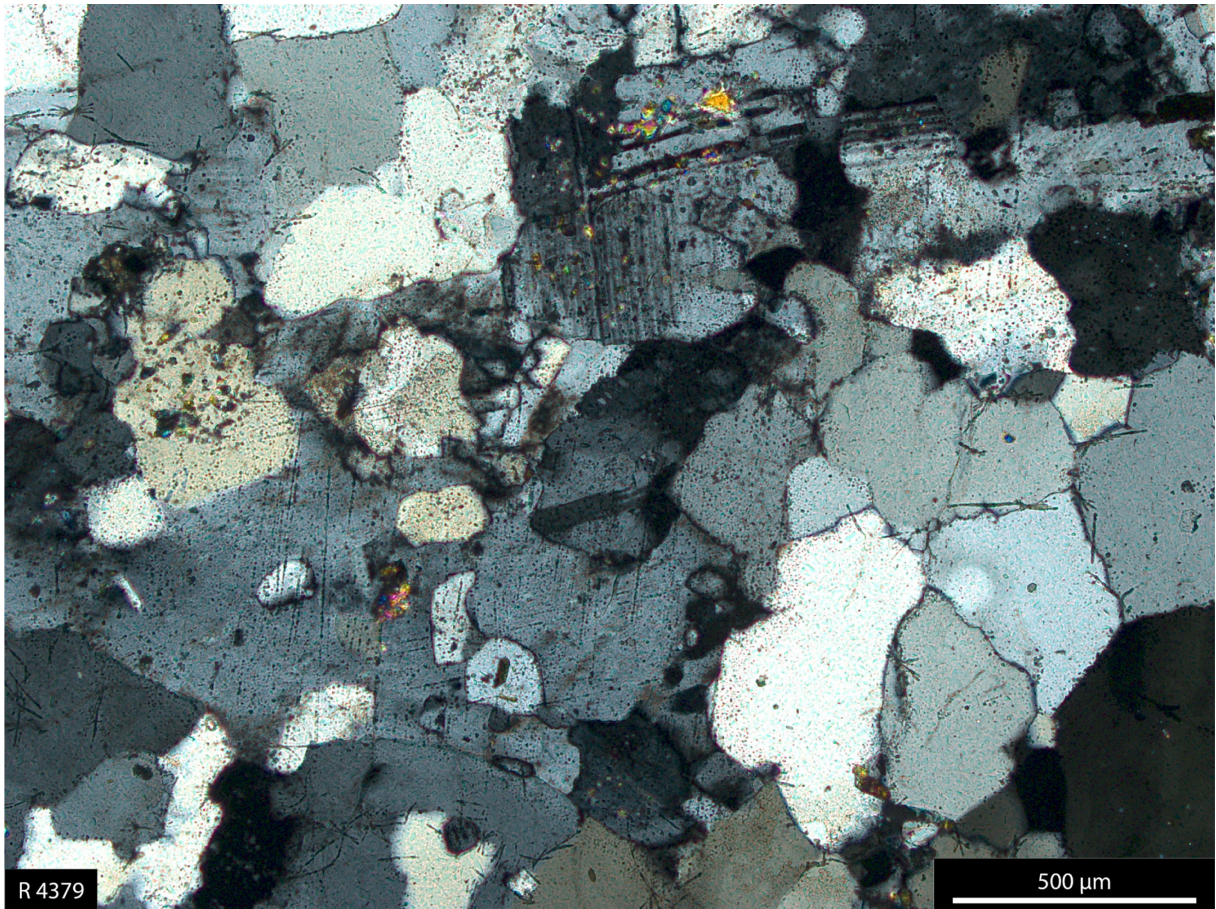
*Abb. 12–31:* Probe R-4060, Rotondo-Granit, kleinere Quarkörner meist polygonalisiert mit geraden Korngrenzen, wenig undulös, größere Körner stärker undulös auslöschend. In einigen Bereichen auch unregelmäßige Korngrenzen, z.T. auch buchtig verwachsen.



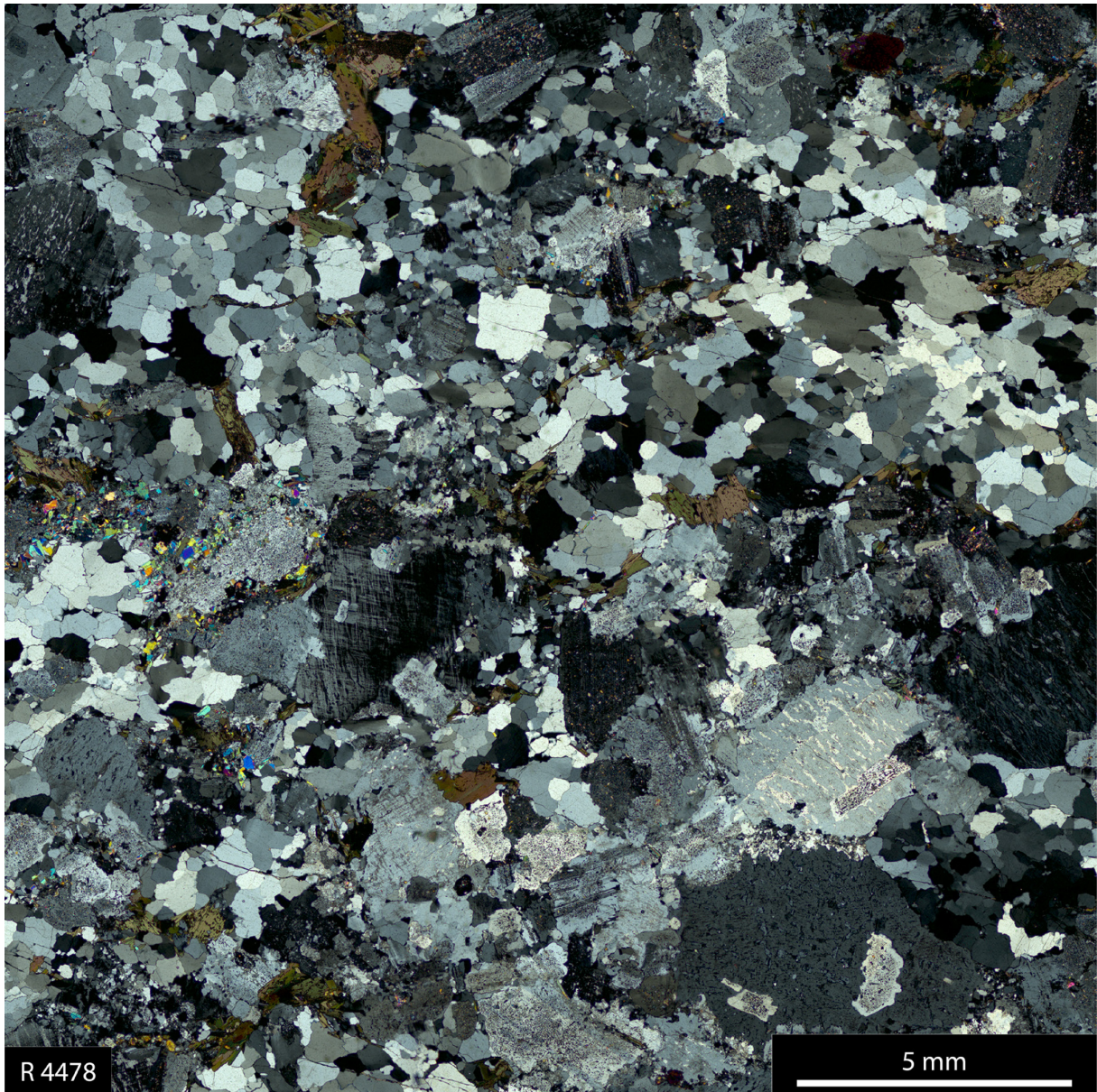
*Abb. 12–32:* Probe R-4060, Rotondo-Granit, zeigt verschiedene Formen der Beanspruchung und Rekristallisation. Unterschiedlich intensive undulöse Auslöschung, buchtige Verwachsung (Korngrenzenmigration), beginnende Polygonalisierung sowie Sprödbbruch. Detailvergrößerung aus *Abb. 12–31*, dort rot markiert.



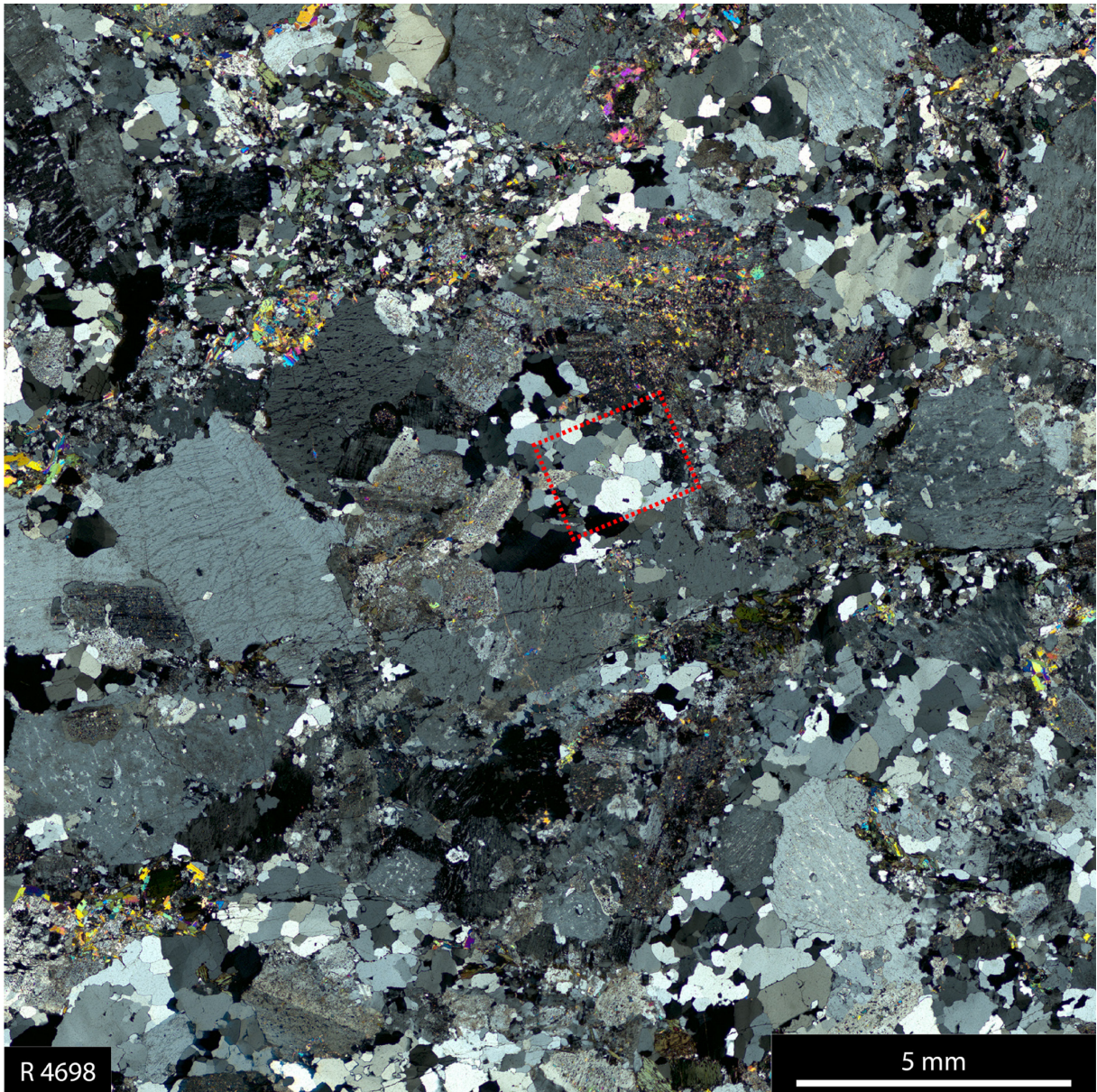
*Abb. 12–33:* Probe R-4379, Rotondo-Granit, feinkörnige aplitische Form, Quarzkörner z.T. polygonalisiert, z.T. unregelmäßige Korngrenzen, gerade Korngrenzen überwiegen, größere Körner unterschiedlich undulös auslöschend.



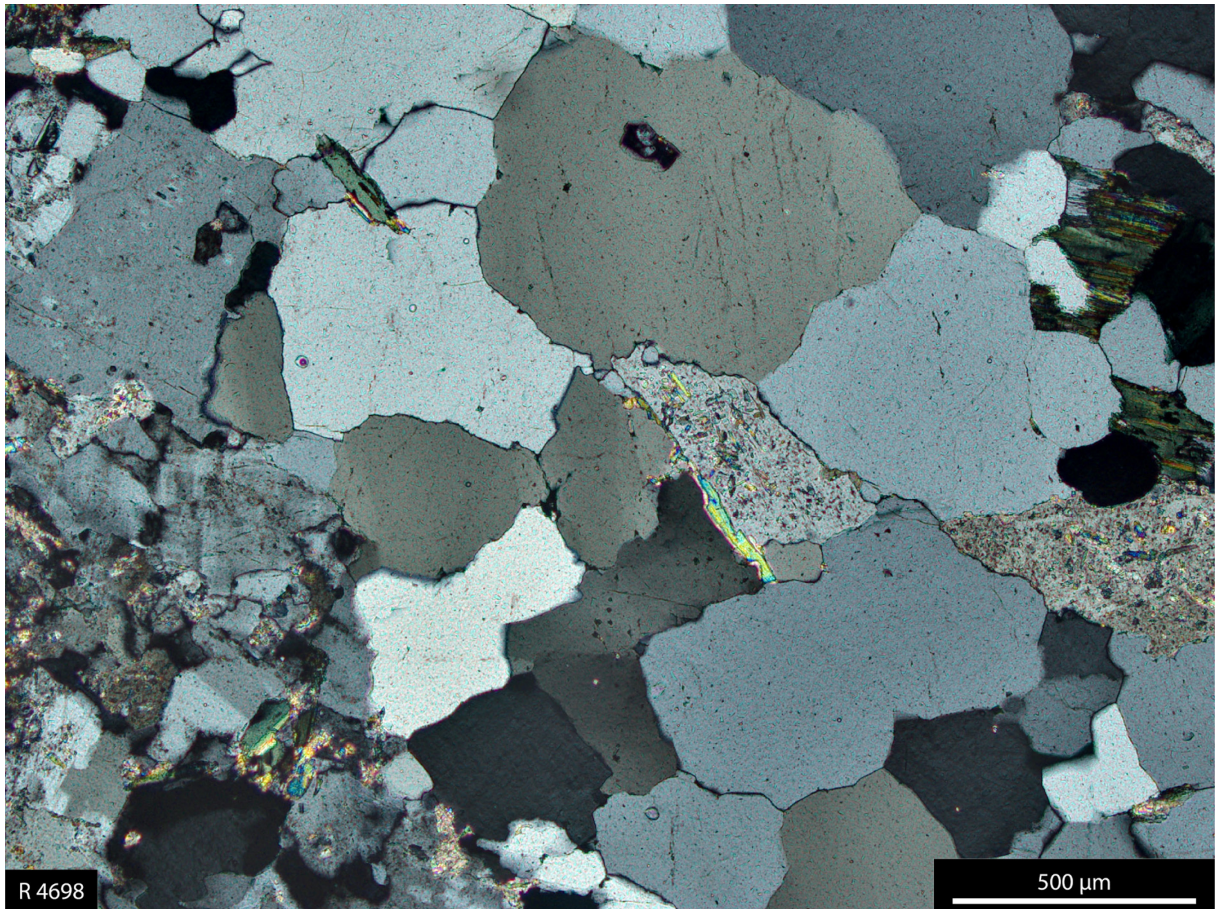
*Abb. 12–34:* Probe R-4379, Rotondo-Granit, feinkörnige aplitische Form, Detailvergrößerung aus *Abb. 12–33*, dort rot markiert.



*Abb. 12–35:* Probe R-4478, Rotondo-Granit, größere Quarzkörner mit deutlicher undulöser Auslöschung, kleinere Quarzkörner meist polygonalisiert, die Mehrzahl der Körner zeigt mehr oder weniger gerade Korngrenzen, die Quarzkristalle sind meist intensiv zerbrochen und wieder verheilt mit dekorierten Bruchflächen (dunkelbraune mikrokristalline Substanz, evtl. Lösungsausscheidungen auf den Kornoberflächen).

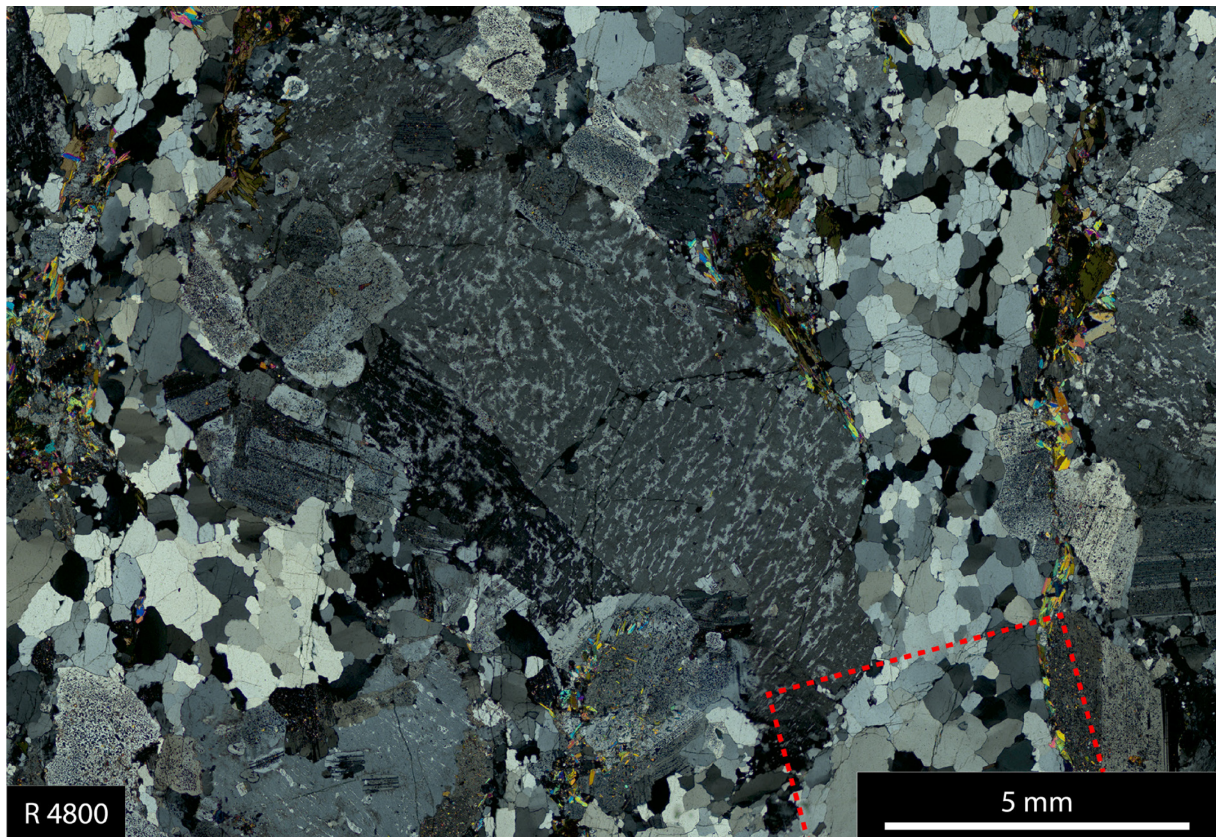


*Abb. 12–36:* Probe R-4698, Rotondo-Granit, größere Quarzkörner zeigen unterschiedlich undulöse Auslöschung, oft auch sehr deutlichen Subkornbau, meist auch unregelmäßige Korngrenzen und buchtige Verwachsungen, kleinere Quarzkornaggregate zeigen oft Polygonalisierung und kaum undulöse Auslöschung.

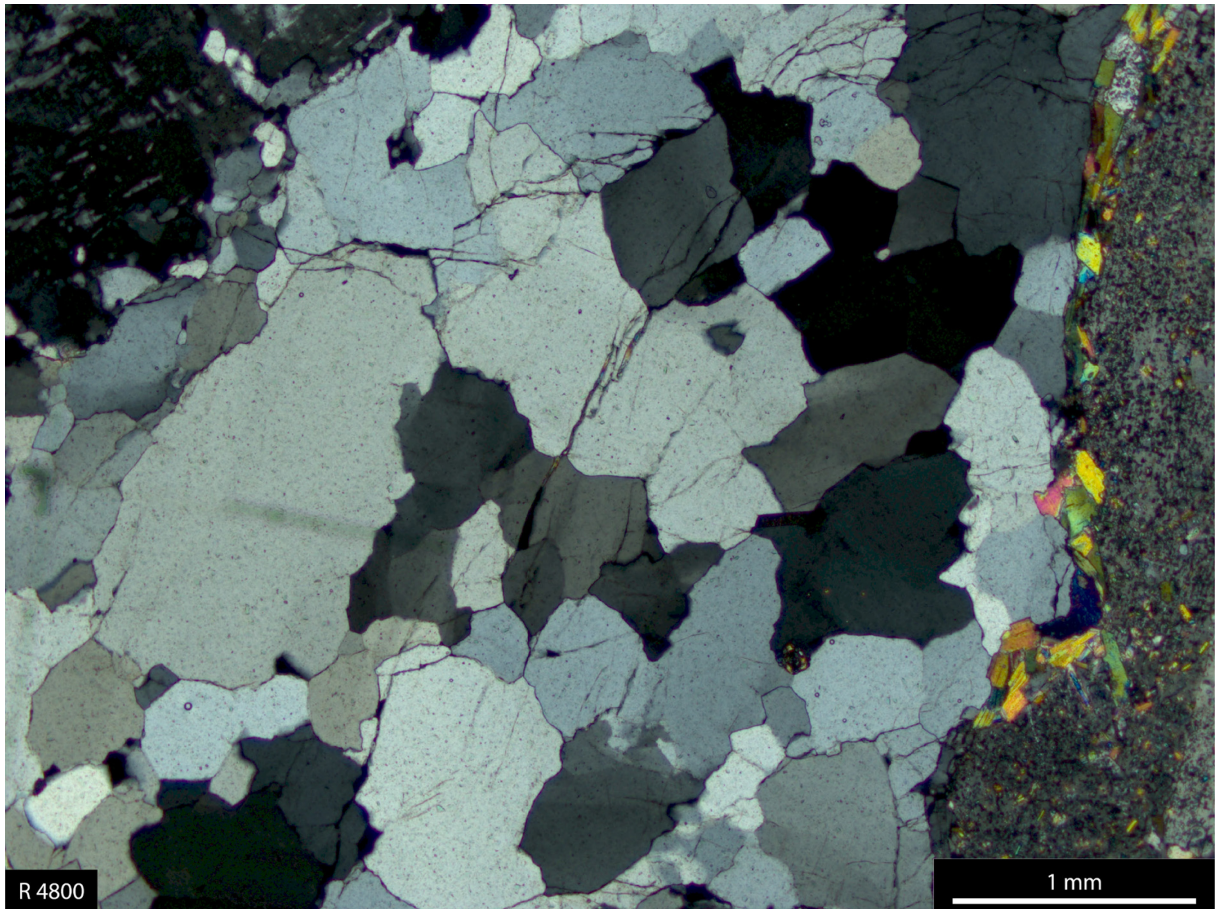


*Abb. 12–37:* Probe R-4698, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus *Abb. 12–36*, dort rot markiert.

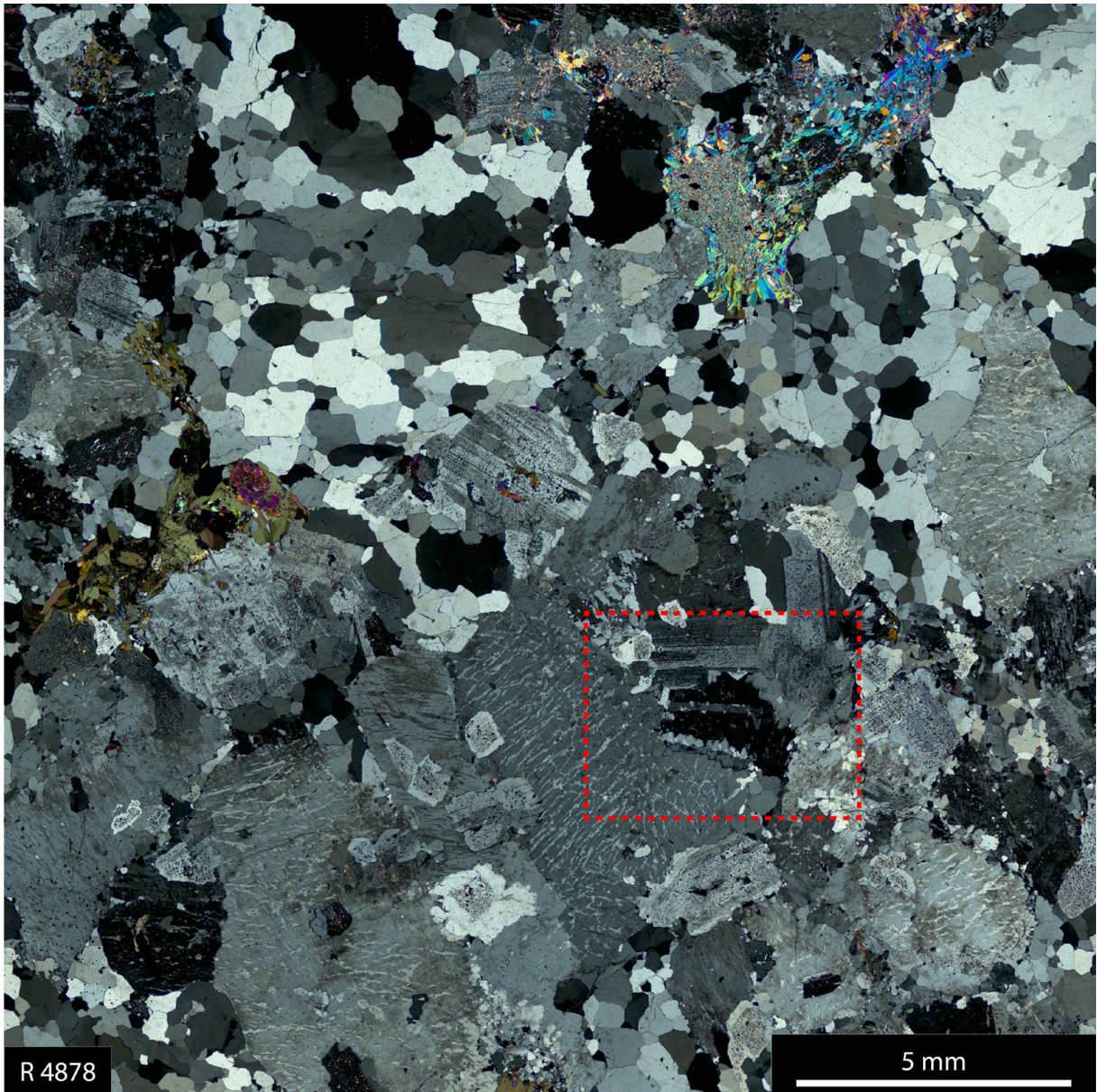




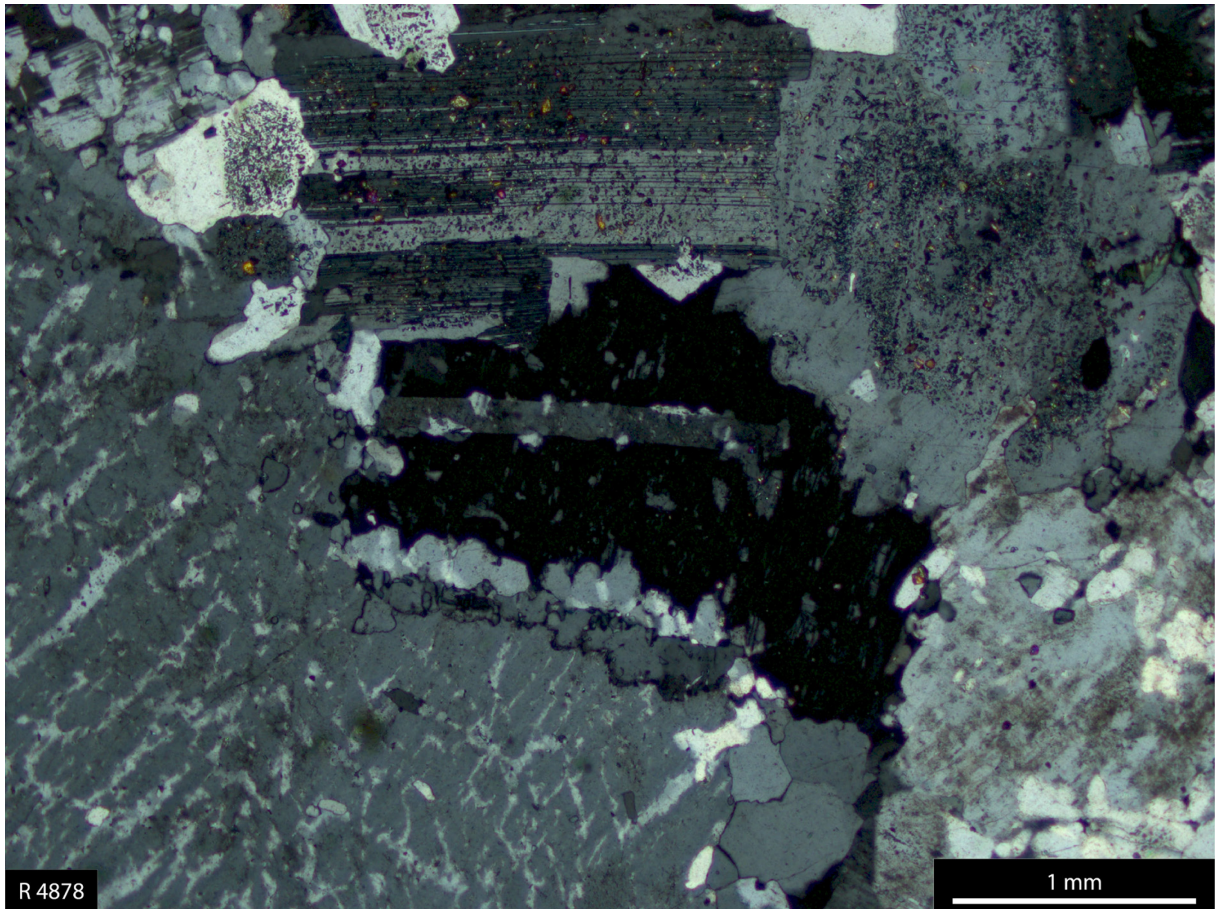
*Abb. 12–38:* Probe R-4800, Rotondo-Granit, gangartige Konzentration von Quarzkörnern, die den ganzen Dünnschliff durchsetzt, intensiv von Risscharen penetriert, die auch den großen Kalifeldspat durchdringen. Große Quarzkörner z.T. intensiv undulös auslöschend, z.T. auch mit länglichem Subkornbau. In einigen Bereichen beginnende Polygonalisierung (siehe Detailvergrößerung in *Abb. 12–39*, hier rot markiert.), in anderen unregelmäßige Korngrenzen mit buchtigen Verwachsungen.



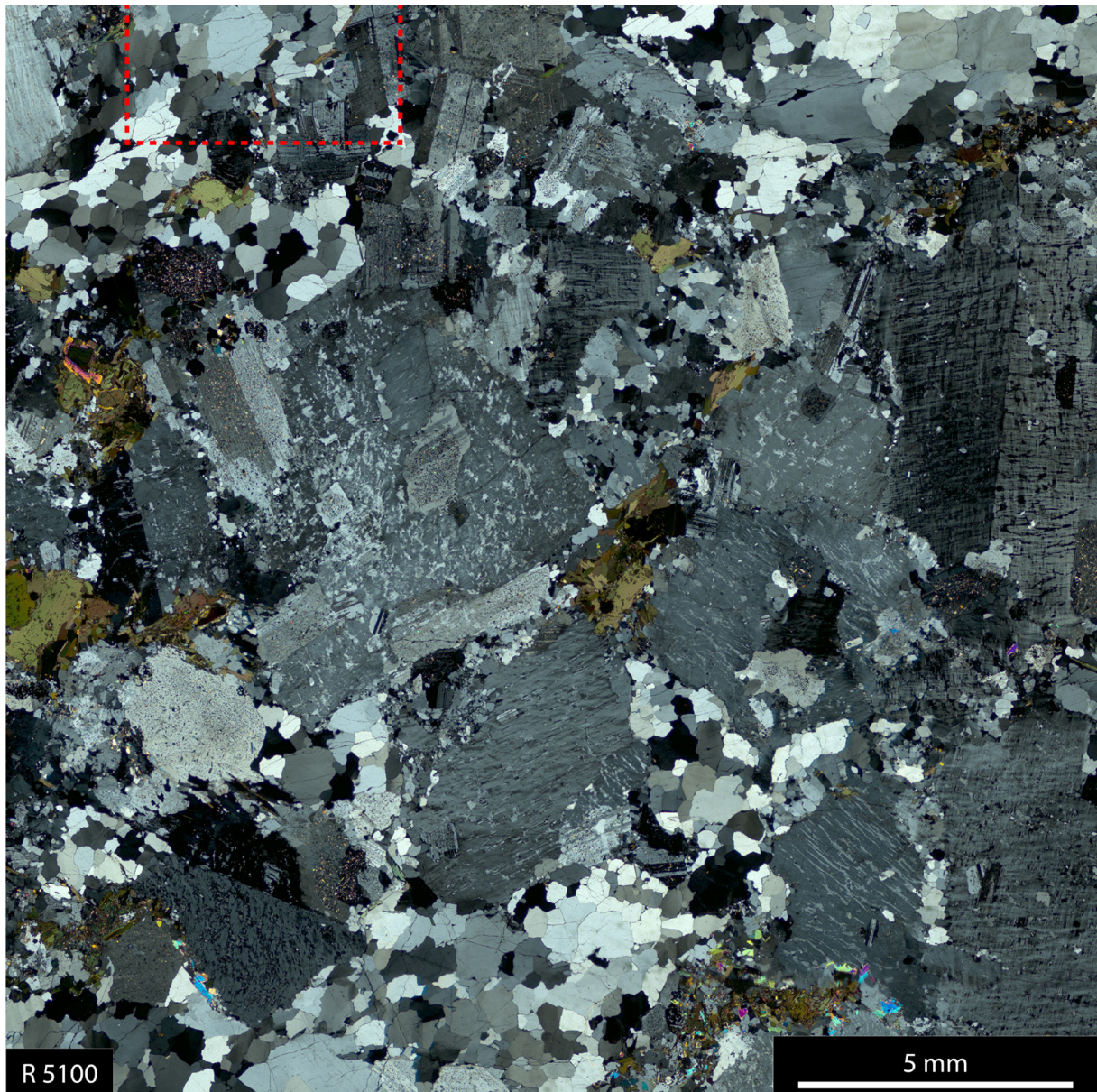
*Abb. 12–39:* Probe R-4800, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus *Abb. 12–38*, dort rot markiert.



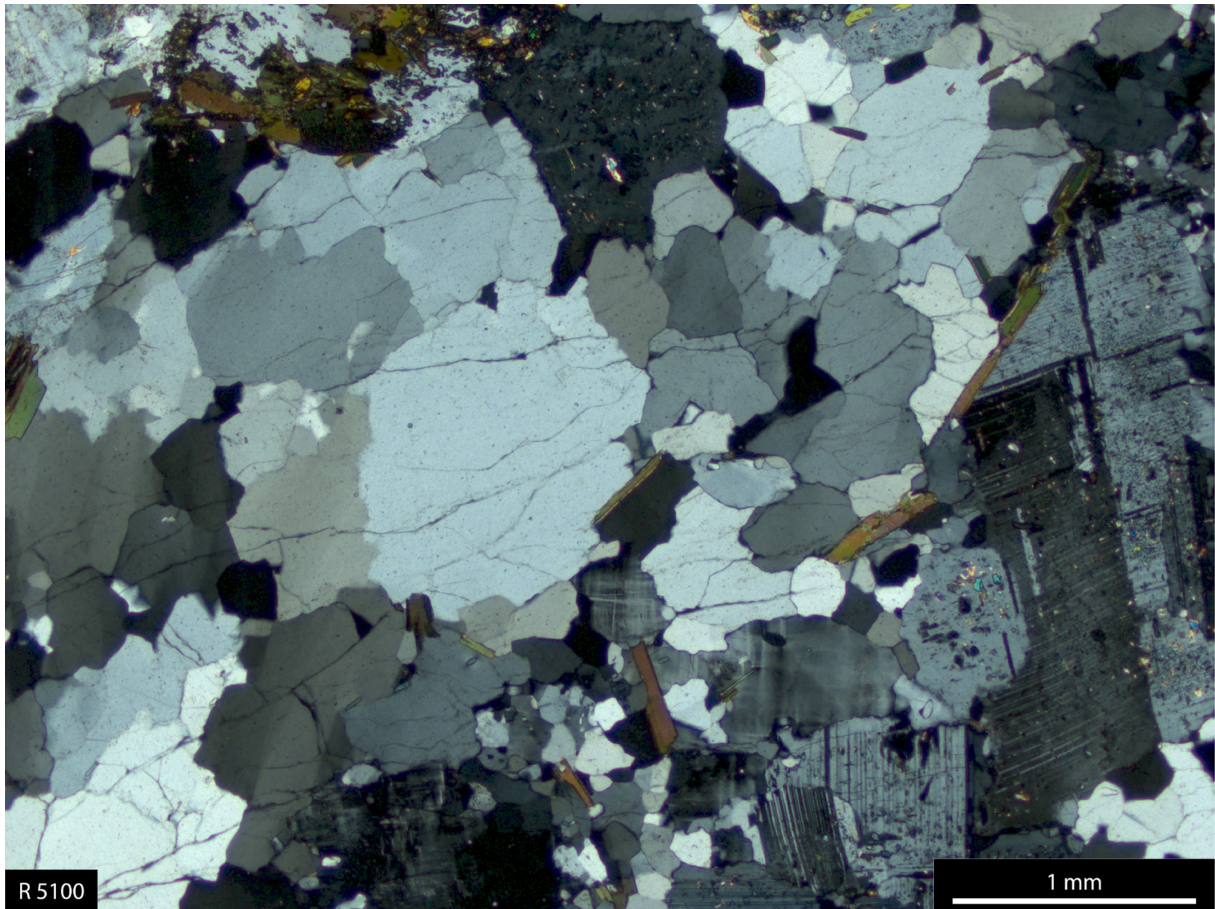
*Abb. 12–40:* Probe R-4878, Rotondo-Granit, große Quarzkornaggregate, weitestgehend polygonalisiert. In polygonalisierten Bereichen kaum oder keine undulöse Auslöschung. Wenige größere Quarzkörner mit undulöser Auslöschung und sehr deutlichem parkettiertem Subkornbau (in diesem Bild nicht erkennbar).



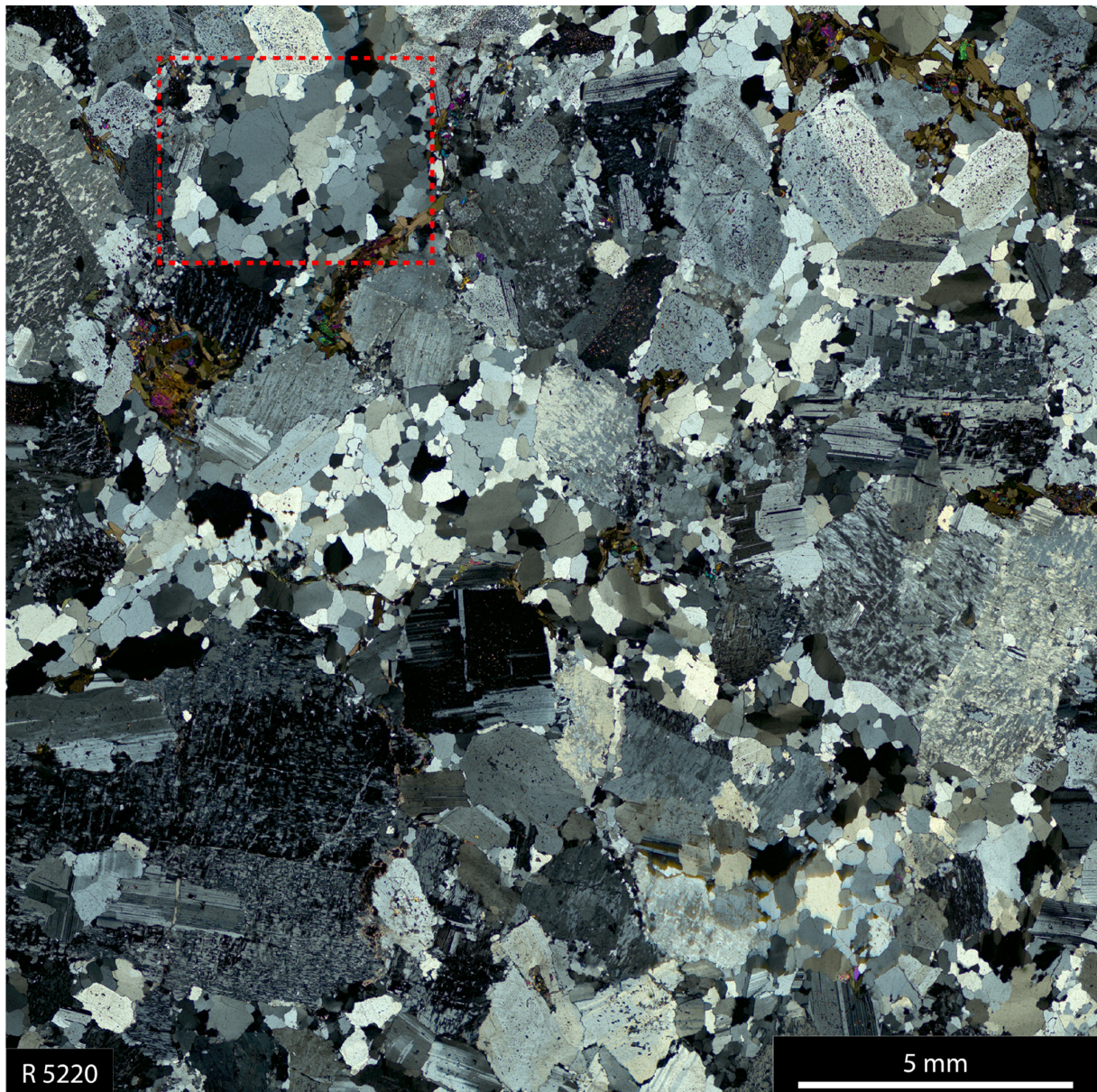
*Abb. 12-41:* Probe R-4878, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus *Abb. 12-40*, dort rot markiert. Quarzkristalle in Feldspatzwickel unten Mitte z.T. buchtig verwachsen, nicht undulös auslöschend.



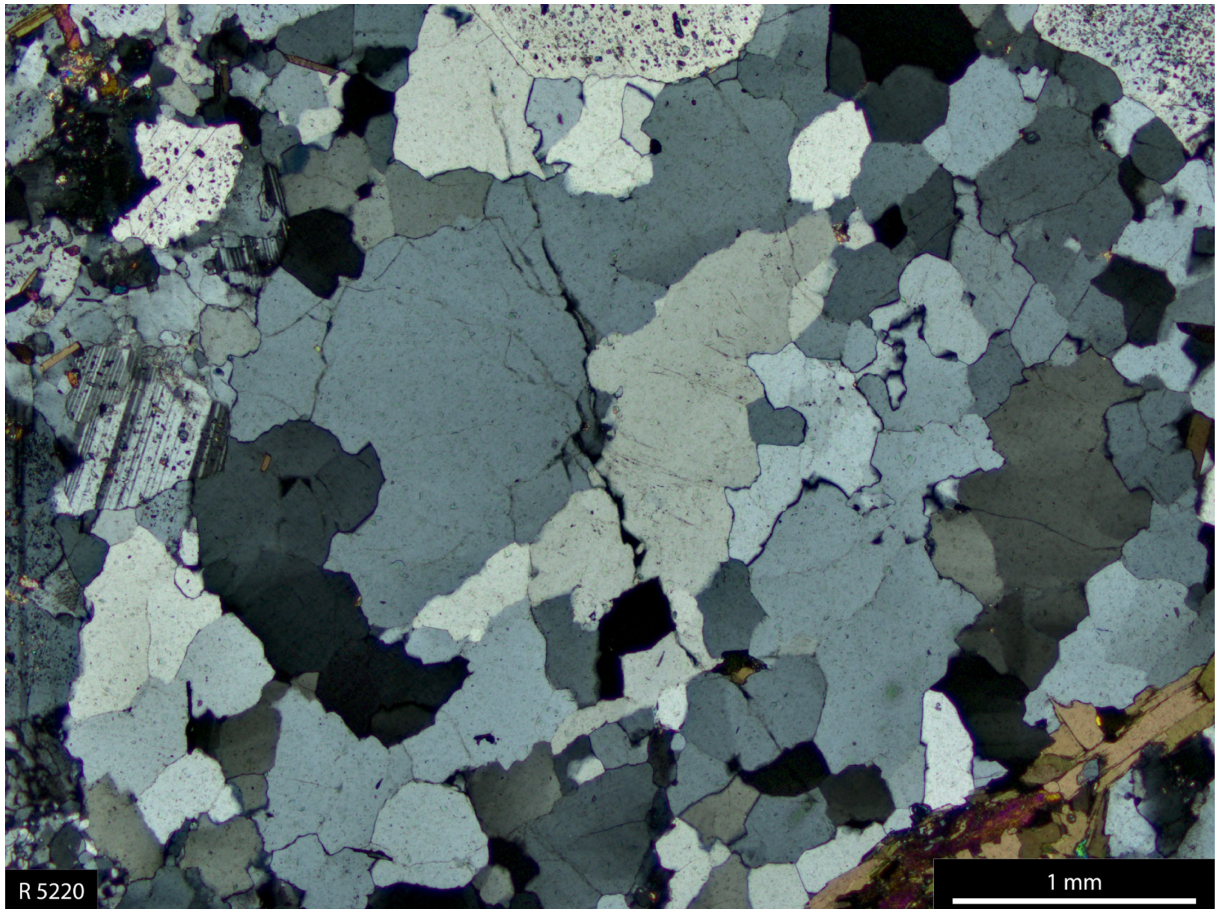
*Abb. 12–42:* Probe R-5100, Rotondo-Granit, große, z.T. intensiv zerbrochene Quarzkörner, stark undulös auslöschend, z.T. Subkornbildung, auch unregelmäßige, suturierte Korngrenzen. Bruchscharen durchsetzen auch die Feldspäte, gelegentlich geknickte Zwillingslamellierung in Plagioklasen (siehe auch Detailvergrößerung in *Abb. 12–43*, hier rot markiert), im ganzen Schliff viele Mikrorisse, deutliche Zeichen von Kataklyse.



*Abb. 12–43:* Probe R-5100, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus *Abb. 12–42*, dort rot markiert.



*Abb. 12–44:* Probe R-5220, Rotondo-Granit, Quarzkörner meist intensiv undulös auslöschend, ohne, bzw. mit sichtbaren Subkörnern, die hauptsächlich länglich ausgeprägt sind. Kristalle zeigen meist unregelmäßige Korngrenzen, suturiert und oft buchtig verwachsen. Beginnende Polygonalisierung in einigen Kornaggregaten erkennbar.



*Abb. 12–45:* Probe R-5220, Rotondo-Granit, Detailvergrößerung aus *Abb. 12–44*, dort rot markiert.



## 12.2 Tabellen

Tab. 6–1a: Probentabelle Bedretto-Fensterstollen

<b>Bedretto-Fensterstollen (mit einer Oberflächenprobe) Quarz aus Gesteinsproben</b>			
<i>Handstück</i>	<i>ab Portal Ronco m</i>	<i>Gestein</i>	<i>Beschreibung</i>
R-345	345	Tremola-Serie	Glimmerschiefer mit Quarzbändern (feinkörnig), Hornblende führend
R-450	450	Prato-Serie	augenführender Biotitgneis, Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend
R-548	548	Prato-Serie	Pegmatitlinse mit Quarz und Muskovit
R-599	599	Prato-Serie	Biotitschiefer mit wenig Quarz in dünnen Lagen, Hornblende führend
R-700	700	Prato-Serie	heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis mit feinkörnigem Quarz
R-798	798	Prato-Serie	heller Glimmer-Alkalifeldspatgneis
R-960	960	Prato-Serie	dunkler Glimmergneis mit feinkörnigem Quarz
R-1200	1200	Rotondo-Granit	Heller, meist mittelkörniger u. gleichkörniger biotitführender Granit, grünliche Feldspäte, Quarze oft bräunlich
R-1417	1417	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas feinkörniger
R-1725	1725	Rotondo-Granit	siehe R-1200
R-1900	1900	Rotondo-Granit	siehe R-1200
R-2074	2074	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-2304	2304	Rotondo-Granit	siehe R-1200
R-2574	2574	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-2760	2760	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-2887	2887	Granitischer Gneis	Metamorpher Rotondo-Granit, Feldspatäugen (Augengneis)
R-3098	3098	Lamprophyr, 30 cm breit	Feinkörniger, xenomorpher Quarz in Grundmasse
R-3438	3438	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-3659	3659	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-3800	3800	Rotondo-Granit	siehe R-1200, Quarznester
R-4060	4060	Rotondo-Granit	siehe R-1200, Quarznester
R-4379	4379	Rotondo-Granit	Feinkörniger, aplitischer Granit,
R-4478	4478	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-4698	4698	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-4800	4800	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-4878	4878	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-5100	5100	Rotondo-Granit	siehe R-1200, jedoch etwas grobkörniger
R-5220	5220	Rotondo-Granit	siehe R-1200
Kluftquarz (Bedr)	Koordinaten 678,8/150,2	im Rotondo-Granit (Oberfläche)	Nadelquarz (Typ „Bedretto-Quarz“)

Tab. 6-1b: Probentabelle Furka-Basistunnel

<b>Furka-Basistunnel Quarz aus Gesteinsproben</b>			
<i>Handstück</i>	<i>ab Portal Oberwald m</i>	<i>Gestein</i>	<i>Beschreibung</i>
O-799	799	Nördliche Paragneis-Zone	feinkörniger Biotit-Plagioklasgneis, Augengneis
O-1758	1758	Nördliche Paragneis-Zone	muskovithaltiger Biotit-Plagioklasgneis bis -schiefer
O-2400	2400	Nördliche Paragneis-Zone	feinkörniger, lagiger Biotitschiefer
O-3090	3090	Nördliche Paragneis-Zone	granathaltiger quarzreicher gebänderter Biotit-Sericitgneis
O-3588	3588	Nördliche Paragneis-Zone	feinlagiger Biotitgneis
O-4092	4092	Nördliche Paragneis-Zone	sehr feinkörniger Biotitgneis
O-4455	4455	Streifengneis	feinkörnig, Biotit-Muskovitgneis
O-4800	4800	Streifengneis	biotithaltiger Granitgneis
O-5031	5031	Rotondo-Granit	leicht vergneist
O-6028	6028	Rotondo-Granit	massig
O-6550	6550	Rotondo-Granit	massig
O-6691	6691	Rotondo-Granit	leicht vergneist
O-7041	7041	Rotondo-Granit	massig
O-7418	7418	Rotondo-Granit	teilweise vergneist, inhomogen
O-7478	7478	Rotondo-Granit	vergneist
O-7911	7911	Streifengneis	lagig, gebändert
O-8274	8274	Streifengneis	feinkörnig, biotitreich
O-8409	8409	Streifengneis	Biotitgneis, lagig, gebändert
O-8737	8737	Streifengneis	lagig, gebändert
O-9033	9033	Streifengneis	Biotit-Muskovit-Granitgneis
O-9740	9740	Streifengneis	Biotit-Muskovit-Granitgneis
O-10420	10420	Streifengneis	Biotit-Muskovitgneis
E-4460	10947	Streifengneis	Biotit-Sericitgneis
E-4086	11321	Guspis-Zone?	heller, massiger, biotitführender Sericitgneis
E-3500	11907	Cacciola-Granit	Ähnlich Rotondo-Granit
E-3033	12374	Cacciola-Granit	Ähnlich Rotondo-Granit
E-2452	12955	Nördliche Paragneis-Zone	klein- bis mittelkörniger Biotit-Plagioklasgneis
E-2001	13406	Nördliche Paragneis-Zone	feinkörniger Biotit-Muskovitgneis
E-1699	13708	Nördliche Paragneis-Zone	Muskovit-Biotit-Plagioklasgneis
E-951	14456	Nördliche Paragneis-Zone	Muskovit-Biotitgneis
E-51	15356	Urseren-Zone	Biotit-Sericit-Plagioklasschiefer

Tab. 6-1c: Proben-tabelle Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen)

<b>Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen) Quarz aus Gesteinsproben</b>			
<i>Handstück</i>	<i>ab Portal Airolo m</i>	<i>Gestein</i>	<i>Beschreibung</i>
S-485	485	Tremolaserie (Nelva-Zone)	Hornblendeführender Granat-Glimmerschiefer
S-560	560	Tremolaserie (Nelva-Zone)	Hornblende-Biotitgneis
S-645	645	Tremolaserie (Nelva-Zone)	Granat-Hornblende-Glimmerschiefer
S-1188	1188	Tremolaserie (Zone von Sasso-Rosso)	Pegmatit
S-1785	1785	Tremolaserie (Pontino-Zone)	Biotit-Glimmerschiefer
S-2585	2585	Pratoserie	granatführender Hornblendegarbenschiefer
S-3390	3390	Soresciagneis	Biotit-Plagioklasgneis
S-3549	3549	Rotondo-Granit (Prosa-Tremola-Granit)	biotitführend, Kontaktbereich zum Soresciagneis
S-3980	3980	Fibbia-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis
S-4359	4359	Fibbia-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis
S-4800	4800	Guspiszone	feinkörniger, granatführender Amphibolit
S-5718	5718	Gamsboden-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis
G-6228	6228	Gamsboden-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis
G-7000	7000	Gamsboden-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis (Mikroclinaugen)
G-7861	7861	Gamsboden-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis (Mikroclinaugen)
S-8001	8001	Gamsboden-Granitgneis	Biotit-Mikroclin-Plagioklasgneis (Mikroclinaugen)
102, Portal Göschenen	16169	Zentraler Aare-Granit	Augengneis

Tab. 6-1d: Proben-tabelle von Quarzkristallen aus Klüften und Oberflächenproben, sowie Vergleichsproben (Fortführung folgende Seiten)

<b>Quarzkristalle aus Klüften und von der Oberfläche, Gotthard- und Aarmassiv (mit einzelnen Proben von benachbartem Gesteinsquarz und 2 Proben von Gesteinsquarz aus dem Altkristallin des Schwarzwaldes sowie 3 Kristallen diverser Herkunft)</b>		
<i>Probe</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>Lokalität</i>
Menz	Gesteinsquarz aus hydrothermal alteriertem Granit der Uranlagerstätte Menzenschwand	Menzenschwand im Schwarzwald, Krunkelbachtal, Grube Brunhilde
Menz III	Gesteinsquarz aus hydrothermal alteriertem Granit (Bärhaldegranit) der Uranlagerstätte Menzenschwand	Menzenschwand im Schwarzwald, Krunkelbachtal, Grube Brunhilde
B168b I B168b II	Rauchquarz, Schnitt senkrecht c-Achse, etwas Chlorit und Hämatit auf Oberfläche, innere Zone äußere Zone	Tuors Paradis, Val Nalps, Tujetsch (Gotthardmassiv)
B168c I B168c II	Kristall (nicht Rauchquarz), Schnitt senkrecht c-Achse, etwas Chlorit u. Hämatit auf Oberfläche, innere Zone äußere Zone	aus der gleichen Kluft wie B168b
B48a I	hellerer Rauchquarz, Schnitt senkrecht c-Achse, aus Kluft mit Rauchquarzen verschiedener Farbtiefe (die dunkleren Kristalle stammen vom oberen Klufbereich), innere Zone	Tuors Paradis, Val Nalps (Gotthardmassiv)  (Koordinaten 699,00/163,825)

<b>Quarzkristalle aus Klüften und von der Oberfläche, Gotthard- und Aarmassiv (mit einzelnen Proben von benachbartem Gesteinsquarz und 2 Proben von Gesteinsquarz aus dem Altkristallin des Schwarzwaldes sowie 3 Kristallen diverser Herkunft)</b>		
B48a II	äußere Zone	(L. MONN, Sedrun)
B48d I B48d II	dunklerer Rauchquarz, Schnitt senkrecht c-Achse, aus Kluft mit Rauchquarzen verschiedener Farbtiefe, (die dunkleren Kristalle stammen vom oberen Klufbereich),  innere Zone äußere Zone	aus der gleichen Kluft wie B48-a
B251a I B251a II	Rauchquarz, Schnitt senkrecht c-Achse,  innere Zone äußere Zone	Fuorcla Tuma zwischen Val Nalps und Val Curnera, Ostseite gegen Val Nalps (Gotthardmassiv)
B251b I B251b II	Quarz (nicht Rauchquarz), Schnitt senkrecht c-Achse,  innere Zone äußere Zone	aus der gleichen Kluft wie B251a
B251c	Quarz, Schnitt senkrecht c-Achse	aus der gleichen Kluft wie B251a
Fuu Gestein	Gesteinsquarz aus Aaregranit nahe Quarzkluft	Aaregranit, Kleines Furkahorn
Fu	klarer Kristall (nicht Rauchquarz), Oberfläche prismatisch, Tracht: Rhomboeder, Trapezoeder und Prismen	Aaregranit, Kleines Furkahorn
Fu_Ra	klarer, rauchiger Kristall, Oberfläche prismatisch, Tracht: Rhomboeder-, Trapezoeder- und Prismen	Kleines Furkahorn
GNS-640/1 GNS-640/2	klarer Bergkristall, Rhomboeder- und Bruchflächen chloritbe- stäubt, Prismenflächen kaum mit Chlorit belegt. Bruchflächen chloritbestäubt, Position im Kluftraum unten. Kleine Quarze 2. Generation aufgewachsen. Verzwilligte Rechtsquarze. Habitus: prismatisch, Tracht: Rhomboeder, steile Rhomboeder, Trapez- oeder Probe wurde im Schnitt senkrecht der c-Achse in Kern (GNS-640/1) und Mantel (GNS-640/2) aufgeteilt  Kern Mantel	Aaregranit, Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen), 640 m ab Portal Göschenen
GNS-100/1 GNS-100/2	glasig durchsichtiger bis trüber, leicht milchiger Kristall, Schnitt senkrecht zur c-Achse, leichter Chloritaufsatz, kurzprismatischer Habitus. Tracht: Rhomboeder, Prismen  Kernzone Randzone	Aaregranit, Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen) 100 m ab Portal Göschenen
GNT-3110/1 GNT-3110/2 GNT-3110/3	Quarzscherben, Milchquarz, Prismenflächen zu erkennen, auf Bruchoberfläche diverse Aufsätze von Chlorit, senkrecht zur c-Achse in 3 verschiedene Zonen aufgeteilt: von innen (Zone 1) nach außen (Zone 3):  Zone 1, innen Zone 2, Mitte Zone 3, außen	Aaregranit, Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen) 3110 m ab Portal Göschenen
GNS-1928	Glasklarer Bergkristall, Linksquarz, prismatischer Habitus, Tracht.: Rhomboeder, steile Rhomboeder, Trapezoeder, steile Trapezoeder, Prismen,	Aaregranit, Gotthard-Straßentunnel (Sicherheitsstollen) 1928 m ab Portal Göschenen
257/1	glasklarer Bergkristall, zur Spitze hin extrem schwache Rauch- färbung, Habitus kurzprismatisch, Tracht: Rhomboeder, steile Rhomboeder z.T. alternierend mit Prismen, Trapezoeder rechts, Prismen, Probe senkrecht c-Achse in Kernzone und Mantelzone aufgeteilt  Kernzone	Kollektion Grossglauser, Bratschi = Brätschenflue, Göschenalp, ca. 1900 m.ü.M. Aaregranit

<b>Quarzkristalle aus Klüften und von der Oberfläche, Gotthard- und Aarmassiv  (mit einzelnen Proben von benachbartem Gesteinsquarz und 2 Proben von Gesteinsquarz aus dem Altkristallin des Schwarzwaldes sowie 3 Kristallen diverser Herkunft)</b>		
257/2	Mantelzone	
B-8091-Gi-1/1	rauchiger Kristall, Durchmesser 4 cm, gesägtes Stück aus Prisma, leichter Chloritaufsatz; aufgeteilt von innen nach außen in 4 äquidistante Zonen und zwei verschiedene Segmente des Prismenquerschnitts	Galenstock West, (am Rhonegletscher), ca. 3000 m.ü.M.
B-8091-Gi-1/2	innerste Zone	
B-8091-Gi-1/3	innen-Mitte	
B-8091-Gi-1/4	außen-Mitte	
B-8091-Gi-1/4a	äußerste Zone	
B-8091-Gi-1/2a	Querschnitt 1	
B-8091-Gi-1/3a	Querschnitt 2	
B-8091-Gi-1/4a	Querschnitt 3	
A-7285	Rauchquarzscherben aus der Randpartie	Gletschhorn, Tiefengletscher (große Kluft, Fund 1868), ca. 3000 m.ü.M.
Qz-1440	derber, milchiger Gangquarz in Paragneis (Oberfläche), nördliche Paragneiszone (Gotthardmassiv)	Nähe Kurve Pt.1440 der Nufenenstrasse (Koordinaten 667,65/150,92)
SW-1	Flachquarz, durchsichtig, mit flockig getrübten Bereichen entlang innerer Störungszonen- und Rissen, auf den Prismenflächen z.T. Chloritaufsatz, Tracht: Rhomboeder- und Prismen	„Strahlenloch“ Wassen, im Aaregranit, 900 m.ü.M., (Koordinaten 689.10/ 174.10)
Quarz Cavradi	klarer Kristall, Bruchstück, leicht rauchig, nur Prismenfläche *	Cavradi-Schlucht, Val Nalps (Gotthardmassiv)
Quarz, synthetisch	*	Firma Heraeus, Hanau
Quarz Minas	klarer Quarzkristall *	Minas Gerais, Brasilien
Bedr Kristall 3 Kristalle	Klare nadelige Quarzkristalle, Länge ca. 1 cm, Durchmesser ca. 1 mm	Quarzkluft in einem Rotondo-Granitblock im Blockschutt am Ri delle Acqua, siehe auch Kluftquarz, <i>Tab. 6.1a</i>

Tab. 7.2-1: Zusammenstellung der Parameter wichtiger Defektzentren (Fortführung folgende Seiten)

Defekt	T [K]	g-Faktor			A-Tensor in mT			Referenz
		x	y	z	x	y	z	
[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	4,2	2,0024	2,0091	2,0614	0,503	0,619	0,619	Barker (1975)
	35	2,00195	2,00854	2,06021	0,504	0,614	0,619	Nutall & Weil (1981a)
	70	2,0011	2,0080	2,0598	0,504	0,613	0,622	diese Arbeit
	77	2,0045	2,0045	2,059	0,511	0,601	0,601	Griffiths et al. (1954) Mackey et al. (1970)
[AlO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	35	2,00291	2,01017	2,04722	0,806	0,816	0,878	Nutall & Weil (1981c)
[AlO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	35	2,00249	2,00806	2,05693	0,825 <sub>Al</sub> 0,05 <sub>H</sub>	0,941 <sub>Al</sub> 0,063 <sub>H</sub>	0,952 <sub>Al</sub> 0,129 <sub>H</sub>	Nutall & Weil (1981b)
	77	2,0034	2,0093	2,0581	0,789 <sub>Al</sub> 0,039 <sub>H</sub>	0,919 <sub>Al</sub> 0,073 <sub>H</sub>	0,959 <sub>Al</sub> 0,129 <sub>H</sub>	Mackey et al. (1970)
[AlO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	35	2,00196	2,00826	2,06102	0,692 <sub>Al</sub> 0,024 <sub>Li</sub>	0,811 <sub>Al</sub> 0,028 <sub>Li</sub>	0,815 <sub>Al</sub> 0,032 <sub>Li</sub>	Nuttall & Weil (1981b)
	77	2,0033	2,0083	2,0618	0,647 <sub>Al</sub>	0,796 <sub>Al</sub>	0,807 <sub>Al</sub>	Mackey et al. (1970)
[AlO <sub>4</sub> /Na <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	77	2,0021	2,0096	2,0437	0,710 <sub>Al</sub> 0,024 <sub>Na</sub>	0,850 <sub>Al</sub> 0,028 <sub>Na</sub>	0,880 <sub>Al</sub> 0,032 <sub>Na</sub>	Marfunin (1979) Manuilova et al. (1983)
[GeO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	77	2,0023	2,0012	1,9941	-29,9 <sub>Ge</sub>	-30,8 <sub>Ge</sub>	-29,6 <sub>Ge</sub>	Mackey (1963) Balitskiy et al. (1969)
[GeO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> <sub>A</sub>	77	2,0019	2,0003	1,9907	-30,2 <sub>Ge</sub> 0,046 <sub>Li</sub>	-31,7 <sub>Ge</sub> 0,105 <sub>Li</sub>	-29,8 <sub>Ge</sub> 0,041 <sub>Li</sub>	Mackey (1963) Balitskiy et al. (1969)
[GeO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> <sub>C</sub>	77	2,0014	1,9988	1,9947	-31,6 <sub>Ge</sub> 0,032 <sub>Li</sub>	-31,5 <sub>Ge</sub> 0,007 <sub>Li</sub>	-33,1 <sub>Ge</sub> 0,081 <sub>Li</sub>	Mackey (1963) Balitskiy et al. (1969)
[GeO <sub>4</sub> /Na <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> <sub>A</sub>	295	2,0015	2,0002	1,9918	-29,3 <sub>Ge</sub> 0,046 <sub>Na</sub>	-30,5 <sub>Ge</sub> 0,105 <sub>Na</sub>	-28,9 <sub>Ge</sub> 0,061 <sub>Na</sub>	Mackey (1963) Balitskiy et al. (1969)
[GeO <sub>4</sub> /Na <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> <sub>C</sub>	295	2,0050	1,9970	1,9959	0,106	0,090	0,068	Mackey (1963) Balitskiy et al. (1969)
[GeO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> ?	295	2,0014	1,9988	1,9983	0,055b	0,05	0,02	diese Arbeit (A simul.)
[TiO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	20	1,9224	1,9242	1,9910				Isoya & Weil (1979)
[TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup>	20	1,9120	1,9310	1,9788	0,110 <sub>Li</sub>	0,220 <sub>Li</sub>	0,130 <sub>Li</sub>	Bershov (1970) Okada et al. (1971) Rinneberg & Weil (1972) Isoya et al. (1988)
	70	1,910	1,930	1,978	0,114 <sub>Li</sub>	0,272 <sub>Li</sub>	0,127 <sub>Li</sub>	diese Arbeit
[TiO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup> ] <sup>0</sup>		1,9151	1,9310	1,9856	0,434 <sub>H</sub>	0,938 <sub>H</sub>	0,457 <sub>H</sub>	Wright et al. (1963) Okada et al. (1971) Rinneberg & Weil (1972)
	70	1,9151	1,9309	1,9850	0,430 <sub>H</sub>	0,940 <sub>H</sub>	0,450 <sub>H</sub>	diese Arbeit
[TiO <sub>4</sub> /Na <sup>+</sup> ] <sup>0</sup>		1,8994	1,9536	1,9675				Okada et al. (1971)
E <sub>1</sub> '	295	2,00030	2,00054	2,00179	39,1 <sub>Si</sub>	39,1 <sub>Si</sub>	45,3 <sub>Si</sub>	Silsbee (1961) Jani et al. (1983)
	295	2,00023	2,00054	2,00180				diese Arbeit
E <sub>2</sub> ' <sup>a)</sup>	295	2,00052	2,00068	2,00196	41,2 <sub>Si</sub> 0,04 <sub>H</sub>	41,2 <sub>Si</sub> 0,04 <sub>H</sub>	41,2 <sub>Si</sub> 0,04 <sub>H</sub>	Weeks (1963) Solntsev (1973)

Defekt	T [K]	g-Faktor			A-Tensor in mT			Referenz
		x	y	z	x	y	z	
								Orlenov (1984) Kostov & Bershov (1987)
$E'_4$ <sup>a)</sup>	295	2,00060	2,00065	2,00060	0,005 <sub>H</sub>	0,065 <sub>H</sub>	1,886 <sub>H</sub>	Halliburton et al. (1979)
Peroxy-OHC ( $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ )	295	2,0014	2,0074	2,067	0,36 <sub>Si</sub>	0,42 <sub>Si</sub>	-	Stapelbroek et al. (1979) Griscom (1990)
	295	2,0014	2,0058	2,0466				diese Arbeit
NBOHC ( $\equiv\text{Si-O}\cdot$ )	295	2,0010	2,0095	2,078	1,44 <sub>Si</sub>	1,44 <sub>Si</sub>		Stapelbroek et al. (1979) Griscom (1990)
$\text{O}_2^-$		2,318	1,992	1,959				Baker & Robinson (1983)
$\text{O}_2^{3-}$	295	2,0021	2,0074	2,0295				Orlenov (1984) Kostov & Bershov (1987)
$[\text{FeO}_4]^-$	295	4,35	2,167	2,131				Mombourquette et al. (1986)
$\text{Fe}^{3+}$ tetradrisch	20	4,3	<sup>b)</sup>	<sup>b)</sup>				diese Arbeit
$[\text{FeO}_4/\text{Li}^+]^0$	20	3,08-4,03	2,96-3,89	4,39-5,06	1,42 <sub>Li</sub>	1,42 <sub>Li</sub>	0,31 <sub>Li</sub>	Halliburton et al. (1989) Stegger & Lehmann (1989a) Mineeva et al. (1991)
$[\text{FeO}_4/\text{H}^+]^0$	20	2,90/ 2,42	2,85/ 2,67	5,29/ 5,37	1,69 <sub>H</sub>	1,87 <sub>H</sub>	2,64 <sub>H</sub>	Mombourquette et al. (1989) Stegger & Lehmann (1989a) Mineeva et al. (1991)
$[\text{FeO}_4/\text{Na}^+]^0$	20	2,97-4,1	2,91-4,03	4,15-5,27				Stegger & Lehmann (1989b) Minge et al. (1990) Mineeva et al. (1991)

<sup>a)</sup>  $E'_2$  und  $E'_4$  sind  $\text{H}^0$  in einer  $\text{O}^{2-}$ -Leerstelle mit unterschiedlicher Relaxation (RUDRA et al. 1985)

<sup>b)</sup> nicht bestimmbar

Tab. 7.2.6-1: Natürlich akkumulierte Konzentration der  $[\text{AlO}_4]^\circ$ -Defektzentren der Quarzproben (Fortführung folgende Seiten)

Probe	$m$	$n$	$l$ [ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(l)$ [ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{\text{rel}}$ [ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{\text{rel}})$ [ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{\text{rel}}$ [ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> [a.u.]	[ $\text{AlO}_4$ ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta[\text{AlO}_4]^\circ$ Spinkonzentration spins/g
S-485	485	3	19,100	0,170	21,31	3200	2,801	0,025	0,014	1,921E+17	9,873E+14
S-560	560	3	14,000	0,150	13,02	5000	2,151	0,023	0,013	1,475E+17	9,125E+14
S-645	645	3	8,420	0,275	23,55	3200	1,117	0,036	0,021	7,664E+16	1,445E+15
S-1188	1188	3	3,100	0,557	21,55	8000	0,180	0,032	0,019	1,233E+16	1,279E+15
S-1785	1785	3	9,170	0,310	19,21	10000	0,477	0,016	0,009	3,274E+16	6,391E+14
S-2585 (für Ti/Li)	2585	3	6,270	0,210	22,98	12500	0,218	0,007	0,004	1,497E+16	2,895E+14
S-2585 (für Ti/H)	2585	3	6,270	0,210	22,98	12500	0,218	0,007	0,004	1,497E+16	2,895E+14
S-3390	3390	3	14,933	0,562	21,43	3200	2,178	0,082	0,047	1,494E+17	3,245E+15
S-3549	3549	3	10,750	0,850	20,56	2000	2,614	0,207	0,119	1,793E+17	8,186E+15
S-3549 (11.6.97)	3549	4	14,575	0,556	20,75	2500	2,810	0,107	0,054	1,927E+17	3,676E+15
S-3980	3980	3	8,683	0,475	22,27	2000	1,949	0,107	0,062	1,337E+17	4,225E+15
S-4359 (19.12.96)	4359	3	6,583	0,189	19,16	1600	2,147	0,062	0,036	1,473E+17	2,445E+15
S-4359 (26.9.97)	4359	3	15,330	0,350	20,23	4000	1,894	0,043	0,025	1,299E+17	1,713E+15
S-4800	4800	3	8,700	0,200	13,36	12500	0,521	0,012	0,007	3,573E+16	4,743E+14
S-5718	5718	3	14,350	0,350	22,53	3200	1,990	0,049	0,028	1,365E+17	1,923E+15
G-6228	6228	3	15,980	0,230	22,11	3200	2,259	0,033	0,019	1,549E+17	1,287E+15
G-6228_B	6228	3	14,970	0,990	24,47	3200	1,912	0,126	0,073	1,311E+17	5,007E+15
G-7000	7000	3	15,600	0	21,14	4000	1,845	0,000	0,000	1,265E+17	0,000E+00
G-7861	7861	3	14,130	0,420	13,32	10000	1,061	0,032	0,018	7,276E+16	1,249E+15
S-8001	8001	3	14,900	0,520	22,31	3200	2,087	0,073	0,042	1,432E+17	2,884E+15
102	102 v.N.	3	16,450	1,267	17,74	2000	4,636	0,357	0,206	3,180E+17	1,414E+16



Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	<i>SD(I)</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	<i>SD(I</i> <sub>rel</sub> ) [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g
O-799	799	3	15,400	0	23,90	2500	2,577	0,000	0,000	1,768E+17	0,000E+00
O-1758	1758	3	10,070	0,250	21,15	6300	0,756	0,019	0,011	5,184E+16	7,430E+14
O-2400	2400	3	13,183	0,407	23,37	2500	2,256	0,070	0,040	1,548E+17	2,760E+15
O-3090	3090	3	15,567	0,437	23,39	5000	1,331	0,037	0,022	9,130E+16	1,479E+15
O-3588	3588	3	11,400	0,458	23,12	2500	1,972	0,079	0,046	1,353E+17	3,138E+15
O-4092	4092	3	13,333	0,252	24,00	3200	1,736	0,033	0,019	1,191E+17	1,299E+15
O-4455	4455	3	15,080	0,120	23,74	5000	1,270	0,010	0,006	8,714E+16	4,004E+14
O-4800	4800	3	13,320	0,140	19,44	4000	1,713	0,018	0,010	1,175E+17	7,130E+14
O-5031	5031	3	14,300	0,477	24,24	3200	1,844	0,061	0,036	1,265E+17	2,435E+15
O-6028	6028	3	12,273	0,371	23,45	1600	3,271	0,099	0,057	2,244E+17	3,916E+15
O-6550	6550	3	13,767	0,321	25,16	2000	2,736	0,064	0,037	1,877E+17	2,526E+15
O-6691	6691	3	18,770	0,320	20,65	4000	2,272	0,039	0,022	1,559E+17	1,534E+15
O-7041	7041	3	16,130	0,310	23,34	3200	2,160	0,042	0,024	1,481E+17	1,644E+15
O-7418	7418	3	14,417	0,362	25,09	2500	2,298	0,058	0,033	1,577E+17	2,284E+15
O-7478	7478	3	13,470	0,380	20,60	2500	2,616	0,074	0,043	1,794E+17	2,922E+15
O-7911	7911	3	13,100	0,180	23,33	2500	2,246	0,031	0,018	1,541E+17	1,222E+15
O-8274	8274	3	11,683	0,256	24,60	3200	1,484	0,033	0,019	1,018E+17	1,288E+15
O-8409	8409	3	14,720	0,257	20,01	5000	1,471	0,026	0,015	1,009E+17	1,017E+15
O-8737	8737	3	13,070	0,380	20,73	4000	1,576	0,046	0,026	1,081E+17	1,815E+15
O-9033	9033	3	18,450	0,180	21,56	5000	1,712	0,017	0,010	1,174E+17	6,613E+14
O-9740	9740	3	15,220	0,290	23,31	5000	1,306	0,025	0,014	8,957E+16	9,854E+14
O-10420	10420	3	16,700	0,170	21,68	3200	2,407	0,025	0,014	1,651E+17	9,704E+14
E-51/I	51	3	17,017	0,597	22,36	2000	3,805	0,133	0,077	2,610E+17	5,287E+15
E-951/I	951	3	16,167	0,208	22,79	2500	2,838	0,037	0,021	1,946E+17	1,447E+15
E-1699/I	1699	3	12,780	0,058	24,64	2500	2,075	0,009	0,005	1,423E+17	3,729E+14
E-1699/II	1699	3	16,770	0,153	23,85	3200	2,197	0,020	0,012	1,507E+17	7,939E+14

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	<i>SD(I)</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	<i>SD(I</i> <sub>rel</sub> ) [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g
E-2452/I	2452	3	14,667	0,416	23,82	3200	1,924	0,055	0,032	1,320E+17	2,161E+15
E-2452/II	2452	3	14,800	0,520	24,51	2500	2,415	0,085	0,049	1,657E+17	3,361E+15
E-2001	2001	3	14,550	0,180	22,72	2500	2,562	0,032	0,018	1,757E+17	1,257E+15
E-3033	3033	3	15,050	0,589	23,76	3200	1,979	0,077	0,045	1,358E+17	3,068E+15
E-3500	3500	4	12,613	0,710	22,47	1600	3,508	0,197	0,099	2,406E+17	6,773E+15
E-4086	4086	3	13,550	0,328	22,49	3200	1,883	0,046	0,026	1,291E+17	1,804E+15
E-4460	4460	3	15,325	0,618	21,76	2500	2,817	0,114	0,066	1,932E+17	4,499E+15

345	345	3	14,000	0,170	22,84	2500	2,452	0,030	0,017	1,682E+17	1,179E+15
345(3.6.97)	345	3	12,567	0,425	21,98	2500	2,287	0,077	0,045	1,569E+17	3,063E+15
R-450	450	3	6,833	0,153	17,48	2000	1,955	0,044	0,025	1,341E+17	1,733E+15
548	548	3	3,467	0,473	21,81	20000	0,079	0,011	0,006	5,452E+15	4,291E+14
R-599	599	3	12,467	0,058	21,95	2500	2,272	0,011	0,006	1,558E+17	4,164E+14
R-700	700	3	3,650	0,250	22,68	8000	0,201	0,014	0,008	1,380E+16	5,457E+14
R-798	798	3	7,000	0,346	18,13	1600	2,413	0,119	0,069	1,655E+17	4,724E+15
R-960	960	3	15,880	0,580	22,36	2500	2,841	0,104	0,060	1,949E+17	4,109E+15
R-1200	1200	3	7,833	0,301	18,68	1000	4,193	0,161	0,093	2,876E+17	6,381E+15
R-1417	1417	3	13,650	0,568	23,43	1600	3,641	0,152	0,087	2,498E+17	6,000E+15
R-1725	1725	3	6,310	0,293	17,40	1250	2,901	0,135	0,078	1,990E+17	5,335E+15
R-1900	1900	3	14,533	0,950	22,09	1600	4,112	0,269	0,155	2,820E+17	1,064E+16
R-2074	2074	3	7,967	0,115	18,71	1250	3,406	0,049	0,028	2,337E+17	1,947E+15
R-2304	2304	3	8,630	0,550	23,62	800	4,567	0,291	0,168	3,133E+17	1,153E+16
R-2574	2574	3	8,370	0,372	17,76	1250	3,770	0,168	0,097	2,586E+17	6,636E+15
R-2760	2760	3	12,300	0,360	23,73	1600	3,240	0,095	0,055	2,222E+17	3,755E+15
R-2887	2887	3	5,600	0,264	18,52	1600	1,890	0,089	0,051	1,296E+17	3,528E+15
R-3098	3098	3	13,533	0,416	24,73	1600	3,420	0,105	0,061	2,346E+17	4,167E+15
R-3438	3438	3	3,050	0,150	16,39	1000	1,861	0,092	0,053	1,276E+17	3,624E+15
R-3659	3659	3	8,080	0,350	23,24	800	4,346	0,188	0,109	2,981E+17	7,455E+15

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	<i>SD(I)</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	<i>SD(I</i> <sub>rel</sub> ) [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g
R-3800	3800	3	6,750	0,132	19,34	2000	1,745	0,034	0,020	1,197E+17	1,351E+15
R-4060	4060	3	7,930	0,451	21,22	1000	3,737	0,213	0,123	2,563E+17	8,417E+15
R-4379	4379	3	8,880	0,952	15,18	2000	2,925	0,314	0,181	2,006E+17	1,242E+16
R-4478	4478	3	14,250	1,491	23,81	2000	2,992	0,313	0,181	2,053E+17	1,240E+16
R-4698	4698	3	16,067	0,208	21,86	2500	2,940	0,038	0,022	2,017E+17	1,509E+15
R-4800	4800	3	9,000	0,477	19,47	1250	3,698	0,196	0,113	2,537E+17	7,762E+15
R-4878	4878	3	11,130	0,115	23,78	1600	2,925	0,030	0,017	2,007E+17	1,197E+15
R-5100	5100	4	15,250	0,464	22,94	2000	3,324	0,101	0,051	2,280E+17	3,469E+15
R-5220	5220	3	8,030	0,750	17,10	3200	1,467	0,137	0,079	1,007E+17	5,428E+15
Kluftquarz	Oberfl.	3	0	0	22,22	5000	0,000	0,000	0,000	0,000E+00	0,000E+00

Menz		4	11,380	0,490	23,57	630	7,664	0,330	0,165	5,257E+17	1,132E+16
Menz III		4	9,740	0,080	20,28	160	30,017	0,247	0,123	2,059E+18	8,456E+15

Fuu Gestein		4	14,800	1,048	23,86	5000	1,241	0,088	0,044	8,509E+16	3,013E+15
Fu		3	1,723	0,205	19,34	4000	0,223	0,026	0,015	1,528E+16	1,049E+15
Fu Ra		3	4,200	0,265	19,70	2000	1,066	0,067	0,039	7,312E+16	2,659E+15

B48 a I		3	8,483	0,501	22,44	12500	0,302	0,018	0,010	2,074E+16	7,073E+14
B48 a II		3	10,317	0,425	23,40	16000	0,276	0,011	0,007	1,890E+16	4,495E+14
B48 d I		3	12,533	0,404	23,63	2000	2,652	0,085	0,049	1,819E+17	3,385E+15
B48 d II		3	14,450	0,050	23,15	3200	1,951	0,007	0,004	1,338E+17	2,673E+14

B168 b I		3	13,167	0,029	23,21	4000	1,418	0,003	0,002	9,728E+16	1,237E+14
B168 b II		5	12,340	0,709	24,36	6300	0,804	0,046	0,021	5,515E+16	1,417E+15
B168 c I		3	9,400	0,477	23,63	16000	0,249	0,013	0,007	1,705E+16	4,996E+14
B168 c II		3	4,500	0,300	24,92	16000	0,113	0,008	0,004	7,741E+15	2,980E+14

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	<i>SD(I)</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	<i>SD(I</i> <sub>rel</sub> ) [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g
B251 a I		3	13,717	0,247	24,42	3200	1,755	0,032	0,018	1,204E+17	1,252E+15
B251 a II		3	11,400	0,100	21,71	5000	1,050	0,009	0,005	7,204E+16	3,648E+14
B251 b I		3	11,383	0,189	22,29	16000	0,319	0,005	0,003	2,189E+16	2,099E+14
B251 b II		3	7,717	0,375	22,56	16000	0,214	0,010	0,006	1,466E+16	4,114E+14
GNS100/1		4	3,613	0,287	21,36	10000	0,169	0,013	0,007	1,160E+16	4,608E+14
GNS100/2		3	3,883	0,284	22,21	10000	0,175	0,013	0,007	1,199E+16	5,064E+14
GNS-640/1		3	4,000	0,150	23,73	10000	0,169	0,006	0,004	1,156E+16	2,503E+14
GNS-640/2		3	4,600	0,173	22,02	10000	0,209	0,008	0,005	1,433E+16	3,111E+14
GNT3110/1		4	4,200	0,183	23,49	6300	0,284	0,012	0,006	1,947E+16	4,241E+14
GNT3110/2		4	3,213	0,202	23,01	6300	0,222	0,014	0,007	1,520E+16	4,779E+14
GNT3110/3		4	2,540	0,462	21,57	6300	0,187	0,034	0,017	1,282E+16	1,166E+15
257/1		4	4,788	0,459	22,72	6300	0,335	0,032	0,016	2,294E+16	1,100E+15
257/2		4	6,650	0,404	20,81	6300	0,507	0,031	0,015	3,479E+16	1,057E+15
B 8091 Gi1/1		4	8,500	0,594	21,18	2000	2,007	0,140	0,070	1,376E+17	4,809E+15
B 8091 Gi1/2		3	9,466	0,058	22,68	2000	2,087	0,013	0,007	1,431E+17	5,064E+14
B 8091 Gi/2a		4	10,475	0,507	24,22	2000	2,162	0,105	0,052	1,483E+17	3,590E+15
B 8091 Gi1/3		4	10,425	0,665	23,93	2000	2,178	0,139	0,069	1,494E+17	4,765E+15
B 8091 Gi1/3a		4	9,550	0,252	21,02	2000	2,272	0,060	0,030	1,558E+17	2,056E+15
B 8091 Gi1/4		4	11,125	0,620	21,92	2000	2,538	0,141	0,071	1,741E+17	4,850E+15
B 8091 Gi1/4a		4	13,950	0,947	24,42	2000	2,856	0,194	0,097	1,959E+17	6,650E+15
Qz 1440		4	5,063	0,197	21,41	10000	0,236	0,009	0,005	1,622E+16	3,156E+14

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	<i>SD(I)</i> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	<i>SD(I</i> <sub>rel</sub> ) [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> [a.u.]	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g	$\Delta$ [AlO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup> Spinkonzentration spins/g
A 7285		5	6,360	0,152	22,25	630	4,537	0,108	0,048	3,112E+17	3,326E+15
GNS1928		4	3,325	0,144	19,17	6300	0,275	0,012	0,006	1,888E+16	4,089E+14
SW-1		1	0	0	22,33	4000	0,000	0,000	0,000	0,000E+00	0,000E+00

*m* = Probennahmepunkt in Tunnelmetern (siehe Probentabelle 6.1a-d)

*n* = Anzahl der Messungen

*I* = Peakhöhe in cm

*SD(I)* = Standardabweichung von *I*

*I*<sub>rel</sub> = relative Intensität

*SD(I*<sub>rel</sub>) = Standardabweichung der rel. Intensität

$\Delta$  = absoluter Standardfehler des Bestwertes der Messung für *I*<sub>rel</sub> und Spinkonz. [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>

v.N. = von Tunneleingang Nord

Datumsangaben in der Probenspalte kennzeichnen Messungen der gleichen Probe an verschiedenen Meßterminen zur Überprüfung der Langzeitstabilität des ESR-Spektrometers.

Tab. 7.2.6–2: Konzentration der natürlich akkumulierten  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ -Defektzentren der Quarzproben (Fortführung folgende Seiten)

Probe	$m$	$n$	$I$ $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ [cm]	$SD(I)$ $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{\text{rel}}$ $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ [a.u.]	$SD(I_{\text{rel}})$ $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ [a.u.]	$\Delta I_{\text{rel}}$ $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ [a.u.]
S-485	485	3	0,680	0,080	21,31	3200	0,100	0,012	0,007
S-560	560	3	1,000	0,000	13,02	5000	0,154	0,000	0,000
S-645	645	3	0,000	0,000	23,55	3200	0,000	0,000	0,000
S-1188	1188	3	0,800	0,100	21,55	8000	0,046	0,006	0,003
S-1785	1785	3	0,700	0,070	19,21	10000	0,036	0,004	0,002
S-2585	2585	3	1,240	0,170	22,98	12500	0,043	0,006	0,003
S-2585 (Ti/H) <sup>a)</sup>	2585	3	0,980	0,075	22,98	12500	0,034	0,003	0,002
S-3390	3390	3	1,000	0,050	21,43	3200	0,146	0,007	0,004
S-3549	3549	3	0,270	0,058	20,56	2000	0,066	0,014	0,008
S-3549 (11.6.97)	3549	4	0,325	0,050	20,75	2500	0,063	0,010	0,005
S-3980	3980	3	0,533	0,058	22,27	2000	0,120	0,013	0,007
S-4359 (19.12.96)	4359	3	0,300	0,000	19,16	1600	0,098	0,000	0,000
S-4359 (26.9.97)	4359	3	0,900	0,100	20,23	4000	0,111	0,012	0,007
S-4800	4800	3	2,190	0,100	13,36	12500	0,131	0,006	0,003
S-5718	5718	3	0,420	0,020	22,53	3200	0,058	0,003	0,002
G-6228	6228	3	0,400	0,050	22,11	3200	0,057	0,007	0,004
G-6228 B	6228	3	0,380	0,030	24,47	3200	0,049	0,004	0,002
G-7000	7000	3	0,440	0,050	21,14	4000	0,052	0,006	0,003
G-7861	7861	3	0,000	0,000	13,32	10000	0,000	0,000	0,000
S-8001	8001	3	0,480	0,030	22,31	3200	0,067	0,004	0,002
102	102 v.N.	3	0,000	0,000	17,74	2000	0,000	0,000	0,000

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
O-799	799	3	0,480	0,035	23,9	2500	0,080	0,006	0,003
O-1758	1758	3	0,240	0,040	21,15	6300	0,018	0,003	0,002
O-2400	2400	3	0,583	0,076	23,37	2500	0,100	0,013	0,008
O-3090	3090	3	0,950	0,132	23,39	5000	0,081	0,011	0,007
O-3588	3588	3	0,400	0,000	23,12	2500	0,069	0,000	0,000
O-4092	4092	3	0,617	0,116	24,00	3200	0,080	0,015	0,009
O-4455	4455	3	0,440	0,036	23,74	5000	0,037	0,003	0,002
O-4800	4800	3	0,000	0,000	19,44	4000	0,000	0,000	0,000
O-5031	5031	3	0,000	0,000	24,24	3200	0,000	0,000	0,000
O-6028	6028	3	0,153	0,050	23,45	1600	0,041	0,013	0,008
O-6550	6550	3	0,400	0,000	25,16	2000	0,079	0,000	0,000
O-6691	6691	3	0,303	0,035	20,65	4000	0,037	0,004	0,002
O-7041	7041	3	0,523	0,030	23,34	3200	0,070	0,004	0,002
O-7418	7418	3	0,000	0,000	25,09	2500	0,000	0,000	0,000
O-7478	7478	3	0,250	0,025	20,60	2500	0,049	0,005	0,003
O-7911	7911	3	0,000	0,000	23,33	2500	0,000	0,000	0,000
O-8274	8274	3	0,000	0,000	24,60	3200	0,000	0,000	0,000
O-8409	8409	3	1,070	0,076	20,01	5000	0,107	0,008	0,004
O-8737	8737	3	0,000	0,000	20,73	4000	0,000	0,000	0,000
O-9033	9033	3	0,483	0,029	21,56	5000	0,045	0,003	0,002
O-9740	9740	3	0,450	0,090	23,31	5000	0,039	0,008	0,004
O-10420	10420	3	0,480	0,058	21,68	3200	0,069	0,008	0,005
E-51/I	51	3	0,983	0,126	22,36	2000	0,220	0,028	0,016
E-951/I	951	3	0,633	0,029	22,79	2500	0,111	0,005	0,003
E-1699/I	1699	3	0,000	0,000	24,64	2500	0,000	0,000	0,000
E-1699/II	1699	3	0,000	0,000	23,85	3200	0,000	0,000	0,000

Probe	$m$	$n$	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
E-2001	2001	3	0,783	0,104	22,72	2500	0,138	0,018	0,011
E-2452/I	2452	3	1,467	0,057	23,82	3200	0,192	0,007	0,004
E-2452/II	2452	3	1,150	0,087	24,51	2500	0,188	0,014	0,008
E-3033	3033	3	0,000	0,000	23,76	3200	0,000	0,000	0,000
E-3500	3500	4	0,000	0,000	22,47	1600	0,000	0,000	0,000
E-4086	4086	3	0,000	0,000	22,49	3200	0,000	0,000	0,000
E-4460	4460	3	0,000	0,000	21,76	2500	0,000	0,000	0,000
R-345	345	3	2,130	0,040	22,84	2500	0,373	0,007	0,004
R-345(3.6.97)	345	3	2,017	0,076	21,98	2500	0,367	0,014	0,008
R-450	450	3	0,600	0,040	17,48	2000	0,172	0,011	0,007
R-548	548	3	0,000	0,000	21,81	20000	0,000	0,000	0,000
R-599	599	3	0,467	0,076	21,95	2500	0,085	0,014	0,008
R-700	700	3	1,150	0,218	22,68	8000	0,063	0,012	0,007
R-798	798	3	0,100	0,000	18,13	1600	0,034	0,000	0,000
R-960	960	3	1,370	0,060	22,36	2500	0,245	0,011	0,006
R-1200	1200	3	0,100	0,000	18,68	1000	0,054	0,000	0,000
R-1417	1417	3	0,367	0,029	23,43	1600	0,098	0,008	0,004
R-1725	1725	3	0,100	0,000	17,40	1250	0,046	0,000	0,000
R-1900	1900	3	0,283	0,029	22,09	1600	0,080	0,008	0,005
R-2074	2074	3	0,200	0,000	18,71	1250	0,086	0,000	0,000
R-2304	2304	3	0,200	0,000	23,62	800	0,106	0,000	0,000
R-2574	2574	3	0,250	0,000	17,76	1250	0,113	0,000	0,000
R-2760	2760	3	0,467	0,058	23,73	1600	0,123	0,015	0,009
R-2887	2887	3	0,100	0,000	18,52	1600	0,034	0,000	0,000
R-3098	3098	3	0,303	0,025	24,73	1600	0,077	0,006	0,004
R-3438	3438	3	0,050	0,000	16,39	1000	0,031	0,000	0,000



Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
R-3659	3659	3	0,130	0,030	23,24	800	0,070	0,016	0,009
R-3800	3800	3	0,100	0,000	19,34	2000	0,026	0,000	0,000
R-4060	4060	3	0,117	0,029	21,22	1000	0,055	0,014	0,008
R-4379	4379	3	0,000	0,000	15,18	2000	0,000	0,000	0,000
R-4478	4478	3	0,200	0,000	23,81	2000	0,042	0,000	0,000
R-4698	4698	3	0,367	0,058	21,86	2500	0,067	0,011	0,006
R-4800	4800	3	0,000	0,000	19,47	1250	0,000	0,000	0,000
R-4878	4878	3	0,150	0,000	23,78	1600	0,039	0,000	0,000
R-5100	5100	4	0,233	0,054	22,94	2000	0,051	0,012	0,006
R-5220	5220	3	0,000	0,000	17,10	3200	0,000	0,000	0,000
Kluftquarz	Oberfl.	3	0	0	22,22	5000	0,000	0,000	0,000

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
Menz		4	0,700	0,000	23,57	630	0,471	0,000	0,000
Menz III		4	0,020	0,000	20,28	160	0,062	0,000	0,000

Fuu Gestein		4	0,000	0,000	23,86	5000	0,000	0,000	0,000
Fu		3	0,000	0,000	19,34	4000	0,000	0,000	0,000
Fu_Ra		3	0,000	0,000	19,70	2000	0,000	0,000	0,000

B48 al		3	2,517	0,275	22,44	12500	0,090	0,010	0,006
B48 all		3	3,300	0,278	23,40	16000	0,088	0,007	0,004
B48 dl		3	0,000	0,000	23,63	2000	0,000	0,000	0,000
B48 dll		3	0,000	0,000	23,15	3200	0,000	0,000	0,000

Probe	$m$	$n$	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
B168 bl		3	1,000	0,000	23,21	4000	0,108	0,000	0,000
B168 bli		5	2,454	0,045	24,36	6300	0,160	0,003	0,001
B168 cl		3	1,083	0,058	23,63	16000	0,029	0,002	0,001
B168 cli		3	1,500	0,100	24,92	16000	0,038	0,003	0,001
B251 al		3	0,600	0,087	24,42	3200	0,077	0,011	0,006
B251 ali		3	1,817	0,076	21,71	5000	0,167	0,007	0,004
B251 bl		3	1,400	0,173	22,29	16000	0,039	0,005	0,003
B251 bli		3	2,500	0,173	22,56	16000	0,069	0,005	0,003
GNS100/1		4	1,288	0,025	21,36	10000	0,060		
GNS100/2		3	0,967	0,153	22,21	10000	0,044		
GNS-640/1		3	1,067	0,153	23,73	10000	0,045	0,006	0,004
GNS-640/2		3	0,733	0,115	22,02	10000	0,033	0,005	0,003
GNT3110/1		4	0,875	0,050	23,49	6300	0,059	0,003	0,002
GNT3110/2		4	0,700	0,082	23,01	6300	0,048	0,006	0,003
GNT3110/3		4	0,510	0,055	21,57	6300	0,038	0,004	0,002
257/1		4	0,000	0,000	22,72	6300	0,000	0,000	0,000
257/2		4	0,000	0,000	20,81	6300	0,000	0,000	0,000
B 8091 Gi1/1		4	0,400	0,000	21,18	2000	0,094	0,000	0,000
B 8091 Gi1/2		3	0,400	0,000	22,68	2000	0,088	0,000	0,000
B 8091 Gi1/2a		4	0,363	0,025	24,22	2000	0,075	0,005	0,003
B 8091 Gi1/3		4	0,400	0,000	23,93	2000	0,084	0,000	0,000
B 8091 Gi1/3a		4	0,350	0,041	21,02	2000	0,083	0,010	0,005

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	$I$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	$SD(I)$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	$I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$SD(I_{rel})$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]	$\Delta I_{rel}$ [TiO <sub>4</sub> /Li <sup>+</sup> ] <sup>0</sup> [a.u.]
B 8091 Gi1/4		4	0,000	0,000	21,92	2000	0,000	0,000	0,000
B8091 Gi1/4a		4	0,000	0,000	24,42	2000	0,000	0,000	0,000
Qz 1440		4	0,700	0,090	21,41	10000	0,033	0,004	0,002
A 7285		5	0,000	0,000	22,25	630	0,000	0,000	0,000
GNS1928		4	0,775	0,087	19,17	6300	0,064	0,007	0,004
SW-1		1	0,000	0,000	22,33	4000	0,000	0,000	0,000

a) nur S2585 zeigt natürliche [TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-Zentren, mit folgenden Werten:

rel. Intensität	Fehler
0,034	0,002

*m* = Probennahmepunkt in Tunnelmetern (siehe Probentabelle 6.1)      *n* = Anzahl der Messungen      *I* = Peakhöhe in cm       $SD(I)$  = Standardabweichung von *I*  
 $I_{rel}$  = relative Intensität       $SD(I_{rel})$  = Standardabweichung der rel. Intensität       $\Delta$  = absoluter Standardfehler des Bestwertes der Messung für  $I_{rel}$   
Messungen, bei denen auch [TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup> nachgewiesen wurde, sind in der Probenspalte mit (Ti/H) gekennzeichnet und grau unterlegt. v.N. = von Tunneleingang Nord  
Datumsangaben in der Probenspalte kennzeichnen Messungen der gleichen Probe an verschiedenen Meßterminen zur Überprüfung der Langzeitstabilität des ESR-Spektrometers.

Tab. 7.2.6–3: Konzentration der Fe-Defektzentren der Quarzproben (Fortführung folgende Seiten)

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>l</i> Fe-Zentrum [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> Fe-Zentrum [a.u.]
S-485	485	3	2,5	22,77	5000	0,220
S-645	645	3	1,5	23,55	3200	0,199
S-1188	1188	3	1	21,55	8000	0,058
S-1785	1785	3	1,5	19,21	5000	0,156
S-2585 (für Ti/Li)	2585	3	1,5	22,98	6300	0,104
S-3390	3390	3	0,1	20,92	2000	0,024
S-3549	3549	3	0,4	20,56	2000	0,097
S-3980	3980	3	0,4	21,56	3200	0,058
S-5718	5718	3	0,2	22,53	2000	0,044
G-6228	6228	3	0,3	22,11	1600	0,575
G-6228_B	6228	3	4,5	24,47	3200	0,057
G-7000	7000	3	0,3	21,14	2500	0,057
G-7861	7861	3	6	13,32	250	18,018
O-1758	1758	3	2	21,15	4000	0,236
O-4092	4092	3	0,6	24,00	3200	0,078
O-4455	4455	3	0,6	23,74	2500	0,101
O-4800	4800	3	0,2	19,44	2500	0,041
O-5031	5031	3	0,4	24,24	3200	0,052
O-6028	6028	3	0,2	23,45	1600	0,053
O-7911	7911	3	1	23,33	2500	0,171
O-9033	9033	3	1	21,56	2000	0,232
O-9740	9740	3	0,4	23,31	2500	0,069
O-10420	10420	3	0,2	21,68	2000	0,046
E 51/I	51	3	0,2	22,36	1250	0,072
E 951/I	951	3	3,5	22,79	2500	0,614
E 1699/I	1699	3	2	24,64	2500	0,325
E 2452/II	2452	3	0,3	24,51	1250	0,098
E 2001	2001	3	1	22,72	1250	0,352
E 4086	4086	3	0,4	22,49	1250	0,142
R 599	599	3	0,5	22,20	3200	0,070
R 700	700	3	1	22,68	5000	0,088
R 960	960	3	0,1	22,36	1250	0,036
R 1417	1417	3	0,1	23,51	1250	0,034
R 1900	1900	3	0,1	21,43	1250	0,037
R 2760	2760	3	0,1	24,13	2000	0,021
R 3098	3098	3	0,3	22,93	2500	0,052
R 4478	4478	3	0,2	25,63	2000	0,039
R 5100	5100	4	0,2	22,20	1600	0,056

Probe	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>I</i> Fe-Zentrum [cm]	Masse [mg]	Verstärkung	<i>I</i> <sub>rel</sub> Fe-Zentrum [a.u.]
B48 all		3	1	23,40	6300	0,068
B48 dl		3	1,5	23,63	1250	0,508
B48 dll		3	0,2	23,15	1250	0,069
B168 bl		3	3	23,21	1250	1,034
B168 bli		5	0,3	24,36	3200	0,038
B168 cl		3	0,4	23,63	5000	0,034
B251 al		3	1,3	24,42	1250	0,426
GNS-640/1		3	0,1	23,73	3200	0,013
GNS-640/2		3	2	22,02	10000	0,091
GNT3110/1		4	1,5	23,49	6300	0,101
GNT3110/2		4	0,8	23,01	6300	0,055
GNT3110/3		4	1,4	21,57	6300	0,103
257/1		4	1,5	22,72	6300	0,105
257/2		4	0,4	20,81	6300	0,031
B 8091 Gi1/1		4	0,3	21,18	2000	0,071
B 8091 Gi1/2		3	0,8	22,68	6300	0,056
B 8091 Gi1/2a		4	0,6	24,22	2000	0,124
B 8091 Gi1/3		4	0,3	23,93	2000	0,063
B 8091 Gi1/3a		4	0,3	21,02	2000	0,071
B 8091 Gi1/4		4	0,3	21,92	2000	0,068
B8091 Gi1/4a		4				
Qz 1440		4	2,5	21,41	10000	0,117
A 7285		5	0,3	22,25	4000	0,034
GNS1928		4	0,7	23,50	6300	0,047

**Nur Proben mit auswertbaren Fe-Zentren sind aufgeführt, Proben mit Spuren wurden nicht berücksichtigt.**

*m* = Probennahmepunkt in Tunnelmetern (siehe *Probentabelle 6.1*)      *n* = Anzahl der Messungen

*I* = Peakhöhe in cm      Grau unterlegt sind Proben mit starker Überlagerung durch Mn<sup>2+</sup>-Signale

*I*<sub>rel</sub> = relative Intensität

Tab. 7.2.6-4: Konzentration der OHC- und E'-Zentren

Probe	OHC ( <i>I</i> <sub>rel</sub> )	E' ( <i>I</i> <sub>rel</sub> )
Menz	1,035	0,238
MenzIII	4,477	0,611
E1699/II	0,131	0

Tab. 7.3.2–I: Meßergebnisse der  $\gamma$ -Spektrometrie (Fortführung folgende Seiten)

Probe	K		U		Th		K/U [ $10^5$ ]	Th/U
	(%)	$2\sigma$	(ppm)	$2\sigma$	(ppm)	$2\sigma$		
R-345	1,010	0,073	1,392	0,128	3,975	0,358	0,726	2,856
R-450	1,144	0,085	1,581	0,145	2,537	0,244	0,724	1,605
R-548	0,235	0,065	0,319	0,036	7,024	0,732	0,736	22,01
R-599	2,912	0,212	0,742	0,089	2,439	0,244	3,924	3,287
R-700	0,442	0,035	2,589	0,218	9,244	0,732	0,171	3,571
R-798	3,894	0,282	2,887	0,258	7,561	0,610	1,349	2,619
R-960	1,365	0,099	0,677	0,065	3,439	0,268	2,015	5,077
R-1200	3,768	0,273	13,565	1,048	23,073	1,756	0,278	1,701
R-1417	3,677	0,266	12,185	0,944	20,415	1,561	0,302	1,675
R-1725	3,848	0,278	11,976	0,927	21,244	1,610	0,321	1,774
R-1900	3,958	0,287	12,113	0,935	24,268	1,829	0,327	2,004
R-2074	3,894	0,282	10,242	0,798	23,561	1,780	0,380	2,300
R-2304	3,994	0,289	12,024	0,927	23,756	1,805	0,332	1,976
R-2574	3,855	0,279	9,879	0,774	21,171	1,610	0,390	2,143
R-2760	4,177	0,302	9,371	0,734	18,415	1,415	0,446	1,965
R-2887	4,310	0,312	5,532	0,452	16,878	1,293	0,779	3,051
R-3098	3,839	0,276	5,177	0,403	13,829	1,049	0,741	2,671
R-3438	5,065	0,365	3,476	0,298	12,707	1,000	1,457	3,656
R-3659	4,158	0,301	5,403	0,444	16,902	1,293	0,770	3,128
R-3800	4,168	0,301	6,008	0,492	18,732	1,439	0,694	3,118
R-4060	4,158	0,301	5,492	0,452	18,537	1,415	0,757	3,375
R-4060a	4,148	0,298	6,435	0,500	19,463	1,463	0,645	3,024
R-4379	1,917	0,137	3,911	0,298	8,390	0,634	0,490	2,145
R-4698	4,029	0,291	3,879	0,323	15,829	1,220	1,039	4,081
R-4878	4,284	0,307	4,315	0,339	17,927	1,341	0,993	4,155
R-5100	4,161	0,301	4,403	0,371	18,415	1,390	0,945	4,182
R-5220	3,465	0,251	5,339	0,435	16,829	1,293	0,649	3,152
102	4,690	0,339	3,726	0,323	21,780	1,659	1,259	5,846
S-485	2,661	0,194	2,395	0,218	7,537	0,610	1,111	3,147
S-560	2,490	0,182	1,782	0,169	8,634	0,683	1,397	4,844
S-645	2,717	0,198	2,500	0,218	5,659	0,463	1,087	2,263
S-1188	0,173	0,014	0,331	0,040	0,390	0,073	0,524	1,180
S-2585	1,658	0,122	0,641	0,077	2,056	0,164	2,586	3,207
S-3390	5,411	0,416	5,138	0,611	21,007	1,966	1,053	4,089
S-3549	4,071	0,294	8,371	0,661	16,171	1,244	0,486	1,932
S-4359	3,167	0,230	5,387	0,435	14,463	1,122	0,588	2,685
S-4800	0,813	0,060	0,458	0,057	2,566	0,244	1,774	5,602
S-5718	3,945	0,285	5,999	0,463	13,576	1,062	0,658	2,263

Probe	K		U		Th		K/U [ $10^5$ ]	Th/U
	(%)	$2\sigma$	(ppm)	$2\sigma$	(ppm)	$2\sigma$		
G-6228	3,174	0,230	7,969	0,637	14,888	1,154	0,398	1,868
G-7000	3,313	0,240	8,008	0,640	14,417	1,118	0,414	1,800
G-7861	3,477	0,252	8,019	0,638	13,473	1,063	0,434	1,680
S-8001	3,719	0,269	7,669	0,629	14,146	1,098	0,485	1,845
E-51	2,013	0,148	3,032	0,266	8,415	0,683	0,664	2,775
E-951	2,526	0,184	2,806	0,242	10,439	0,829	0,900	3,720
E-1699	1,816	0,133	3,000	0,258	7,805	0,634	0,605	2,602
E-2001	3,203	0,233	3,306	0,282	10,341	0,805	0,969	3,128
E-2452	2,029	0,149	1,839	0,169	6,244	0,512	1,104	3,396
E-3033	3,474	0,252	12,637	0,976	13,732	1,073	0,275	1,087
E-3500	3,871	0,280	9,968	0,782	14,122	1,098	0,388	1,417
E-4086	2,868	0,235	7,048	0,629	9,000	0,805	0,407	1,277
E-4460	3,303	0,240	6,444	0,524	12,171	0,951	0,513	1,889
O-799	1,706	0,125	7,315	0,581	19,488	1,512	0,233	2,664
O-1758	3,842	0,278	3,331	0,290	9,317	0,756	1,154	2,797
O-2400	2,652	0,193	3,000	0,258	9,951	0,780	0,884	3,317
O-3090	1,939	0,142	7,290	0,581	8,195	0,659	0,266	1,124
O-3588	2,739	0,199	1,992	0,185	13,585	1,049	1,375	6,820
O-4092	2,932	0,214	2,871	0,258	10,195	0,805	1,021	3,551
O-4455	4,161	0,301	2,516	0,234	12,098	0,951	1,654	4,808
O-4800	4,468	0,323	8,097	0,637	20,561	1,561	0,552	2,539
O-5031	4,290	0,312	6,726	0,540	23,195	1,756	0,638	3,449
O-6028	4,035	0,292	4,185	0,355	17,683	1,341	0,964	4,225
O-6550	4,110	0,297	4,065	0,347	16,024	1,220	1,011	3,943
O-6691	4,161	0,301	4,234	0,355	15,317	1,171	0,983	3,618
O-7041	3,661	0,265	12,621	0,976	31,951	2,390	0,290	2,532
O-7418	3,871	0,258	12,500	0,952	31,463	2,341	0,310	2,517
O-7478	4,129	0,299	5,815	0,476	19,195	1,463	0,710	3,301
O-7911	4,668	0,338	4,008	0,339	10,000	0,805	1,165	2,495
O-8274	4,090	0,296	2,605	0,234	11,244	0,878	1,570	4,317
O-8409	1,665	0,122	0,405	0,049	4,015	0,244	4,112	9,917
O-8737	1,882	0,129	4,955	0,363	8,280	0,634	0,380	1,671
O-9033	2,867	0,143	5,402	0,378	9,117	0,656	0,531	1,688
O-9740	1,721	0,120	12,137	0,849	15,044	1,124	0,142	1,239
O-10420	2,151	0,129	2,486	0,173	9,410	0,700	0,865	3,785
MenzII	5,303	0,384	360,645	26,935	7,610	0,951	0,015	0,021

Tab. 7.4-1 Konzentrationsanteile der radioaktiven Elemente aus Gestein (G) und Quarz (Q) zur Gesamtdosisleistung (nach NAMBI & AITKEN (1986))

Probe	Th im Gestein		Th im Quarz		U im Gestein		U im Quarz		<sup>238</sup> K im Gestein		K im Quarz		Dosisleistung	
	[ppm]	σ [ppm]	[ppb]	σ [ppb]	[ppm]	σ [ppm]	[ppb]	σ [ppb]	%	σ %	[ppm]	σ [ppm]	[mGy/a]	Δ [mGy/a]
R-345	3,975	0,358	40	6	1,392	0,128	340	10	1,010	0,073	4,50	0,23	1,456	0,069
R-450	2,537	0,244	130	13	1,581	0,145	410	20	1,144	0,085	12,50	0,38	1,532	0,077
R-548	7,024	0,400	130	11	0,319	0,040	155	4	0,235	0,010	35,60	1,42	0,791	0,031
R-599(600)	2,439	0,244	240	17	0,742	0,089	140	7	2,912	0,212	3,35	0,17	2,652	0,167
R-700	9,244	0,732	114	5	2,589	0,218	140	6	0,442	0,035	2,74	0,14	1,551	0,073
R-798	7,561	0,610	720	70	2,887	0,258	370	37	3,894	0,282	11,50	0,81	4,316	0,234
R-960	3,439	0,268	20	6	0,677	0,065	uN	uN	1,365	0,099	< 685	--	1,435	0,080
R-1200	23,073	1,756	490	34	13,565	1,048	408	9	3,768	0,273	35,00	1,05	7,412	0,325
R-1417	20,415	1,561	83	6	12,185	0,944	257	8	3,677	0,266	10,40	0,42	6,797	0,302
R-1725	21,244	1,610	590	30	11,976	0,927	299	5	3,848	0,278	11,40	0,34	7,002	0,308
R-1900	24,266	1,829	82	8	12,113	0,935	260	20	3,958	0,287	15,00	1,05	7,264	0,322
R-2074	23,561	1,780	130	9	10,242	0,798	230	10	3,894	0,282	15,20	0,46	6,784	0,300
R-2304	23,756	1,805	530	27	12,024	0,927	3130	125	3,994	0,289	15,80	0,63	8,249	0,344
R-2574	21,171	1,610	102	7	9,879	0,774	190	20	3,855	0,279	25,40	0,76	6,503	0,293
R-2760	18,415	1,415	330	33	9,371	0,734	470	10	4,177	0,302	27,90	0,84	6,579	0,297
R-2887	16,878	1,293	73	5	5,532	0,452	604	9	4,310	0,312	25,50	0,77	5,830	0,275
R-3098	13,829	1,049	130	9	5,177	0,403	207	6	3,839	0,276	10,30	0,41	5,054	0,242
R-3438	12,707	1,000	38	6	3,476	0,298	113	7	5,065	0,365	14,50	0,44	5,552	0,299
R-3659	16,902	1,293	120	14	5,403	0,444	480	30	4,158	0,301	21,30	0,85	5,649	0,270
R-3800	18,732	1,439	72	5	6,008	0,492	114	6	4,168	0,301	12,70	0,38	5,775	0,274
R-4060	18,537	1,415	206	8	5,492	0,452	154	4	4,158	0,301	9,22	0,46	5,675	0,270
R-4060a	19,463	1,463	345	17	6,435	0,500	200	20	4,148	0,298	4,90	0,34	5,948	0,275
R-4379	8,390	0,634	230	16	3,911	0,298	350	25	1,917	0,137	5,20	0,21	2,989	0,134
R-4478	nb	nb	102	4	nb	nb	150	20	nb	nb	19,60	0,59	0,060	0,007
R-4698	15,829	1,220	210	21	3,879	0,323	439	18	4,029	0,291	4,20	0,17	5,163	0,252
R-4800	17,805	1,300	300	21	4,089	0,331	1060	42	4,044	0,295	4,37	0,22	5,570	0,260
R-4878	17,927	1,341	95	10	4,315	0,339	359	6	4,284	0,307	9,23	0,28	5,555	0,266
R-5100	18,415	1,390	77	12	4,403	0,371	128	8	4,161	0,301	8,26	0,33	5,431	0,265
R-5220	16,829	1,293	209	8	5,339	0,435	500	35	3,465	0,251	5,60	0,39	5,105	0,237
O-748	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	< 79	--	--	--
O-799	19,488	1,512	90	18	7,315	0,581	90	10	1,706	0,125	< 76	--	4,164	0,187
O-1758	9,317	0,756	110	22	3,331	0,290	229	30	3,842	0,278	< 627	--	4,384	0,234
O-2400	9,951	0,780	40	8	3,000	0,258	35	4	2,652	0,193	< 86	--	3,362	0,169
O-3090	8,195	0,659	10	2	7,290	0,581	100	2	1,939	0,142	< 57	--	3,567	0,168
O-3588	13,585	1,049	30	6	1,992	0,185	32	7	2,739	0,199	< 49	--	3,473	0,176
O-4092	10,195	0,805	130	26	2,871	0,258	74	9	2,932	0,214	< 480	--	3,592	0,184
O-4455	12,098	0,951	160	32	2,516	0,234	670	52	4,161	0,301	< 99	--	4,812	0,252
O-4800	20,561	1,561	300	60	8,097	0,637	2100	200	4,468	0,323	< 94	--	7,244	0,337
O-5031	23,195	1,756	280	56	6,726	0,540	670	40	4,290	0,312	< 113	--	6,524	0,299
O-6028	17,683	1,341	250	50	4,185	0,355	630	10	4,035	0,292	< 41	--	5,424	0,258
O-6550	16,024	1,220	90	18	4,065	0,347	< 114		4,110	0,297	< 66	--	5,118	0,256
O-6691	15,317	1,171	880	176	4,234	0,355	3100	300	4,161	0,301	< 54	--	6,261	0,306
O-7041	31,951	2,390	2810	562	12,621	0,976	938	66	3,661	0,265	< 73	--	8,123	0,367
O-7418	31,463	2,341	420	84	12,5	0,952	520	20	3,871	0,258	uN	--	7,881	0,328
O-7478	19,195	1,463	3420	684	5,815	0,476	894	83	4,129	0,299	< 83	--	6,290	0,308
O-7911	10,000	0,805	90	18	4,008	0,339	270	9	4,668	0,338	< 112	--	5,222	0,278
O-8274	11,244	0,878	nb	nb	2,605	0,234	nb	nb	4,090	0,296	< 50	--	4,476	0,243
O-8409	4,015	0,244	310	62	0,405	0,049	3300	800	1,665	0,122	< 283	--	2,795	0,297
O-8737	8,280	0,634	160	32	4,955	0,363	890	70	1,882	0,129	< 164	--	3,340	0,147
O-9033	9,117	0,656	90	18	5,402	0,378	260	30	2,867	0,143	< 62	--	4,035	0,148
O-9740	15,044	1,124	50	10	12,137	0,849	uN	uN	1,721	0,120	< 377	--	4,806	0,209
O-10420	9,410	0,700	40	8	2,486	0,173	uN	uN	2,151	0,129	< 130	--	2,820	0,117
E-51/1	8,415	0,683	190	38	3,032	0,266	120	10	2,013	0,148	< 86	--	2,807	0,138
E-951/1	10,439	0,829	120	24	2,806	0,242	331	8	2,526	0,184	< 194	--	3,365	0,163
E-1699/1	7,805	0,634	1310	262	3,000	0,258	870	50	1,816	0,133	< 569	--	2,957	0,141
E-1699/11	nb	nb	740	148	nb	nb	554	9	nb	nb	< 166	--	0,251	0,013
E-2001	10,341	0,805	140	28	3,306	0,282	120	20	3,203	0,233	187,00	95,00	3,922	0,203
E-2452/1	6,244	0,512	150	30	1,839	0,169	101	4	2,029	0,149	< 101	--	2,423	0,127
E-2452/11	nb	nb	230	46	nb	nb	128	30	nb	nb	< 322	--	0,063	0,011
E-3033	13,732	1,073	30	6	12,637	0,976	47	4	3,474	0,252	< 63	--	6,198	0,288
E-3500	14,122	1,098	460	92	9,968	0,782	178	6	3,871	0,280	< 273	--	6,079	0,282
E-4086	9,000	0,805	50	10	7,048	0,629	80	3	2,868	0,235	136,00	36,00	4,298	0,231
E-4460	12,171	0,951	250	50	6,444	0,524	500	30	3,303	0,240	< 257	--	4,887	0,230
S-485	7,537	0,610	uN	uN	2,395	0,218	uN	uN	2,661	0,194	< 306	--	3,068	0,162
S-560	8,634	0,683	20	4	1,782	0,169	uN	uN	2,490	0,182	< 7258	--	2,888	0,153
S-645	5,659	0,463	150	30	2,500	0,218	125	6	2,717	0,198	< 264	--	3,060	0,164
S-645 2.	nb	nb	160	32	nb	nb	167	10	nb	nb	69,00	33,00	0,072	0,004
S-1188	0,390	0,073	uN	uN	0,331	0,040	uN	uN	0,173	0,014	< 178	--	0,228	0,015
S-1785	nb	nb	100	20	nb	nb	40	10	nb	nb	< 124	--	0,022	0,004
S-2585(Q??)	2,056	0,164	40	8	0,641	0,077	uN	uN	1,658	0,122	< 267	--	1,564	0,097
S-3390	nb	nb	70	14	nb	nb	122	4	nb	nb	< 73	--	0,047	0,002
S-3549	16,171	1,244	110	22	8,371	0,661	179	9	4,071	0,294	< 120	--	6,024	0,280
S-3980	nb	nb	70	14	nb	nb	< 61	--	nb	nb	< 161	--	0,006	0,001
S-4359	14,463	1,122	10	2	5,387	0,435	72	27	3,167	0,230	< 186	--	4,559	0,217
S-4800	2,566	0,244	100	20	0,458	0,057	1500	300	0,813	0,060	< 528	--	1,416	0,124
S-5718	13,576	1,062	170	34	5,999	0,463	uN	uN	3,945	0,285	< 92	--	5,218	0,252
G-6228(23)	14,888	1,154	10	2	7,969	0,637	120	30	3,174	0,230	< 383	--	5,128	0,240
G-6228	nb	nb	380	76	nb	nb	1300	100	nb	nb	< 152	--	0,473	0,034
G-7000	14,417	1,118	150	30	8,008	0,640	472	33	3,313	0,240	< 165	--	5,344	0,246
G-7861	13,473	1,063	10	2	8,019	0,638	1000	200	3,477	0,252	12330,00	3890,00	5,918	0,369
S-8001	14,146	1,098	30	6	7,669	0,629	97	12	3,719	0,269	< 177	--	5,437	0,258
102 (S-1616)	21,780	1,659	60	12	3,726	0,323	40	10	4,690	0,339	< 49	--	5,905	0,295

a) bei Schätzwerten für K im Quarz wird dieses nicht bei der Dosisberechnung berücksichtigt.

nb = nicht bestimmt uN = unter Nachweisgrenze

grau unterlegt sind zu niedrige Dosisleistungswerte aufgrund nicht bestimmter Konz. von U, Th und K im Gestein



Tab.7.4.–1a: Gesteinsdosisleistung nach RYBACH ( Kap. 7.4.2) (Fortführung folgende Seiten)

Probe	<sup>40</sup> K		<sup>214</sup> Bi		<sup>208</sup> Tl		K		U		Th		K		U		Th		H-Dos.		V-Dos.		Dosisleistung	
	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(%)	Sdev	(ppm)	Sdev	(ppm)	Sdev	(µR/h)	Sdev	(µR/h)	Sdev	(µR/h)	Sdev	(µR/h)	Sdev	(µGy/h)	Sdev	[mGy/a]	(Sdev)
R-345	313,1	22,6	17,3	1,6	16,3	1,5	1,010	0,073	1,392	0,128	3,975	0,358	1,515	0,110	0,877	0,081	1,232	0,111	3,624	0,175	0,072	0,004	0,635	0,031
R-450	354,6	26,4	19,6	1,8	10,4	1,0	1,144	0,085	1,581	0,145	2,537	0,244	1,716	0,128	0,996	0,091	0,786	0,076	3,498	0,174	0,070	0,003	0,613	0,031
R-548	73,0	20,0	4,0	0,5	28,8	3,0	0,235	0,065	0,319	0,036	7,024	0,732	0,353	0,097	0,201	0,023	2,178	0,227	2,731	0,248	0,055	0,005	0,479	0,043
R-599	902,6	65,7	9,2	1,1	10,0	1,0	2,912	0,212	0,742	0,089	2,439	0,244	4,367	0,318	0,467	0,056	0,756	0,076	5,591	0,332	0,112	0,007	0,980	0,058
R-700	136,9	11,0	32,1	2,7	37,9	3,0	0,442	0,035	2,589	0,218	9,244	0,732	0,662	0,053	1,631	0,137	2,866	0,227	5,159	0,270	0,103	0,005	0,904	0,047
R-798	1207,0	87,4	35,8	3,2	31,0	2,5	3,894	0,282	2,887	0,258	7,561	0,610	5,840	0,423	1,819	0,163	2,344	0,189	10,003	0,491	0,200	0,010	1,753	0,086
R-960	423,1	30,7	8,4	0,8	14,1	1,1	1,365	0,099	0,677	0,065	3,439	0,268	2,047	0,149	0,427	0,041	1,066	0,083	3,540	0,175	0,071	0,004	0,620	0,031
R-1200	1168,0	84,7	168,2	13,0	94,6	7,2	3,768	0,273	13,565	1,048	23,073	1,756	5,652	0,410	8,546	0,660	7,153	0,544	21,350	0,949	0,427	0,019	3,741	0,166
R-1417	1140,0	82,5	151,1	11,7	83,7	6,4	3,677	0,266	12,185	0,944	20,415	1,561	5,516	0,399	7,677	0,594	6,329	0,484	19,522	0,864	0,390	0,017	3,420	0,151
R-1725	1193,0	86,3	148,5	11,5	87,1	6,6	3,848	0,278	11,976	0,927	21,244	1,610	5,773	0,418	7,545	0,584	6,586	0,499	19,903	0,875	0,398	0,017	3,487	0,153
R-1900	1227,0	89,0	150,2	11,6	99,5	7,5	3,958	0,287	12,113	0,935	24,268	1,829	5,937	0,431	7,631	0,589	7,523	0,567	21,091	0,924	0,422	0,018	3,695	0,162
R-2074	1207,0	87,3	127,0	9,9	96,6	7,3	3,894	0,282	10,242	0,798	23,561	1,780	5,840	0,422	6,452	0,503	7,304	0,552	19,597	0,858	0,392	0,017	3,433	0,150
R-2304	1238,0	89,5	149,1	11,5	97,4	7,4	3,994	0,289	12,024	0,927	23,756	1,805	5,990	0,433	7,575	0,584	7,364	0,560	20,930	0,918	0,419	0,018	3,667	0,161
R-2574	1195,0	86,5	122,5	9,6	86,8	6,6	3,855	0,279	9,879	0,774	21,171	1,610	5,782	0,419	6,224	0,488	6,563	0,499	18,569	0,814	0,371	0,016	3,253	0,143
R-2760	1295,0	93,6	116,2	9,1	75,5	5,8	4,177	0,302	9,371	0,734	18,415	1,415	6,266	0,453	5,904	0,462	5,709	0,439	17,878	0,782	0,358	0,016	3,132	0,137
R-2887	1336,0	96,6	68,6	5,6	69,2	5,3	4,310	0,312	5,532	0,452	16,878	1,293	6,465	0,467	3,485	0,285	5,232	0,401	15,182	0,678	0,304	0,014	2,660	0,119
R-3098	1190,0	85,5	64,2	5,0	56,7	4,3	3,839	0,276	5,177	0,403	13,829	1,049	5,758	0,414	3,262	0,254	4,287	0,325	13,307	0,584	0,266	0,012	2,331	0,102
R-3438	1570,0	113,2	43,1	3,7	52,1	4,1	5,065	0,365	3,476	0,298	12,707	1,000	7,597	0,548	2,190	0,188	3,939	0,310	13,726	0,657	0,275	0,013	2,405	0,115
R-3659	1289,0	93,2	67,0	5,5	69,3	5,3	4,158	0,301	5,403	0,444	16,902	1,293	6,237	0,451	3,404	0,279	5,240	0,401	14,881	0,665	0,298	0,013	2,607	0,116
R-3800	1292,0	93,4	74,5	6,1	76,8	5,9	4,168	0,301	6,008	0,492	18,732	1,439	6,252	0,452	3,785	0,310	5,807	0,446	15,844	0,707	0,317	0,014	2,776	0,124
R-4060	1289,0	93,2	68,1	5,6	76,0	5,8	4,158	0,301	5,492	0,452	18,537	1,415	6,237	0,451	3,460	0,285	5,746	0,439	15,443	0,690	0,309	0,014	2,706	0,121
R-4060a	1286,0	92,4	79,8	6,2	79,8	6,0	4,148	0,298	6,435	0,500	19,463	1,463	6,223	0,447	4,054	0,315	6,034	0,454	16,311	0,711	0,326	0,014	2,858	0,124
R-4379	594,3	42,6	48,5	3,7	34,4	2,6	1,917	0,137	3,911	0,298	8,390	0,634	2,876	0,206	2,464	0,188	2,601	0,197	7,941	0,341	0,159	0,007	1,391	0,060
R-4698	1249,0	90,3	48,1	4,0	64,9	5,0	4,029	0,291	3,879	0,323	15,829	1,220	6,044	0,437	2,444	0,203	4,907	0,378	13,394	0,612	0,268	0,012	2,347	0,107
R-4800	1253,7	97,6	50,7	3,9	73,0	5,9	4,044	0,315	4,089	0,315	17,805	1,439	6,066	0,472	2,576	0,198	5,520	0,446	14,162	0,679	0,283	0,014	2,481	0,119
R-4878	1328,0	95,3	53,5	4,2	73,5	5,5	4,284	0,307	4,315	0,339	17,927	1,341	6,426	0,461	2,718	0,213	5,557	0,416	14,701	0,657	0,294	0,013	2,576	0,115

Probe	<sup>40</sup> K		<sup>214</sup> Bi		<sup>208</sup> Tl		K		U		Th		K		U		Th		H-Dos.		V-Dos.		Dosisleistung	
	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(%)	Sdev	(ppm)	Sdev	(ppm)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μGy/h)	Sdev	[mGy/a]	(Sdev)
R-5100	1290,0	93,2	54,6	4,6	75,5	5,7	4,161	0,301	4,403	0,371	18,415	1,390	6,242	0,451	2,774	0,234	5,709	0,431	14,725	0,666	0,294	0,013	2,580	0,117
R-5220	1074,0	77,8	66,2	5,4	69,0	5,3	3,465	0,251	5,339	0,435	16,829	1,293	5,197	0,376	3,363	0,274	5,217	0,401	13,777	0,614	0,276	0,012	2,414	0,108

102	1454,0	105,0	46,2	4,0	89,3	6,8	4,690	0,339	3,726	0,323	21,780	1,659	7,035	0,508	2,347	0,203	6,752	0,514	16,135	0,751	0,323	0,015	2,827	0,132
S-485	825,0	60,0	29,7	2,7	30,9	2,5	2,661	0,194	2,395	0,218	7,537	0,610	3,992	0,290	1,509	0,137	2,336	0,189	7,837	0,373	0,157	0,007	1,373	0,065
S-560	772,0	56,3	22,1	2,1	35,4	2,8	2,490	0,182	1,782	0,169	8,634	0,683	3,735	0,272	1,123	0,107	2,677	0,212	7,535	0,361	0,151	0,007	1,320	0,063
S-645	842,3	61,3	31,0	2,7	23,2	1,9	2,717	0,198	2,500	0,218	5,659	0,463	4,076	0,297	1,575	0,137	1,754	0,144	7,405	0,357	0,148	0,007	1,297	0,063
S-1188	53,7	4,4	4,1	0,5	1,6	0,3	0,173	0,014	0,331	0,040	0,390	0,073	0,260	0,021	0,208	0,025	0,121	0,023	0,589	0,040	0,012	0,001	0,103	0,007
S-1785	526,9	40,9	26,5	5,1	25,9	2,5	1,700	0,132	2,137	0,411	6,317	0,610	2,549	0,198	1,346	0,259	1,958	0,189	5,854	0,377	0,117	0,008	1,026	0,066
S-2585	513,9	37,8	8,0	1,0	8,4	0,7	1,658	0,122	0,641	0,077	2,056	0,164	2,487	0,183	0,404	0,048	0,637	0,051	3,528	0,196	0,071	0,004	0,618	0,034
S-3390	1677,4	129,0	63,7	7,6	86,1	8,1	5,411	0,416	5,138	0,611	21,007	1,966	8,117	0,624	3,237	0,385	6,512	0,609	17,866	0,954	0,357	0,019	3,130	0,167
S-3549	1262,0	91,2	103,8	8,2	66,3	5,1	4,071	0,294	8,371	0,661	16,171	1,244	6,106	0,441	5,274	0,417	5,013	0,386	16,393	0,719	0,328	0,014	2,872	0,126
S-4359	981,7	71,2	66,8	5,4	59,3	4,6	3,167	0,230	5,387	0,435	14,463	1,122	4,750	0,345	3,394	0,274	4,484	0,348	12,628	0,561	0,253	0,011	2,212	0,098
S-4800	251,9	18,6	5,7	0,7	10,5	1,0	0,813	0,060	0,458	0,057	2,566	0,244	1,219	0,090	0,289	0,036	0,795	0,076	2,303	0,123	0,046	0,002	0,403	0,022
S-5718	1223,0	88,4	74,4	5,7	55,7	4,4	3,945	0,285	5,999	0,463	13,576	1,062	5,918	0,428	3,779	0,292	4,208	0,329	13,906	0,614	0,278	0,012	2,436	0,107
G-6228	983,8	71,4	98,8	7,9	61,0	4,7	3,174	0,230	7,969	0,637	14,888	1,154	4,760	0,345	5,020	0,402	4,615	0,358	14,396	0,639	0,288	0,013	2,522	0,112
G-7000	1027,0	74,5	99,3	7,9	59,1	4,6	3,313	0,240	8,008	0,640	14,417	1,118	4,969	0,360	5,045	0,403	4,469	0,347	14,484	0,642	0,290	0,013	2,538	0,113
G-7861	1078,0	78,1	99,4	7,9	55,2	4,4	3,477	0,252	8,019	0,638	13,473	1,063	5,216	0,378	5,052	0,402	4,177	0,330	14,444	0,643	0,289	0,013	2,531	0,113
S-8001	1153,0	83,5	95,1	7,8	58,0	4,5	3,719	0,269	7,669	0,629	14,146	1,098	5,579	0,404	4,832	0,396	4,385	0,340	14,796	0,660	0,296	0,013	2,592	0,116

E-51	624,0	45,8	37,6	3,3	34,5	2,8	2,013	0,148	3,032	0,266	8,415	0,683	3,019	0,222	1,910	0,168	2,609	0,212	7,538	0,349	0,151	0,007	1,321	0,061
E-951	783,0	57,1	34,8	3,0	42,8	3,4	2,526	0,184	2,806	0,242	10,439	0,829	3,789	0,276	1,768	0,152	3,236	0,257	8,793	0,407	0,176	0,008	1,541	0,071
E-1699	563,0	41,3	37,2	3,2	32,0	2,6	1,816	0,133	3,000	0,258	7,805	0,634	2,724	0,200	1,890	0,163	2,420	0,197	7,034	0,324	0,141	0,006	1,232	0,057
E-2001	993,0	72,1	41,0	3,5	42,4	3,3	3,203	0,233	3,306	0,282	10,341	0,805	4,805	0,349	2,083	0,178	3,206	0,250	10,094	0,464	0,202	0,009	1,768	0,081
E-2452	629,0	46,1	22,8	2,1	25,6	2,1	2,029	0,149	1,839	0,169	6,244	0,512	3,044	0,223	1,158	0,107	1,936	0,159	6,138	0,294	0,123	0,006	1,075	0,051
E-3033	1077,0	78,0	156,7	12,1	56,3	4,4	3,474	0,252	12,637	0,976	13,732	1,073	5,211	0,377	7,961	0,615	4,257	0,333	17,429	0,794	0,349	0,016	3,054	0,139
E-3500	1200,0	86,8	123,6	9,7	57,9	4,5	3,871	0,280	9,968	0,782	14,122	1,098	5,806	0,420	6,280	0,493	4,378	0,340	16,464	0,731	0,329	0,015	2,884	0,128

Probe	<sup>40</sup> K		<sup>214</sup> Bi		<sup>208</sup> Tl		K		U		Th		K		U		Th		H-Dos.		V-Dos.		Dosisleistung	
	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(Bq/kg)	Sdev	(%)	Sdev	(ppm)	Sdev	(ppm)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μR/h)	Sdev	(μGy/h)	Sdev	[mGy/a]	(Sdev)
E-4086	889,0	73,0	87,4	7,8	36,9	3,3	2,868	0,235	7,048	0,629	9,000	0,805	4,302	0,353	4,440	0,396	2,790	0,250	11,532	0,587	0,231	0,012	2,020	0,103
E-4460	1024,0	74,3	79,9	6,5	49,9	3,9	3,303	0,240	6,444	0,524	12,171	0,951	4,955	0,360	4,059	0,330	3,773	0,295	12,787	0,570	0,256	0,011	2,240	0,100

O-799	529,0	38,9	90,7	7,2	79,9	6,2	1,706	0,125	7,315	0,581	19,488	1,512	2,560	0,188	4,608	0,366	6,041	0,469	13,209	0,624	0,264	0,012	2,314	0,109
O-1758	1191,0	86,3	41,3	3,6	38,2	3,1	3,842	0,278	3,331	0,290	9,317	0,756	5,763	0,418	2,098	0,183	2,888	0,234	10,750	0,513	0,215	0,010	1,883	0,090
O-2400	822,0	59,9	37,2	3,2	40,8	3,2	2,652	0,193	3,000	0,258	9,951	0,780	3,977	0,290	1,890	0,163	3,085	0,242	8,952	0,411	0,179	0,008	1,568	0,072
O-3090	601,0	44,1	90,4	7,2	33,6	2,7	1,939	0,142	7,290	0,581	8,195	0,659	2,908	0,213	4,593	0,366	2,540	0,204	10,041	0,470	0,201	0,009	1,759	0,082
O-3588	849,0	61,8	24,7	2,3	55,7	4,3	2,739	0,199	1,992	0,185	13,585	1,049	4,108	0,299	1,255	0,117	4,211	0,325	9,574	0,457	0,191	0,009	1,677	0,080
O-4092	909,0	66,2	35,6	3,2	41,8	3,3	2,932	0,214	2,871	0,258	10,195	0,805	4,398	0,320	1,809	0,163	3,160	0,250	9,368	0,437	0,187	0,009	1,641	0,077
O-4455	1290,0	93,3	31,2	2,9	49,6	3,9	4,161	0,301	2,516	0,234	12,098	0,951	6,242	0,451	1,585	0,147	3,750	0,295	11,577	0,559	0,232	0,011	2,028	0,098
O-4800	1385,0	100,0	100,4	7,9	84,3	6,4	4,468	0,323	8,097	0,637	20,561	1,561	6,702	0,484	5,101	0,401	6,374	0,484	18,176	0,793	0,364	0,016	3,185	0,139
O-5031	1330,0	96,6	83,4	6,7	95,1	7,2	4,290	0,312	6,726	0,540	23,195	1,756	6,435	0,467	4,237	0,340	7,190	0,544	17,863	0,794	0,357	0,016	3,130	0,139
O-6028	1251,0	90,5	51,9	4,4	72,5	5,5	4,035	0,292	4,185	0,355	17,683	1,341	6,053	0,438	2,637	0,224	5,482	0,416	14,172	0,644	0,283	0,013	2,483	0,113
O-6550	1274,0	92,1	50,4	4,3	65,7	5,0	4,110	0,297	4,065	0,347	16,024	1,220	6,165	0,446	2,561	0,218	4,968	0,378	13,693	0,624	0,274	0,012	2,399	0,109
O-6691	1290,0	93,3	52,5	4,4	62,8	4,8	4,161	0,301	4,234	0,355	15,317	1,171	6,242	0,451	2,667	0,224	4,748	0,363	13,658	0,621	0,273	0,012	2,393	0,109
O-7041	1135,0	82,2	156,5	12,1	131,0	9,8	3,661	0,265	12,621	0,976	31,951	2,390	5,492	0,398	7,951	0,615	9,905	0,741	23,348	1,042	0,467	0,021	4,091	0,183
O-7418	1200,0	80,0	155,0	11,8	129,0	9,6	3,871	0,258	12,500	0,952	31,463	2,341	5,806	0,387	7,875	0,600	9,754	0,726	23,435	1,018	0,469	0,020	4,106	0,178
O-7478	1280,0	92,6	72,1	5,9	78,7	6,0	4,129	0,299	5,815	0,476	19,195	1,463	6,194	0,448	3,663	0,300	5,950	0,454	15,807	0,705	0,316	0,014	2,769	0,123
O-7911	1447,0	104,7	49,7	4,2	41,0	3,3	4,668	0,338	4,008	0,339	10,000	0,805	7,002	0,507	2,525	0,213	3,100	0,250	12,627	0,604	0,253	0,012	2,212	0,106
O-8274	1268,0	91,7	32,3	2,9	46,1	3,6	4,090	0,296	2,605	0,234	11,244	0,878	6,135	0,444	1,641	0,147	3,486	0,272	11,262	0,541	0,225	0,011	1,973	0,095
O-8409	516,0	37,9	5,0	0,6	16,5	1,0	1,665	0,122	0,405	0,049	4,015	0,244	2,497	0,184	0,255	0,031	1,245	0,076	3,996	0,201	0,080	0,004	0,700	0,035
O-8737	583,5	40,0	61,4	4,5	34,0	2,6	1,882	0,129	4,955	0,363	8,280	0,634	2,823	0,194	3,122	0,229	2,567	0,197	8,512	0,358	0,170	0,007	1,491	0,063
O-9033	888,9	44,4	67,0	4,7	37,4	2,7	2,867	0,143	5,402	0,378	9,117	0,656	4,301	0,215	3,403	0,238	2,826	0,203	10,530	0,380	0,211	0,008	1,845	0,067
O-9740	533,4	37,3	150,5	10,5	61,7	4,6	1,721	0,120	12,137	0,849	15,044	1,124	2,581	0,181	7,646	0,535	4,664	0,349	14,891	0,664	0,298	0,013	2,609	0,116
O-10420	666,8	40,0	30,8	2,2	38,6	2,9	2,151	0,129	2,486	0,173	9,410	0,700	3,226	0,194	1,566	0,109	2,917	0,217	7,710	0,311	0,154	0,006	1,351	0,054

MenzII	1644,0	119,0	4472,0	334,0	31,2	3,9	5,303	0,384	360,645	26,935	7,610	0,951	7,955	0,576	227,206	16,969	2,359	0,295	237,520	16,982	4,750	0,340	41,614	2,975
--------	--------	-------	--------	-------	------	-----	-------	-------	---------	--------	-------	-------	-------	-------	---------	--------	-------	-------	---------	--------	-------	-------	--------	-------

Die angegebenen Fehler sind 2σ-Fehler, 1μR/h = 0,01 μGy/h

Tab. 7.5–2a: CL-Farbe und Quantifizierung der Kathodenlumineszenz-Spektren (analog) von Quarzproben

Probe	CL-Farben (initial-final)	A1	A2	A4	A3	A3'	$\Delta R(1)$	$\Delta R(5)$	$\Delta B(1)$	$\Delta B(5)$	Bemerkungen
R-345	Schwaches dunkelblau-dunkelrotbraun	n.b.	0,71	n.b.	0,77	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 600 nm
R-450	Dunkelblau-dunkelrotbraun	0,56	0,57	0,71	0,74	0,74	13	39	-20	-27	
R-599	Schwach dunkelblau-rotbraun	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
R-798	Dunkelblau-dunkelrotbraun	n.b.	0,59	n.b.	0,80	0,80	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-1200	Flaschengrün-dunkelbraun	0,46	0,54	0,69	0,65	n.b.	26	72	-26	-34	
R-1417	Türkis-rotbraun	n.b.	0,51	n.b.	0,70	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	schwache Schulter bei 680 nm
R-1725	Flaschengrün-dunkelbraun	n.b.	0,48	n.b.	0,73	0,77	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-1900	Türkis-dunkelbraun	n.b.	0,54	n.b.	0,71	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Peak bei 680 nm
R-2074	Flaschengrün-dunkelbraun	n.b.	0,53	n.b.	0,74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Peak bei 680 nm
R-2304	Türkis-rotbraun	0,30	0,52	0,67	0,66	n.b.	61	189	-31	-36	schwache Schulter bei 680 nm, initiales Türkis (5s) in einzelnen XX uts. intens., bes. in groß. XX
R-2574	Flaschengrün-dunkelbraun	n.b.	0,47	n.b.	0,65	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 700 nm
R-2760	Türkis-rotbraun	n.b.	0,48	n.b.	0,63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-2887	Dunkelviolet-braun	0,56	0,54	0,63	0,71	n.b.	21	54	-23	-36	
R-3098	Türkis-rotbraun	0,32	0,52	0,67	0,75	n.b.	100	213	-23	-26	initiales Türkis (5s) in einzelnen XX uts. intens., bes. in groß. XX
R-3438	Dunkelviolet-braun	0,45	0,58	0,69	0,65	0,74	16	79	-30	-34	
R-3659	Türkis-rotbraun	n.b.	0,61	n.b.	0,72	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-3800	Dunkelviolet-braun	0,38	0,58	0,68	0,71	n.b.	30	82	-27	-46	
R-4060	Türkis-rotbraun	n.b.	0,55	n.b.	0,71	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-4379	Dunkelviolet-braun	0,49	0,56	n.b.	0,75	0,75	27	n.b.	-20	-20	initial höheres Signal bei ~ 700 nm
R-4698	Schwach türkis-rotbraun	n.b.	0,55	n.b.	0,68	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-4800	Flaschengrün-dunkelbraun	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-5100	Türkis-rotbraun	n.b.	0,48	n.b.	0,63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
R-5220	Flaschengrün-dunkelbraun	0,35	0,56	0,54	0,70	n.b.	21	74	-20	-21	
S-485	Türkis-dunkelrotbraun	n.b.	0,65	n.b.	0,77	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 600 nm
S-1188	Blau-dunkelrotbraun	n.b.	0,72	n.b.	0,79	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 600 nm
S-1785	Dunkelblau-rotbraun	n.b.	0,62	n.b.	0,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
S-3390	Schwach dunkelblau - rotbraun	n.b.	0,57	n.b.	0,68	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
S-3549	Türkis/schwarz - dunkelrotbraun	0,44	0,55	0,71	0,67	n.b.	58	105	-32	-36	nur in größeren Körnern schwaches türkis (2s) erkennbar, sonst schwarz
S-3980	Türkis-rotbraun	n.b.	0,59	n.b.	0,74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
S-4359	Dunkelblau/schwarz-rotbraun	n.b.	0,39	n.b.	0,51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 450 nm, keine eindeutige Initialfarbe
102	Dunkelblau-rotbraun	n.b.	0,63	n.b.	0,74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	initial höheres Signal bei ~ 600 nm
B-168bI	Schwaches türkis--dunkelrotbraun	0,38	0,63	0,67	0,76	n.b.	100	154	-25	-30	Lumineszenzintensität gering
B-168bII	Schwaches türkis--dunkelrotbraun	n.b.	0,60	n.b.	0,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lumineszenzintensität gering
B-168cI	Schwaches türkis--dunkelrotbraun	n.b.	0,59	n.b.	0,70	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lumineszenzintensität gering
B-168cII	Schwaches türkis--dunkelrotbraun	n.b.	0,64	n.b.	0,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Lumineszenzintensität gering
B-251a	Schwaches türkis--dunkelrotbraun	0,41	0,61	0,71	0,73	n.b.	129	243	-20	-20	Lumineszenzintensität gering
B-251b	Dunkelviolet/schwarz-dunkelrotbraun	0,41	0,55	0,64	0,58	n.b.	100	157	0	0	Lumineszenzintensität sehr gering
B-251c	Schwaches türkis-dunkelrotbraun	0,48	0,59	0,78	0,73	n.b.	108	215	-21,4	-21,4	Lumineszenzintensität gering

- A1  $I_{rot}/I_{(rot+blau)}$  bei  $t = 0$   
A2  $I_{rot}/I_{(rot+blau)}$  nach ~ 20-40 Sekunden (initiales Spektrum)  
A3  $I_{rot}/I_{(rot+blau)}$  nach 5-10 Minuten (finales Spektrum)  
A3'  $I_{rot}/I_{(rot+blau)}$  des zweiten finalen Spektrums (10-15 Minuten)  
A4  $I_{rot}/I_{(rot+blau)}$  nach 5 Minuten (Zeitmessung)  
 $\Delta R(1)$  Anstieg der Rotintensität (%) nach 1 Minute  
 $\Delta R(5)$  Anstieg der Rotintensität (%) nach 5 Minuten  
 $\Delta B(1)$  Abnahme der Blauintensität (%) nach 1 Minute  
 $\Delta B(5)$  Abnahme der Blauintensität (%) nach 5 Minuten  
n.b. nicht beobachtet  
XX Kristalle

Tab. 7.5–2b: Herkunft der in Tab. 7.5–2a aufgeführten Proben  
(siehe Tab. 6-1a bis 6-1d)

Profil, Proben-Nr.	Gestein	Zahl
<b>Bedretto-Fensterstollen</b>		
<i>Tremola-Serie</i> R-345	Glimmerschiefer	1
<i>Prato-Serie</i> R-450 – R-798	Glimmerschiefer, -Gneis	3
<i>Rotondo-Granit</i> R-1200 – R-2760, R-3438 – R-5220	Granit	17
R-2887	Granitgneis	1
R-3098	Lamprophyr	1
<b>Gotthard-Straßentunnel</b>		
<i>Tremola-Serie</i> S-485, S-1785	Glimmerschiefer	2
S-1188	Pegmatit	1
<i>Sorescia-Gneis</i> S-3390	Biotit-Plagioklasgneis	1
<i>Prosa-Tremola-Granit</i> S-3549	Granit	1
<i>Fibbia-Gneis</i> S-3980, S-4359	Granitgneis	2
<i>Zentraler Aare-Granit</i> 120	Granitgneis	1
<b>Kluftquarz</b>		
B168b I, II	Rauchquarz	2
B168c I, II	nicht Rauchquarz	2
B251a	Rauchquarz	1
B251b, c	nicht Rauchquarz	2

Tab. 7.5-3: Numerische Analyse der digitalen Kathodenlumineszenzspektren: Auflösung in 10 Emissionsbanden (Gauß-Kurven), deren mittlere Energien bei 1,39 eV, 1,69 eV, 1,84 eV, 1,96 eV, 2,15 eV, 2,46 eV, 2,58 eV, 2,685 eV, 2,79 eV und 2,97 eV liegen (Fortführung folgende Seiten)

Probe	1,39eV (892 nm)					1,69eV (734 nm)				
	<i>a</i> eV	$\sigma$ eV	HWB	<i>I<sub>f</sub></i>	<i>I<sub>f</sub></i> %	<i>a</i> eV	$\sigma$ eV	HWB	<i>I<sub>f</sub></i>	<i>I<sub>f</sub></i> %
R-345	1,385	0,07	0,16	500	1,4	1,7	0,13	0,31	7700	21,5
	1,385	0,07	0,16	500	1,5	1,7	0,13	0,31	7600	22,7
	1,385	0,07	0,16	700	2,1	1,7	0,13	0,31	8000	24,5
R-1417	1,392	0,07	0,16	3600	10,1	1,675	0,11	0,26	9200	25,7
	1,385	0,07	0,16	7000	16,5	1,695	0,13	0,31	10000	23,6
	1,385	0,07	0,16	9400	19,8	1,695	0,13	0,31	11000	23,1
R-1900	1,392	0,07	0,16	1200	5,2	1,655	0,105	0,25	10200	44,5
	1,392	0,07	0,16	1950	7,2	1,665	0,105	0,25	8500	31,5
	1,392	0,07	0,16	2400	8,2	1,675	0,115	0,27	8900	30,3
R-2304/1	1,385	0,07	0,16	5000	6,4	1,695	0,13	0,31	21000	26,9
	1,385	0,07	0,16	8300	11,0	1,7	0,13	0,31	19000	25,2
	1,385	0,07	0,16	13100	17,1	1,7	0,13	0,31	18000	23,5
R-2304/2	1,387	0,07	0,16	1850	6,9	1,693	0,13	0,31	5600	20,9
	1,391	0,07	0,16	3230	10,4	1,705	0,13	0,31	6950	22,3
	1,391	0,07	0,16	4300	13,6	1,705	0,13	0,31	7500	23,7
R-3098	1,385	0,07	0,16	3700	14,4	1,7	0,13	0,31	2300	8,9
	1,385	0,07	0,16	7300	23,5	1,71	0,13	0,31	3500	11,3
	1,385	0,07	0,16	10300	28,8	1,71	0,13	0,31	4500	12,6
R-3659	1,387	0,07	0,16	1000	4,2	1,685	0,13	0,31	7000	29,2
	1,387	0,07	0,16	1300	4,4	1,7	0,13	0,31	8300	28,1
	1,387	0,07	0,16	2550	7,2	1,7	0,13	0,31	9700	27,3
R-4060/1	1,392	0,07	0,16	1700	4,5	1,675	0,115	0,27	12000	31,5
	1,392	0,07	0,16	2800	8,2	1,675	0,115	0,27	9900	29,0
	1,392	0,07	0,16	3700	11,0	1,675	0,115	0,27	8900	26,5
R-4060/2	1,387	0,07	0,16	850	3,6	1,685	0,12	0,28	6100	25,8
	1,387	0,07	0,16	1700	5,6	1,7	0,13	0,31	8300	27,3
	1,387	0,07	0,16	2300	6,4	1,7	0,13	0,31	9700	27,0
R-5100	1,392	0,07	0,16	400	3,1	1,655	0,105	0,25	2750	21,2
	1,392	0,07	0,16	550	3,2	1,675	0,12	0,28	3700	21,8
	1,34	0,08	0,19	1700	4,5	1,675	0,12	0,28	10700	28,2

Probe	1,84eV (674 nm)					1,96eV (633 nm)				
	<i>a</i> eV	$\sigma$ eV	HWB	<i>I<sub>f</sub></i>	<i>I<sub>f</sub></i> %	<i>a</i> eV	$\sigma$ eV	HWB	<i>I<sub>f</sub></i>	<i>I<sub>f</sub></i> %
R-345	1,845	0,095	0,22	1800	5,0	1,967	0,1	0,24	5300	14,8
	1,845	0,095	0,22	2500	7,5	1,967	0,1	0,24	5100	15,2
	1,845	0,095	0,22	2300	7,0	1,967	0,1	0,24	5400	16,5
R-1417	1,845	0,095	0,22	600	1,7	1,96	0,1	0,24	2150	6,0
	1,845	0,095	0,22	1850	4,4	1,967	0,1	0,24	3650	8,6
	1,845	0,095	0,22	3060	6,4	1,967	0,1	0,24	5000	10,5
R-1900	1,845	0,095	0,22	300	1,3	1,96	0,1	0,24	1500	6,6
	1,845	0,095	0,22	3200	11,9	1,985	0,1	0,24	3200	11,9
	1,845	0,095	0,22	3800	12,9	1,985	0,1	0,24	4000	13,6
R-2304/1	1,845	0,095	0,22	6500	8,3	1,967	0,1	0,24	11500	14,7
	1,845	0,095	0,22	6500	8,6	1,967	0,1	0,24	10500	13,9
	1,845	0,095	0,22	6000	7,8	1,967	0,1	0,24	9000	11,8
R-2304/2	1,845	0,095	0,22	600	2,2	1,955	0,1	0,24	2300	8,6
	1,845	0,095	0,22	2300	7,4	1,967	0,1	0,24	3650	11,7
	1,845	0,095	0,22	2500	7,9	1,967	0,1	0,24	4050	12,8

Probe	1,84eV (674 nm)					1,96eV (633 nm)				
	$a$	$\sigma$	HWB	$I_f$	$I_f$	$a$	$\sigma$	HWB	$I_f$	$I_f$
R-3098	1,845	0,095	0,22	920	3,6	1,967	0,1	0,24	1160	4,5
	1,845	0,095	0,22	1400	4,5	1,967	0,1	0,24	2400	7,7
	1,845	0,095	0,22	1950	5,5	1,967	0,1	0,24	3200	9,0
R-3659	1,845	0,095	0,22	100	0,4	1,955	0,1	0,24	1950	8,1
	1,845	0,095	0,22	1700	5,8	1,96	0,1	0,24	4000	13,6
	1,845	0,095	0,22	2800	7,9	1,96	0,1	0,24	4900	13,8
R-4060/1	1,845	0,095	0,22	4700	12,3	1,96	0,1	0,24	6100	16,0
	1,845	0,095	0,22	4300	12,6	1,975	0,1	0,24	4600	13,5
	1,845	0,095	0,22	4200	12,5	1,985	0,1	0,24	4400	13,1
R-4060/2	1,845	0,095	0,22	100	0,4	1,95	0,1	0,24	2000	8,5
	1,845	0,095	0,22	1600	5,3	1,96	0,1	0,24	3900	12,8
	1,845	0,095	0,22	2800	7,8	1,96	0,1	0,24	4900	13,6
R-5100	1,845	0,095	0,22	900	6,9	1,96	0,1	0,24	1000	7,7
	1,845	0,095	0,22	2500	14,7	1,97	0,1	0,24	2300	13,6
	1,845	0,095	0,22	3500	9,2	1,985	0,1	0,24	3900	10,3

Probe	2,15eV (577 nm)					2,46eV (504 nm)				
	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %
R-345	2,14	0,16	0,38	6000	16,8	2,47	0,12	0,28	3600	10,1
	2,14	0,16	0,38	6500	19,4	2,47	0,12	0,28	2800	8,4
	2,14	0,16	0,38	6500	19,9	2,47	0,12	0,28	2500	7,7
R-1417	2,18	0,16	0,38	4650	13,0	2,455	0,12	0,28	4550	12,7
	2,15	0,16	0,38	6450	15,2	2,47	0,12	0,28	3850	9,1
	2,15	0,16	0,38	7000	14,7	2,47	0,12	0,28	3500	7,4
R-1900	2,18	0,16	0,38	2300	10,0	2,455	0,12	0,28	2050	9,0
	2,165	0,16	0,38	3500	13,0	2,455	0,12	0,28	1700	6,3
	2,16	0,16	0,38	4200	14,3	2,455	0,12	0,28	1600	5,4
R-2304/1	2,15	0,16	0,38	13500	17,3	2,47	0,12	0,28	6000	7,7
	2,15	0,16	0,38	13500	17,9	2,47	0,12	0,28	5000	6,6
	2,145	0,16	0,38	12800	16,7	2,47	0,12	0,28	5000	6,5
R-2304/2	2,165	0,16	0,38	4500	16,8	2,46	0,12	0,28	3600	13,4
	2,145	0,16	0,38	5600	18,0	2,47	0,12	0,28	2800	9,0
	2,145	0,16	0,38	5500	17,4	2,47	0,12	0,28	2400	7,6
R-3098	2,178	0,16	0,38	3700	14,4	2,46	0,12	0,28	3700	14,4
	2,173	0,16	0,38	3900	12,6	2,46	0,12	0,28	3100	10,0
	2,165	0,16	0,38	4500	12,6	2,465	0,12	0,28	2800	7,8
R-3659	2,165	0,16	0,38	3600	15,0	2,46	0,12	0,28	2880	12,0
	2,14	0,16	0,38	5300	18,0	2,46	0,12	0,28	2590	8,8
	2,13	0,16	0,38	6700	18,8	2,46	0,12	0,28	2590	7,3
R-4060/1	2,135	0,16	0,35	6000	15,8	2,455	0,12	0,28	2050	5,4
	2,145	0,16	0,38	5100	14,9	2,455	0,12	0,28	1960	5,7
	2,16	0,16	0,38	4900	14,6	2,455	0,12	0,28	1960	5,8
R-4060/2	2,165	0,16	0,38	3600	15,2	2,46	0,12	0,28	3200	13,5
	2,14	0,16	0,38	5300	17,4	2,46	0,12	0,28	2630	8,7
	2,13	0,16	0,38	6700	18,6	2,46	0,12	0,28	2590	7,2
R-5100	2,18	0,16	0,38	2100	16,2	2,455	0,12	0,28	1750	13,5
	2,145	0,16	0,38	3200	18,9	2,455	0,12	0,28	1380	8,1
	2,165	0,135	0,32	7000	18,4	2,455	0,12	0,28	3100	8,2

Probe	2,58eV (481 nm)					2,685eV (462 nm)				
	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %
R-345	2,58	0,08	0,19	870	2,4	2,685	0,1	0,24	2480	6,9
	2,58	0,08	0,19	700	2,1	2,685	0,1	0,24	2000	6,0
	2,58	0,08	0,19	600	1,8	2,685	0,1	0,24	1900	5,8
R-1417	2,58	0,08	0,19	1250	3,5	2,685	0,1	0,24	2700	7,5
	2,58	0,08	0,19	850	2,0	2,685	0,1	0,24	2400	5,7
	2,58	0,08	0,19	750	1,6	2,685	0,1	0,24	2200	4,6
R-1900	2,58	0,08	0,19	500	2,2	2,685	0,1	0,24	1350	5,9
	2,58	0,08	0,19	500	1,9	2,685	0,1	0,24	1200	4,4
	2,58	0,08	0,19	500	1,7	2,685	0,1	0,24	1100	3,7
R-2304/1	2,58	0,08	0,19	1300	1,7	2,685	0,1	0,24	3700	4,7
	2,58	0,08	0,19	1100	1,5	2,685	0,1	0,24	3200	4,2
	2,58	0,08	0,19	1100	1,4	2,685	0,1	0,24	3200	4,2
R-2304/2	2,58	0,08	0,19	900	3,4	2,685	0,1	0,24	2100	7,8
	2,58	0,08	0,19	800	2,6	2,685	0,1	0,24	1700	5,5
	2,58	0,08	0,19	600	1,9	2,685	0,1	0,24	1400	4,4
R-3098	2,58	0,08	0,19	1000	3,9	2,685	0,1	0,24	2200	8,6
	2,58	0,08	0,19	880	2,8	2,685	0,1	0,24	1940	6,3
	2,58	0,08	0,19	790	2,2	2,685	0,1	0,24	1750	4,9
R-3659	2,58	0,08	0,19	720	3,0	2,685	0,1	0,24	1900	7,9
	2,58	0,08	0,19	630	2,1	2,685	0,1	0,24	1670	5,7
	2,58	0,08	0,19	630	1,8	2,685	0,1	0,24	1670	4,7
R-4060/1	2,58	0,08	0,19	615	1,6	2,685	0,1	0,24	1353	3,6
	2,58	0,08	0,19	615	1,8	2,685	0,1	0,24	1353	4,0
	2,58	0,08	0,19	615	1,8	2,685	0,1	0,24	1353	4,0
R-4060/2	2,58	0,08	0,19	780	3,3	2,685	0,1	0,24	2000	8,5
	2,58	0,08	0,19	690	2,3	2,685	0,1	0,24	1840	6,1
	2,58	0,08	0,19	690	1,9	2,685	0,1	0,24	1840	5,1
R-5100	2,58	0,08	0,19	500	3,9	2,685	0,1	0,24	1000	7,7
	2,58	0,08	0,19	410	2,4	2,685	0,1	0,24	820	4,8
	2,58	0,08	0,19	815	2,1	2,685	0,1	0,24	1950	5,1



Probe	2,79eV (444 nm)					2,97eV (417 nm)				
	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %	$a$ eV	$\sigma$ eV	HWB	$I_f$	$I_f$ %
R-345	2,79	0,11	0,26	1950	5,4	2,975	0,17	0,40	5600	15,6
	2,79	0,11	0,26	1500	4,5	2,975	0,17	0,40	4300	12,8
	2,79	0,11	0,26	1250	3,8	2,975	0,16	0,38	3500	10,7
R-1417	2,79	0,11	0,26	2200	6,1	2,968	0,16	0,38	4900	13,7
	2,79	0,11	0,26	1900	4,5	2,965	0,16	0,38	4500	10,6
	2,79	0,11	0,26	1650	3,5	2,965	0,16	0,38	4000	8,4
R-1900	2,79	0,11	0,26	1000	4,4	2,968	0,16	0,38	2500	10,9
	2,79	0,11	0,26	950	3,5	2,968	0,16	0,38	2300	8,5
	2,79	0,11	0,26	800	2,7	2,968	0,16	0,38	2100	7,1
R-2304/1	2,79	0,11	0,26	2800	3,6	2,965	0,16	0,38	6700	8,6
	2,79	0,11	0,26	2300	3,1	2,965	0,16	0,38	6000	8,0
	2,79	0,11	0,26	2300	3,0	2,965	0,16	0,38	6000	7,8
R-2304/2	2,79	0,11	0,26	1600	6,0	2,97	0,16	0,38	3800	14,2
	2,79	0,11	0,26	1300	4,2	2,97	0,16	0,38	2850	9,1
	2,79	0,11	0,26	1000	3,2	2,97	0,16	0,38	2350	7,4
R-3098	2,79	0,11	0,26	2150	8,4	2,98	0,17	0,40	4900	19,0
	2,79	0,11	0,26	1890	6,1	2,98	0,17	0,40	4700	15,2
	2,79	0,11	0,26	1700	4,8	2,98	0,17	0,40	4230	11,8
R-3659	2,79	0,11	0,26	1400	5,8	2,97	0,16	0,38	3400	14,2
	2,79	0,11	0,26	1230	4,2	2,97	0,16	0,38	2800	9,5
	2,79	0,11	0,26	1230	3,5	2,97	0,16	0,38	2800	7,9
R-4060/1	2,79	0,11	0,26	980	2,6	2,968	0,16	0,38	2580	6,8
	2,79	0,11	0,26	980	2,9	2,968	0,16	0,38	2580	7,5
	2,79	0,11	0,26	980	2,9	2,968	0,16	0,38	2580	7,7
R-4060/2	2,79	0,11	0,26	1400	5,9	2,97	0,16	0,38	3600	15,2
	2,79	0,11	0,26	1350	4,4	2,97	0,16	0,38	3080	10,1
	2,79	0,11	0,26	1350	3,8	2,97	0,16	0,38	3080	8,6
R-5100	2,79	0,11	0,26	750	5,8	2,968	0,16	0,38	1800	13,9
	2,79	0,11	0,26	615	3,6	2,968	0,16	0,38	1480	8,7
	2,79	0,11	0,26	1550	4,1	2,968	0,16	0,38	3750	9,9

$a$ : = Lage des Kurvenmaximums

$\sigma$  = Distanz von  $a$  zum Kurven-Wendepunkt

HWB = Halbwertsbreite

$I_f$  = Kurvenfläche

$I_f$  % = prozentualer Anteil an der Gesamtfläche aller 10 Kurven

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			in spins/g
R-345	100	0,589	0,021	4,042E+16	1,433E+15	0,106	0,005	0,000	0,000	0,149	0,000	0,000	0,000
	250	0,744	0,017	5,100E+16	1,138E+15	0,145	0,003	0,028	0,003	0,280	0,000	0,000	0,000
	500	1,058	0,018	7,254E+16	1,261E+15	0,234	0,013	0,027	0,003	0,450	0,000	0,000	0,000
	1000	1,614	0,022	1,107E+17	1,504E+15	0,403	0,010	0,000	0,000	0,653	0,000	0,000	0,000
	5000	3,732	0,061	2,560E+17	4,199E+15	0,428	0,023	0,000	0,000	0,193	0,000	0,000	0,000
	10000	4,519	0,065	3,099E+17	4,458E+15	0,241	0,015	0,000	0,000	0,086	0,000	0,000	0,000
	100000	5,263	0,072	3,610E+17	4,927E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	4,708	0,059	3,230E+17	4,035E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-450	100	0,422	0,007	2,895E+16	4,715E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,517	0,005	3,546E+16	3,733E+14	0,024	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	500	0,865	0,016	5,932E+16	1,110E+15	0,055	0,006	0,000	0,000	0,183	0,000	0,000	0,000
	1000	1,160	0,027	7,954E+16	1,882E+15	0,107	0,005	0,034	0,009	0,373	0,000	0,000	0,000
	5000	3,838	0,052	2,633E+17	3,544E+15	0,127	0,011	0,000	0,000	0,268	0,000	0,000	0,000
	10000	4,395	0,122	3,015E+17	8,354E+15	0,078	0,003	0,000	0,000	0,149	0,000	0,000	0,000
	100000	5,546	0,077	3,804E+17	5,307E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	5,661	0,120	3,883E+17	8,262E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,329	0,110	7,047E+14
R-548	100	0,376	0,014	2,580E+16	9,929E+14	0,000	0,000	0,022	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,463	0,013	3,177E+16	8,867E+14	0,000	0,000	0,045	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000
	500	0,532	0,006	3,651E+16	4,297E+14	0,000	0,000	0,053	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000	0,697	0,007	4,782E+16	4,765E+14	0,000	0,000	0,040	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
	5000	1,933	0,095	1,326E+17	6,543E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	10000	2,586	0,096	1,774E+17	6,562E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	3,547	0,050	2,433E+17	3,418E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	3,493	0,036	2,396E+17	2,495E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-599	100	0,177	0,004	1,214E+16	2,623E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,349	0,007	2,393E+16	4,516E+14	0,043	0,002	0,000	0,000	0,162	0,000	0,000	0,000
	500	0,730	0,019	5,009E+16	1,300E+15	0,067	0,004	0,000	0,000	0,189	0,000	0,000	0,000
	1000	1,179	0,014	8,084E+16	9,437E+14	0,102	0,004	0,000	0,000	0,338	0,000	0,000	0,000
	5000	3,416	0,052	2,343E+17	3,553E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	10000	4,350	0,060	2,984E+17	4,111E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	5,248	0,087	3,600E+17	5,957E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	5,195	0,122	3,564E+17	8,373E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-700	100	0,168	0,006	1,153E+16	4,114E+14	0,000	0,000	0,023	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,308	0,001	2,116E+16	9,487E+13	0,000	0,000	0,048	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
	500	0,626	0,008	4,292E+16	5,503E+14	0,036	0,002	0,060	0,004	0,126	0,000	0,000	0,000
	1000	0,962	0,022	6,600E+16	1,524E+15	0,044	0,001	0,050	0,003	0,269	0,000	0,000	0,000
	5000	3,200	0,085	2,195E+17	5,853E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,508	0,000	0,000	0,000
	10000	2,329	0,051	1,598E+17	3,514E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,514	0,000	0,000	0,000
	100000	0,570	0,016	3,911E+16	1,105E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,494	0,000	0,000	0,000
	1000000	1,357	0,036	9,307E+16	2,485E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-798	100	0,281	0,013	1,928E+16	9,060E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,503	0,021	3,449E+16	1,437E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,251	0,000	0,000	0,000
	500	0,811	0,034	5,560E+16	2,321E+15	0,046	0,007	0,000	0,000	0,595	0,000	0,000	0,000
	1000	1,185	0,043	8,126E+16	2,916E+15	0,062	0,004	0,000	0,000	0,469	0,000	0,000	0,000
	5000	3,615	0,130	2,480E+17	8,916E+15	0,080	0,005	0,000	0,000	0,234	0,000	0,000	0,000
	10000	4,522	0,138	3,101E+17	9,464E+15	0,024	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	5,042	0,136	3,459E+17	9,320E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	1,076	0,030	7,383E+16	2,078E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,234	0,061	3,911E+14
R-1200	100	0,240	0,002	1,647E+16	1,219E+14	0,018	0,000	0,022	0,003	0,385	0,000	0,000	0,000
	250	0,495	0,011	3,398E+16	7,381E+14	0,040	0,001	0,014	0,001	0,821	0,000	0,000	0,000
	500	0,909	0,009	6,235E+16	6,363E+14	0,105	0,003	0,036	0,007	1,419	0,000	0,000	0,000
	1000	1,404	0,033	9,628E+16	2,251E+15	0,152	0,004	0,000	0,000	1,614	0,000	0,000	0,000
	5000	5,399	0,118	3,704E+17	8,069E+15	0,153	0,015	0,000	0,000	0,599	0,000	0,000	0,000
	10000	6,976	0,009	4,785E+17	6,055E+14	0,046	0,004	0,000	0,000	0,221	0,000	0,000	0,000
	100000	7,819	0,205	5,363E+17	1,407E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000	0,000
	1000000	8,044	0,185	5,517E+17	1,267E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-1417	100	0,206	0,006	1,410E+16	4,121E+14	0,018	0,001	0,017	0,002	0,333	0,000	0,000	0,000
	250	0,453	0,010	3,104E+16	6,991E+14	0,045	0,002	0,022	0,002	0,869	0,000	0,000	0,000
	500	0,718	0,013	4,927E+16	8,747E+14	0,070	0,002	0,016	0,001	1,548	0,000	0,000	0,000
	1000	1,418	0,025	9,730E+16	1,703E+15	0,159	0,005	0,000	0,000	1,775	0,000	0,000	0,000
	5000	4,561	0,027	3,128E+17	1,833E+15	0,221	0,012	0,000	0,000	0,216	0,000	0,000	0,000
	10000	7,254	0,046	4,976E+17	3,184E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,309	0,000	0,000	0,000
	100000	8,204	0,282	5,627E+17	1,936E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,120	0,000	0,000
	1000000	8,541	0,334	5,858E+17	2,290E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,488	0,068	4,378E+14

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-1725	100	0,265	0,002	1,818E+16	1,103E+14	0,038	0,001	0,000	0,000	0,716	0,000	0,000	0,000
	250	0,537	0,020	3,685E+16	1,364E+15	0,081	0,001	0,000	0,000	1,663	0,000	0,000	0,000
	500	1,045	0,047	7,171E+16	3,208E+15	0,171	0,004	0,000	0,000	2,571	0,000	0,000	0,000
	1000	1,824	0,024	1,251E+17	1,659E+15	0,316	0,008	0,000	0,000	2,504	0,000	0,000	0,000
	5000	6,429	0,197	4,410E+17	1,348E+16	0,372	0,008	0,000	0,000	0,521	0,000	0,000	0,000
	10000	14,322	0,311	9,824E+17	2,132E+16	0,199	0,007	0,000	0,000	0,335	0,000	0,000	0,000
	100000	14,155	0,276	9,709E+17	1,893E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,173	0,000	0,000
	1000000	13,519	0,307	9,273E+17	2,103E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-1900	100	0,181	0,004	1,240E+16	2,860E+14	0,008	0,002	0,011	0,001	0,221	0,000	0,000	0,000
	250	0,413	0,008	2,832E+16	5,647E+14	0,041	0,003	0,021	0,003	0,566	0,000	0,000	0,000
	500	0,752	0,012	5,160E+16	8,422E+14	0,086	0,007	0,010	0,001	1,042	0,000	0,000	0,000
	1000	1,381	0,023	9,470E+16	1,568E+15	0,154	0,006	0,000	0,000	1,395	0,000	0,000	0,000
	5000	4,128	0,334	2,832E+17	2,293E+16	0,150	0,016	0,000	0,000	0,573	0,000	0,000	0,000
	10000	6,378	0,138	4,375E+17	9,454E+15	0,057	0,011	0,000	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000
	100000	7,442	0,026	5,105E+17	1,804E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,106	0,000	0,000
	1000000	5,237	0,145	3,592E+17	9,923E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,388	0,103	6,608E+14
R-2074	100	0,290	0,010	1,988E+16	6,949E+14	0,040	0,003	0,022	0,002	0,509	0,000	0,000	0,000
	250	0,543	0,016	3,725E+16	1,104E+15	0,104	0,003	0,027	0,003	1,318	0,000	0,000	0,000
	500	1,072	0,021	7,351E+16	1,410E+15	0,197	0,007	0,000	0,000	1,981	0,000	0,000	0,000
	1000	1,862	0,076	1,277E+17	5,205E+15	0,318	0,006	0,000	0,000	2,028	0,000	0,000	0,000
	5000	8,251	0,260	5,660E+17	1,782E+16	0,439	0,029	0,000	0,000	0,504	0,000	0,000	0,000
	10000	13,445	0,401	9,222E+17	2,753E+16	0,169	0,015	0,000	0,000	0,287	0,000	0,000	0,000
	100000	15,491	0,432	1,063E+18	2,964E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,148	0,000	0,000
	1000000	10,571	0,771	7,251E+17	5,290E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,633	0,000	0,000
R-2304	100	0,205	0,007	1,409E+16	4,872E+14	0,034	0,002	0,009	0,001	0,345	0,000	0,000	0,000
	250	0,474	0,032	3,248E+16	2,206E+15	0,071	0,002	0,000	0,000	1,007	0,000	0,000	0,000
	500	0,911	0,018	6,246E+16	1,265E+15	0,132	0,002	0,000	0,000	1,246	0,000	0,000	0,000
	1000	1,536	0,014	1,054E+17	9,465E+14	0,219	0,004	0,000	0,000	1,972	0,000	0,000	0,000
	5000	6,904	0,328	4,736E+17	2,250E+16	0,396	0,015	0,000	0,000	0,622	0,000	0,000	0,000
	10000	9,541	0,460	6,545E+17	3,153E+16	0,080	0,016	0,000	0,000	0,324	0,000	0,000	0,000
	100000	13,611	0,153	9,336E+17	1,049E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,173	0,000	0,000
	1000000	11,313	0,413	7,760E+17	2,835E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-2574	100	0,184	0,008	1,263E+16	5,654E+14	0,035	0,003	0,000	0,000	0,480	0,000	0,000	0,000
	250	0,466	0,029	3,195E+16	1,996E+15	0,086	0,005	0,011	0,004	1,092	0,000	0,000	0,000
	500	0,835	0,026	5,726E+16	1,785E+15	0,146	0,003	0,000	0,000	1,773	0,000	0,000	0,000
	1000	1,427	0,033	9,788E+16	2,249E+15	0,233	0,010	0,000	0,000	1,900	0,000	0,000	0,000
	5000	3,185	0,151	2,185E+17	1,039E+16	0,173	0,003	0,000	0,000	0,276	0,000	0,000	0,000
	10000	8,593	0,411	5,894E+17	2,817E+16	0,036	0,011	0,000	0,000	0,240	0,000	0,000	0,000
	100000	8,913	0,215	6,114E+17	1,476E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,121	0,000	0,000
	1000000	6,936	0,396	4,757E+17	2,715E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,557	0,043	2,798E+14
R-2760	100	0,186	0,003	1,277E+16	2,247E+14	0,026	0,002	0,002	0,002	0,144	0,000	0,000	0,000
	250	0,336	0,007	2,302E+16	4,518E+14	0,050	0,001	0,029	0,000	0,289	0,000	0,000	0,000
	500	0,661	0,025	4,537E+16	1,693E+15	0,103	0,002	0,039	0,002	0,507	0,000	0,000	0,000
	1000	1,235	0,032	8,471E+16	2,213E+15	0,169	0,007	0,030	0,004	0,925	0,000	0,000	0,000
	5000	3,795	0,221	2,603E+17	1,516E+16	0,234	0,010	0,000	0,000	0,409	0,000	0,000	0,000
	10000	5,117	0,019	3,510E+17	1,273E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,177	0,000	0,000	0,000
	100000	6,165	0,051	4,229E+17	3,486E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000
	1000000	5,673	0,070	3,891E+17	4,807E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,351	0,072	4,664E+14
R-2887	100	0,216	0,006	1,481E+16	4,289E+14	0,013	0,001	0,020	0,002	0,086	0,000	0,000	0,000
	250	0,438	0,011	3,004E+16	7,293E+14	0,038	0,001	0,027	0,002	0,243	0,000	0,000	0,000
	500	0,779	0,029	5,342E+16	2,020E+15	0,057	0,002	0,027	0,003	0,390	0,000	0,000	0,000
	1000	1,198	0,037	8,216E+16	2,536E+15	0,087	0,004	0,000	0,000	0,409	0,000	0,000	0,000
	5000	3,146	0,041	2,158E+17	2,784E+15	0,069	0,004	0,000	0,000	0,129	0,000	0,000	0,000
	10000	3,577	0,057	2,454E+17	3,938E+15	0,022	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	4,020	0,131	2,757E+17	8,963E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,106	0,000	0,000
	1000000	4,320	0,136	2,963E+17	9,324E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,317	0,085	5,487E+14
R-3098	100	0,177	0,004	1,214E+16	2,941E+14	0,014	0,002	0,016	0,001	0,172	0,000	0,000	0,000
	250	0,413	0,006	2,831E+16	3,968E+14	0,051	0,004	0,032	0,004	0,349	0,000	0,000	0,000
	500	0,711	0,011	4,875E+16	7,852E+14	0,076	0,005	0,031	0,005	0,620	0,000	0,000	0,000
	1000	1,152	0,021	7,899E+16	1,453E+15	0,119	0,008	0,021	0,001	0,770	0,000	0,000	0,000
	5000	3,401	0,058	2,333E+17	4,006E+15	0,147	0,008	0,000	0,000	0,339	0,000	0,000	0,000
	10000	4,785	0,034	3,282E+17	2,311E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,105	0,000	0,000	0,000
	100000	5,512	0,226	3,781E+17	1,551E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	4,798	0,150	3,291E+17	1,027E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,370	0,077	4,964E+14

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	$\text{E}'_1$	$\text{E}'_1$
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-3438	100	0,129	0,005	8,868E+15	3,102E+14	0,022	0,002	0,010	0,005	0,104	0,000	0,000	0,000
	250	0,228	0,008	1,566E+16	5,322E+14	0,041	0,002	0,010	0,006	0,191	0,000	0,000	0,000
	500	0,464	0,016	3,184E+16	1,098E+15	0,063	0,004	0,015	0,002	0,358	0,000	0,000	0,000
	1000	1,008	0,048	6,914E+16	3,317E+15	0,099	0,002	0,018	0,000	0,438	0,000	0,000	0,000
	5000	3,453	0,040	2,368E+17	2,742E+15	0,058	0,005	0,000	0,000	0,108	0,000	0,000	0,000
	10000	3,526	0,143	2,419E+17	9,793E+15	0,020	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	4,559	0,133	3,127E+17	9,151E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	4,786	0,178	3,283E+17	1,221E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,315	0,089	5,714E+14
R-3659	100	0,197	0,010	1,352E+16	7,003E+14	0,021	0,003	0,000	0,000	0,162	0,000	0,000	0,000
	250	0,376	0,013	2,582E+16	8,769E+14	0,038	0,002	0,010	0,006	0,403	0,000	0,000	0,000
	500	0,713	0,020	4,889E+16	1,382E+15	0,062	0,004	0,012	0,006	0,494	0,000	0,000	0,000
	1000	1,316	0,047	9,024E+16	3,192E+15	0,112	0,005	0,000	0,000	0,937	0,000	0,000	0,000
	5000	5,035	0,041	3,454E+17	2,842E+15	0,174	0,002	0,000	0,000	0,404	0,000	0,000	0,000
	10000	6,954	0,093	4,770E+17	6,387E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,168	0,000	0,000	0,000
	100000	8,115	0,268	5,566E+17	1,838E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,075	0,000	0,000
	1000000	8,157	0,254	5,595E+17	1,743E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-3800	100	0,188	0,002	1,288E+16	1,128E+14	0,024	0,001	0,022	0,002	0,097	0,000	0,000	0,000
	250	0,398	0,008	2,733E+16	5,342E+14	0,032	0,001	0,025	0,005	0,245	0,000	0,000	0,000
	500	0,724	0,023	4,968E+16	1,571E+15	0,062	0,002	0,035	0,007	0,459	0,000	0,000	0,000
	1000	1,205	0,022	8,263E+16	1,500E+15	0,087	0,010	0,000	0,000	0,512	0,000	0,000	0,000
	5000	2,706	0,063	1,856E+17	4,289E+15	0,065	0,000	0,000	0,000	0,189	0,000	0,000	0,000
	10000	3,418	0,067	2,344E+17	4,605E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,000	0,000	0,000
	100000	4,016	0,050	2,755E+17	3,435E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000
	1000000	3,965	0,100	2,720E+17	6,871E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-4060	100	0,204	0,020	1,400E+16	1,343E+15	0,010	0,001	0,012	0,002	0,201	0,000	0,000	0,000
	250	0,405	0,018	2,777E+16	1,259E+15	0,034	0,001	0,016	0,000	0,483	0,000	0,000	0,000
	500	0,672	0,023	4,609E+16	1,591E+15	0,072	0,001	0,000	0,000	0,783	0,000	0,000	0,000
	1000	1,224	0,034	8,397E+16	2,324E+15	0,125	0,005	0,000	0,000	0,940	0,000	0,000	0,000
	5000	4,086	0,118	2,803E+17	8,079E+15	0,119	0,011	0,000	0,000	0,392	0,000	0,000	0,000
	10000	5,684	0,254	3,899E+17	1,741E+16	0,040	0,008	0,000	0,000	0,148	0,000	0,000	0,000
	100000	6,511	0,244	4,466E+17	1,670E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000
	1000000	6,658	0,157	4,567E+17	1,077E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,431	0,042	2,691E+14

Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-4379	100	0,243	0,008	1,664E+16	5,162E+14	0,012	0,003	0,000	0,000	0,064	0,000	0,000	0,000
	250	0,472	0,002	3,235E+16	1,515E+14	0,029	0,003	0,000	0,000	0,217	0,000	0,000	0,000
	500	0,763	0,025	5,236E+16	1,744E+15	0,034	0,002	0,000	0,000	0,527	0,000	0,000	0,000
	1000	1,201	0,030	8,236E+16	2,085E+15	0,057	0,006	0,000	0,000	0,613	0,000	0,000	0,000
	5000	3,661	0,061	2,511E+17	4,216E+15	0,056	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000
	10000	4,219	0,079	2,894E+17	5,396E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,081	0,000	0,000	0,000
	100000	4,803	0,059	3,295E+17	4,052E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,096	0,000	0,000
	1000000	5,011	0,122	3,437E+17	8,370E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,349	0,096	6,187E+14
R-4478	100	0,204	0,008	1,402E+16	5,506E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,153	0,000	0,000	0,000
	250	0,306	0,017	2,096E+16	1,146E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,397	0,000	0,000	0,000
	500	0,722	0,025	4,954E+16	1,692E+15	0,046	0,001	0,000	0,000	0,636	0,000	0,000	0,000
	1000	1,124	0,029	7,707E+16	2,005E+15	0,071	0,003	0,000	0,000	0,760	0,000	0,000	0,000
	5000	3,772	0,144	2,587E+17	9,897E+15	0,088	0,005	0,000	0,000	0,289	0,000	0,000	0,000
	10000	4,562	0,092	3,129E+17	6,330E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,146	0,000	0,000	0,000
	100000	5,526	0,156	3,790E+17	1,073E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000
	1000000	6,115	0,089	4,194E+17	6,091E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,406	0,087	5,628E+14
R-4698	100	0,176	0,014	1,208E+16	9,303E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,085	0,000	0,000	0,000
	250	0,381	0,011	2,612E+16	7,823E+14	0,023	0,003	0,009	0,005	0,248	0,000	0,000	0,000
	500	0,779	0,020	5,341E+16	1,368E+15	0,047	0,004	0,000	0,000	0,324	0,000	0,000	0,000
	1000	1,331	0,022	9,126E+16	1,525E+15	0,061	0,003	0,000	0,000	0,696	0,000	0,000	0,000
	5000	4,066	0,011	2,789E+17	7,854E+14	0,073	0,007	0,000	0,000	0,302	0,000	0,000	0,000
	10000	6,219	0,079	4,266E+17	5,451E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,126	0,000	0,000	0,000
	100000	7,400	0,180	5,076E+17	1,238E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,064	0,000	0,000
	1000000	7,507	0,157	5,149E+17	1,077E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R-4800	100	0,258	0,001	1,769E+16	7,428E+13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,163	0,000	0,000	0,000
	250	0,521	0,014	3,571E+16	9,677E+14	0,039	0,003	0,000	0,000	0,385	0,000	0,000	0,000
	500	0,865	0,008	5,936E+16	5,573E+14	0,067	0,004	0,000	0,000	0,532	0,000	0,000	0,000
	1000	1,332	0,042	9,136E+16	2,874E+15	0,115	0,006	0,000	0,000	0,631	0,000	0,000	0,000
	5000	4,548	0,172	3,119E+17	1,180E+16	0,109	0,005	0,000	0,000	0,245	0,000	0,000	0,000
	10000	5,909	0,094	4,053E+17	6,415E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,243	0,000	0,000	0,000
	100000	6,259	0,095	4,293E+17	6,531E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	6,576	0,227	4,511E+17	1,554E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,438	0,074	4,767E+14

Tabelle 7.6-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
R-4878	100	0,178	0,004	1,218E+16	2,713E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,123	0,000	0,000	0,000
	250	0,322	0,007	2,211E+16	4,844E+14	0,020	0,003	0,017	0,001	0,339	0,000	0,000	0,000
	500	0,537	0,020	3,686E+16	1,351E+15	0,042	0,001	0,012	0,006	0,557	0,000	0,000	0,000
	1000	0,967	0,012	6,633E+16	7,923E+14	0,068	0,003	0,000	0,000	0,751	0,000	0,000	0,000
	5000	2,988	0,036	2,049E+17	2,478E+15	0,052	0,001	0,000	0,000	0,242	0,000	0,000	0,000
	10000	2,628	0,078	1,802E+17	5,359E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,090	0,000	0,000	0,000
	100000	3,937	0,132	2,700E+17	9,062E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	4,860	0,098	3,333E+17	6,696E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,305	0,075	4,854E+14
R-5100	100	0,175	0,007	1,198E+16	4,843E+14	0,012	0,004	0,000	0,000	0,197	0,000	0,000	0,000
	250	0,318	0,014	2,182E+16	9,861E+14	0,023	0,001	0,000	0,000	0,376	0,000	0,000	0,000
	500	0,539	0,011	3,695E+16	7,732E+14	0,041	0,003	0,000	0,000	0,673	0,000	0,000	0,000
	1000	1,151	0,011	7,895E+16	7,534E+14	0,084	0,002	0,000	0,000	0,842	0,000	0,000	0,000
	5000	4,131	0,048	2,833E+17	3,272E+15	0,094	0,007	0,000	0,000	0,298	0,000	0,000	0,000
	10000	5,798	0,228	3,977E+17	1,563E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,148	0,000	0,000	0,000
	100000	6,778	0,050	4,649E+17	3,416E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,093	0,000	0,000
	1000000	7,170	0,136	4,918E+17	9,324E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,364	0,078	5,019E+14
R-5220	100	0,180	0,005	1,235E+16	3,402E+14	0,023	0,002	0,014	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
	250	0,419	0,029	2,876E+16	1,961E+15	0,022	0,002	0,016	0,002	0,239	0,000	0,000	0,000
	500	0,667	0,030	4,574E+16	2,063E+15	0,049	0,001	0,014	0,002	0,365	0,000	0,000	0,000
	1000	1,079	0,019	7,399E+16	1,321E+15	0,063	0,002	0,009	0,000	0,415	0,000	0,000	0,000
	5000	3,007	0,044	2,063E+17	3,008E+15	0,044	0,000	0,000	0,000	0,149	0,000	0,000	0,000
	10000	2,853	0,126	1,957E+17	8,612E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	3,371	0,136	2,312E+17	9,299E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	3,234	0,183	2,218E+17	1,254E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,253	0,000	0,000
Menz	100	0,212	0,005	1,455E+16	3,627E+14	0,013	0,001	0,027	0,004	0,000	0,452	0,063	4,056E+14
	250	0,752	0,021	5,156E+16	1,420E+15	0,063	0,005	0,089	0,011	0,000	0,493	0,128	8,255E+14
	500	1,434	0,020	9,833E+16	1,358E+15	0,125	0,002	0,225	0,004	0,000	0,466	0,148	9,530E+14
	1000	2,648	0,108	1,817E+17	7,401E+15	0,252	0,011	0,385	0,034	0,231	0,413	0,167	1,077E+15
	5000	9,574	1,702	6,567E+17	1,167E+17	1,096	0,000	0,353	0,012	0,909	0,345	0,249	1,600E+15
	10000	8,448	0,243	5,795E+17	1,665E+16	1,281	0,034	0,165	0,015	0,728	0,364	0,258	1,663E+15
	100000	51,570	1,296	3,537E+18	8,887E+16	0,354	0,000	0,000	0,000	0,000	2,015	0,460	2,958E+15
	1000000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Tabelle 7.6.-1: Intensitäten der zuvor ausgeheizten  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$ , OHC- sowie E-Zentren nach Bestrahlung mit verschiedenen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Dosen

Probe	Dosis [Gy]	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{AlO}_4]^{0-}$	$\Delta [\text{AlO}_4]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	$[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$\Delta [\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^{0-}$	$[\text{GeO}_4/\text{Li}^{+}]^{0-}$	OHC	$E'_1$	$E'_1$
		relative Intensität		spins/g	spins/g	relative Intensität		relative Intensität		relative Intensität			
Fuu Gestein	100	0,154	0,004	1,058E+16	2,686E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,127	0,000	0,000	0,000
	250	0,269	0,005	1,845E+16	3,406E+14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,193	0,000	0,000	0,000
	500	0,495	0,017	3,392E+16	1,199E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,304	0,000	0,000	0,000
	1000	0,754	0,019	5,170E+16	1,281E+15	0,028	0,003	0,000	0,000	0,337	0,000	0,000	0,000
	5000	1,546	0,046	1,060E+17	3,169E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,164	0,000	0,000	0,000
	10000	1,394	0,027	9,564E+16	1,833E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	2,258	0,087	1,549E+17	5,943E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,065	0,055	3,562E+14
	1000000	2,256	0,049	1,548E+17	3,339E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,212	0,055	3,558E+14
Fu	1000	0,300	0,019	2,055E+16	1,303E+15	0,025	0,000	0,000	0,000	0,442	0,000	0,000	0,000
Fu_Ra	1000	0,345	0,011	2,368E+16	7,290E+14	0,018	0,000	0,000	0,000	0,367	0,000	0,000	0,000
Qz-1440	1000	0,447	0,018	3,069E+16	1,251E+15	0,038	0,000	0,000	0,000	0,464	0,000	0,000	0,000
GNS-1928	100	0,111	0,005	7,596E+15	3,608E+14	0,016	0,002	0,013	0,001	0,293	0,000	0,000	0,000
	250	0,231	0,004	1,586E+16	3,071E+14	0,030	0,000	0,018	0,003	0,585	0,000	0,000	0,000
	500	0,474	0,018	3,254E+16	1,255E+15	0,059	0,005	0,023	0,002	0,872	0,000	0,000	0,000
	1000	0,883	0,025	6,055E+16	1,746E+15	0,096	0,004	0,000	0,000	1,041	0,000	0,000	0,000
	5000	3,438	0,107	2,358E+17	7,354E+15	0,129	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	10000	5,917	0,085	4,059E+17	5,827E+15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	100000	8,603	0,240	5,901E+17	1,646E+16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1000000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 7.7-1: Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) der Quarzproben (Fortführung für alle Proben auf folgenden Seiten)

Probe	Al		Ti		U		Th		K		Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
R-345	59,8	1,1	113,1	3,9	340	10	40	6	4,50	0,23	79,0	0,7	16,90	0,51	< 4,2	nb	20,0	0,3
R-450	78,4	2,1	51,6	2,8	410	20	130	13	12,50	0,38	27,9	0,8	18,60	0,56	< 3,4	nb	< 14,1	nb
R-548	91,1	3,5	13,9	2,8	155	4	130	11	35,60	1,42	15,6	0,2	14,10	0,42	3,4	0,9	< 12,1	nb
R-599(600)	263,5	4,0	55,4	3,2	140	7	240	17	3,35	0,17	159,0	1,0	16,70	0,50	< 6,4	nb	< 22,1	nb
R-700	43,3	0,9	100,9	4,4	140	6	114	5	2,74	0,14	5,4	0,2	10,50	0,32	< 4,2	nb	14,7	4,2
R-798	96,5	1,8	15,0	2	370	37	720	72	11,50	0,81	18,0	1,8	7,11	0,28	7,4	0,5	29,0	5,0
R-960	112,0	2,7	73,7	9,6	uN	uN	20	6	< 695	nb	34,5	0,8	149,70	10,00	197,1	11,1	< 50,2	nb
R-1200	56,2	1,6	6,9	2,5	408	9	490	34	35,00	1,05	25,5	0,4	5,12	0,15	6,0	1,7	< 32,3	nb
R-1200a	63,8	2,0	6,8	1,7	850	10	420	29	33,30	1,00	35,2	0,4	8,80	0,26	7,8	1,7	< 11,1	nb
R-1417	22,4	0,6	10,4	3,2	257	8	83	6	10,40	0,42	14,5	0,2	2,70	0,08	3,4	1,3	< 12	nb
R-1417	31,8	1,4	< 7,4	nb	205	8,2	200	14	11,50	0,35	17,2	0,2	2,96	0,09	4,1	0,8	< 15,6	nb
R-1725	42,6	3,2	11,7	2,5	299	5	590	30	11,41	0,34	14,8	0,2	3,21	0,10	< 2,1	nb	< 11,2	nb
R-1900	43,3	1,3	10,7	2,8	260	20	82	8	15,00	1,05	17,5	0,2	5,14	0,21	6,1	1,1	< 30,2	nb
R-2074	40,5	0,8	10,0	3	230	10	130	9	15,20	0,46	21,6	0,2	2,88	0,09	1,9	0,5	< 47	nb
R-2304	37,5	1,1	17,0	4	3130	125,2	530	27	15,80	0,63	20,0	2,0	3,48	0,10	5,0	1,0	< 12	nb
R-2574	122,6	8,8	24,2	6,3	190	20	102	7	25,40	0,76	26,7	0,3	5,91	0,18	9,7	1,1	< 24,2	nb
R-2760	58,9	1,3	18,0	2,9	470	10	330	33	27,90	0,84	34,6	0,4	6,29	0,19	6,8	1,1	< 14,7	nb
R-2887	81,4	3,1	9,7	2,6	604	9	73	5	25,50	0,77	14,9	0,2	5,83	0,17	4,0	0,7	< 24,8	nb
R-3098	28,2	1,4	16,8	2,7	207	6,2	130	9	10,30	0,41	8,4	0,2	2,77	0,08	3,5	1,0	< 19	nb
R-3438	26,0	1,0	16,4	2,8	113	7	38	6	14,50	0,44	15,4	0,2	5,11	0,15	6,6	1,4	< 24,4	nb
R-3659	59,2	1,1	12,2	2,4	480	30	120	14	21,30	0,85	19,0	0,3	12,60	0,38	12,2	0,9	< 13,9	nb
R-3800	22,5	5,2	< 18	nb	114	5,7	72	5	12,70	0,38	18,2	0,2	3,35	0,10	1,1	0,3	< 31	nb
R-4060	28,6	0,5	5,9	1,4	154	4	206	8	9,22	0,46	12,6	0,2	2,82	0,08	5,3	1,9	< 10,2	nb
R-4060a	33,6	0,9	9,9	2,2	200	20	345	17	4,90	0,34	17,0	0,0	2,67	0,08	4,6	1,1	< 11,9	nb
R-4060b	16,0	0,5	5,5	1,4	520	15,6	140	10	11,20	0,56	6,7	0,2	3,39	0,10	4,3	1,1	< 8,5	nb
R-4379	17,5	0,6	7,0	2	350	24,5	230	16	5,17	0,21	10,0	2,0	3,47	0,14	5,0	1,0	< 8	nb
R-4478	25,2	1,5	< 10,9	nb	150	20	102	4	19,60	0,59	13,7	0,2	2,34	0,07	3,8	0,8	< 19,3	nb
R-4698	9,5	0,6	21,0	5	439	17,6	210	21	4,17	0,17	5,3	0,3	1,93	0,14	4,0	1,0	< 11	nb
R-4800	13,5	0,4	9,5	2	1040	42,4	300	21	4,37	0,22	5,9	0,1	2,15	0,06	3,6	1,0	< 7,9	nb
R-4878	21,2	0,3	12,6	1,8	359	6	95	10	9,23	0,28	16,6	0,2	2,53	0,08	3,2	1,5	< 10	nb
R-5100	34,8	0,7	10,4	2,3	128	8	77	12	8,26	0,33	8,3	0,2	9,13	0,37	< 4,1	nb	< 10,8	nb

Probe	Al		Ti		U		Th		K		Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
R-5220	27,5	0,3	8,0	2	500	35	209	8	5,60	0,39	15,0	1,0	4,26	0,17	7,8	0,5	< 10	nb
Qz-Rotondo/KI	1161,0	23,1	10,0	3,2	12	4	20000	0	< 559	nb	38,2	0,4	26,00	4,20	41,3	4,7	< 23,4	nb

Probe	Mn		V		Ca %	Sc		Cr		Co		Ni μg/kg	Cu μg/kg	Zn		Ga mg/kg	Ge mg/kg
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg		x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg			x μg/kg	σ μg/kg		
R-345	3,471	0,061	0,289	0,019	< 0,040	50,0	0,3	286	8	127,7	0,9	< 15	< 0,4	270	20	0,028 (20)	nb
R-450	1,027	0,036	0,174	0,021	< 0,050	52,3	0,3	< 37	nb	7,6	0,8	< 10	< 1,0	11000	100	0,0230 (20)	< 6,00
R-548	0,154	0,019	0,051	0,002	< 0,020	8,7	0,06	14	2	8,1	0,2	nb	< 0,50	1550	20	0,0360 (10)	< 1,50
R-599(600)	4,900	0,082	1,049	0,036	< 0,040	205,0	1	86	7	12,1	0,5	nb	< 0,35	1200	300	0,140 (7)	nb
R-700	0,263	0,024	0,286	0,022	< 0,025	33,5	0,2	261	5	1,9	0,2	< 4,0	< 0,15	430	10	0,0170 (20)	< 1,50
R-798	2,370	0,040	0,130	0,020	< 0,020	25,0	1,25	1,5	0,11	6,8	0,6	< 1,0	< 0,50	1400	140	0,0210 (20)	< 1,50
R-960	0,910	0,130	0,265	0,055	nb	63,9	0,4	420	30	22,7	0,6	nb	nb	1680	90	nb	nb
R-1200	0,698	0,033	< 0,033	< 0,001	< 0,040	60,3	0,3	51	6	5,5	0,4	< 15	< 0,20	780	20	0,0540 (10)	< 3,50
R-1200a	0,560	0,031	< 0,026	< 0,001	< 0,035	53,3	0,2	37	7	4,3	0,6	< 3,5	< 0,30	800	30	0,0700 (15)	< 2,00
R-1417	0,616	0,024	< 0,028	< 0,0008	< 0,020	16,5	0,1	35	4	1,9	0,2	< 7,0	< 0,12	194	9	0,0270 (7)	< 4,00
R-1417	0,636	0,024	< 0,047	< 0,002	< 0,015	25,4	0,1	27	5	4,3	0,2	< 3,0	< 0,25	460	120	0,0200 (10)	< 3,00
R-1725	0,449	0,022	< 0,032	< 0,002	< 0,020	13,4	0,06	25	3	2,7	0,2	< 3,0	< 0,10	360	10	0,0150 (12)	< 2,00
R-1900	0,749	0,036	< 0,030	< 0,001	0,014(118)	14,0	0,1	24	3	10,6	0,2	< 15	0,30(10)	460	10	0,0310 (25)	< 2,50
R-2074	0,730	0,022	< 0,043	< 0,0001	< 0,030	15,6	0,1	30	3	3,8	0,1	< 12	< 0,12	376	9	0,0210 (7)	< 1,20
R-2304	0,640	0,020	< 0,043	nb	< 0,015	73,0	2,9	123	6	2,5	0,3	< 1,3	< 0,15	590	89	0,0350 (15)	< 1,50
R-2574	1,175	0,035	< 0,088	< 0,005	< 0,025	17,9	0,1	53	3	3,7	0,1	< 1,0	< 0,30	2660	20	0,0390 (7)	< 6,00
R-2760	1,070	0,075	< 0,040	< 0,001	nb	34,9	0,2	42	5	4,2	0,3	< 2,0	< 0,13	440	20	0,0450 (15)	< 3,00
R-2887	0,599	0,024	< 0,054	< 0,002	< 0,015	21,9	0,1	33	3	2,6	0,2	< 2,5	< 0,13	130	9	0,0190 (10)	nb
R-3098	1,178	0,032	< 0,053	< 0,002	< 0,020	23,3	0,1	21	4	3,9	0,2	< 4,0	< 0,10	108	9	0,0150 (10)	< 2,00
R-3438	0,491	0,029	< 0,031	< 0,001	< 0,025	8,8	0,1	30	3	3,6	0,2	< 6,0	< 0,20	360	9	0,0180 (15)	nb
R-3659	0,799	0,039	0,041	0,014	< 0,025	38,0	0,2	19	5	1,6	0,2	< 2,5	< 0,50	490	10	0,0330 (12)	< 1,50
R-3800	0,600	0,030	< 0,100	< 0,02	< 0,015	16,0	0,1	31	3	2,2	0,1	< 3,0	< 0,15	346	8	0,0190 (7)	1,0 (30)
R-4060	0,541	0,030	< 0,023	< 0,0006	< 0,030	23,6	0,1	6	2	1,3	0,2	< 8,0	< 0,25	173	8	0,0438 (7)	< 2,50
R-4060a	0,434	0,022	< 0,034	< 0,0008	< 0,020	30,6	0,1	8	3	1,4	0,2	< 12	< 0,07	680	102	0,0077 (15)	< 0,80
R-4060b	0,151	0,017	< 0,025	< 0,001	< 0,020	49,3	0,2	54	8	< 1,0	nb	< 3,0	< 0,07	480	10	0,0170 (12)	< 1,20
R-4379	0,540	0,016	< 0,023	nb	< 0,020	79,0	4	182	7	8,0	0,8	< 1,2	< 0,20	1700	170	0,0090 (25)	nb

Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
R-4478	0,565	0,028	< 0,045	< 0,002	< 0,020	29,9	0,1	< 11	nb	1,2	0,1	< 5,0	< 0,10	1090	10	0,0260 (7)	< 2,00
R-4698	0,130	0,010	< 0,051	nb	< 0,020	21,0	0,8	160	8	nb	nb	< 2,0	< 0,10	1300	195	0,0100 (25)	< 1,20
R-4800	0,126	0,004	< 0,022	< 0,001	< 0,020	17,5	0,1	< 12	nb	0,9	0,1	< 6,0	< 0,10	250	8	0,0087 (20)	nb
R-4878	0,307	0,028	< 0,022	< 0,0005	< 0,020	28,2	0,1	30	4	2,8	0,3	< 2,0	< 0,30	11060	80	0,0220 (20)	nb
R-5100	0,220	0,007	< 0,028	< 0,001	< 0,015	11,8	0,1	7,3	3	1,7	0,1	< 2,5	< 0,10	520	10	0,0160 (10)	< 1,20
R-5220	0,590	0,030	< 0,027	nb	< 0,015	27,5	1,1	170	9	4,2	0,4	< 0,8	< 0,25	1600	240	0,0170 (20)	< 1,20
Qz-Rotondo/Kl	0,152	0,036	< 0,083	< 0,003	nb	22,5	0,1	121	5	30,8	0,5	nb	nb	37500	300	nb	nb

Probe	As	Se		Br	Rb		Sr	Zr	Mo	Ag		In	Sb	Cs	
	mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	μg/kg	mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg
R-345	0,0090 (25)	31	13	10,200 (3)	< 24		< 0,80	34,0 (7)	< 0,03	3,00	2,00	0,0007 (35)	0,0120 (12)	1,3	0,4
R-450	0,0250 (10)	< 102	nb	3,520 (3)	80	20	0,50 (25)	59,0 (7)	< 0,05	< 9		< 0,0015	< 0,0035	3,0	1
R-548	0,144 (4)	< 21	nb	2,560 (3)	158	7	< 0,50	7,0 (15)	0,22 (20)	11,00	1,00	< 0,0015	0,0090 (7)	2,7	0,3
R-599(600)	0,0120 (10)	< 57	nb	0,582 (4)	< 36	nb	3,23 (7)	75,0 (4)	< 0,05	< 7	nb	0,0015 (20)	0,0041 (20)	< 1,8	nb
R-700	0,0268 (7)	< 27	nb	0,700 (3)	< 13		< 0,60	32,0 (15)	< 0,05	< 3	nb	< 0,0020	0,0044 (15)	1,1	0,3
R-798	< 0,0100	< 40	nb	25,800 (4)	120	19	< 0,40	23,7 (5)	< 0,05	34,00	10,20	< 0,0007	0,0070 (30)	nb	nb
R-960	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	6,1	0,7
R-1200	0,0160 (12)	< 50	nb	7,510 (3)	440	20	< 0,50	28,0 (7)	< 0,10	28,00	2,00	0,00098 (25)	0,0049 (25)	23,8	0,7
R-1200a	0,0590 (7)	< 60	nb	12,600 (3)	480	20	< 0,70	20,0 (12)	< 0,05	28,00	3,00	0,00140 (20)	0,0057 (20)	26,0	1
R-1417	0,0097 (15)	< 25	nb	4,380 (3)	192	8	< 0,50	102,0 (7)	< 0,10	< 3	nb	< 0,0005	0,0021 (30)	15,3	0,4
R-1417	< 0,0050	< 37	nb	5,950 (3)	190	10	< 0,40	7,0 (15)	< 0,05	< 3	nb	< 0,0012	< 0,0050	13,6	0,5
R-1725	0,0210 (7)	< 23	nb	0,238 (4)	158	7	< 0,50	16,0 (12)	< 0,10	< 2	nb	0,00200 (25)	0,0026 (15)	12,3	0,4
R-1900	< 0,0100	< 23	nb	28,700 (3)	197	8	< 0,70	13,0 (15)	< 0,05	< 2	nb	< 0,0009	< 0,0050	14,0	0,4
R-2074	0,0230 (15)	< 19	nb	8,600 (3)	250	9	nb	11,0 (10)	< 0,03	< 2	nb	0,00050 (30)	< 0,0035	21,0	0,4
R-2304	< 0,0150	103	6	10,500 (4)	210	11	< 0,35	246,0 (4)	< 0,10	< 25	nb	0,00051 (25)	< 0,0040	13,1	0,7
R-2574	0,0280 (15)	< 20	nb	9,970 (3)	256	8	< 0,70	4,40 (20)	< 0,05	< 2	nb	0,00100 (30)	0,0034 (25)	12,9	0,4
R-2760	0,0110 (10)	< 36	nb	1,240 (3)	250	10	< 0,60	64,0 (7)	< 0,10	< 4	nb	< 0,0006	0,0033 (25)	11,9	0,5
R-2887	0,0102 (7)	< 30	nb	0,274 (3)	161	8	< 0,35	18,0 (7)	< 0,05	< 3	nb	< 0,0009	0,0024 (14)	3,5	0,3
R-3098	0,0110 (10)	< 29	nb	1,600 (3)	92	6	< 0,60	25,0 (7)	< 0,05	< 3	nb	0,00140 (15)	0,0023 (25)	2,3	0,3
R-3438	0,0130 (12)	< 23	nb	8,190 (3)	64	5	< 0,70	14,0 (15)	< 0,05	67,00	2,00	< 0,0200	< 0,0035	3,0	0,2
R-3659	< 0,0070	< 36	nb	14,200 (3)	125	9	< 0,50	39,0 (7)	< 0,04	< 3	nb	< 0,0007	< 0,0040	5,3	0,4

Probe	As		Se		Br		Rb		Sr		Zr		Mo		Ag		In		Sb		Cs	
	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	
R-3800	0,157 (4)	< 21	nb	0,438 (3)	139	9	< 0,50	7,0 (10)	< 0,05	< 2	nb	0,00095 (20)	0,0026 (20)	4,0	0,3							
R-4060	< 0,0045	< 22	nb	6,530 (3)	67	5	< 0,60	130,0 (7)	< 0,10	< 3	nb	0,00130 (20)	< 0,0035	1,8	0,3							
R-4060a	0,0053 (15)	< 31	nb	0,480 (4)	90	10	0,25 (30)	254,0 (4)	< 0,20	< 3	nb	< 0,0008	< 0,0015	1,4	0,3							
R-4060b	0,0052 (10)	32	6	0,121 (5)	33	9	< 0,20	63,0 (7)	< 0,05	< 5	nb	< 0,0006	< 0,0012	< 1,2	nb							
R-4379	0,0150 (20)	< 60	nb	14,000 (4)	40	10	< 0,40	16,0 (12)	0,04 (25)	120,00	24,00	< 0,0005	0,0050 (25)	1,8	0,5							
R-4478	0,0090 (15)	< 28	nb	1,270 (3)	89	8	nb	29,0 (10)	< 0,10	< 3	nb	< 0,0009	< 0,0015	2,9	0,3							
R-4698	0,0090 (25)	32	8	7,030 (5)	50	10	< 0,26	70,3 (5)	< 0,05	< 30	nb	< 0,0005	0,0040 (30)	1,8	0,6							
R-4800	0,0053 (25)	< 29	nb	6,610 (3)	30	6	< 0,60	160,0 (5)	< 0,10	< 2	nb	< 0,0012	< 0,0025	1,9	0,2							
R-4878	0,0050 (25)	< 44	nb	6,500 (3)	69	7	< 0,40	40,0 (10)	< 0,05	< 4	nb	< 0,0015	< 0,0030	1,3	0,3							
R-5100	0,0045 (12)	< 22	nb	0,402 (3)	88	6	< 0,30	27,0 (7)	< 0,05	< 2	nb	< 0,0025	0,0019 (20)	2,7	0,2							
R-5220	0,0120 (15)	30	6	7,900 (4)	40	10	< 0,40	88,9 (4)	< 0,05	93,00	2,80	< 0,0005	< 0,0020	2,9	0,5							
Qz-Rotondo/Kl	nb	< 38	nb	nb	680	10	nb	nb	nb	< 4	nb	nb	nb	23,0	0,6							

Probe	Ba		La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Tb		Dy		Ho		Er	
	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
R-345	6700	200	0,0400 (10)	0,200 (20)	nb	nb	0,0130 (20)	3,4	0,2	nb	0,0200 (30)	0,0075 (30)	< 0,060									
R-450	2700	200	0,1200 (10)	0,350 (20)	nb	nb	0,0250 (15)	6,5	0,5	< 0,0070	0,0340 (10)	0,0120 (12)	0,040 (25)									
R-548	1940	70	< 0,0030	< 0,050	nb	nb	0,0045 (30)	1,4	0,2	nb	0,0160 (15)	0,0047 (20)	0,023 (25)									
R-599(600)	1100	200	0,4500 (10)	0,850 (15)	0,130 (25)	nb	0,1100 (10)	23,1	0,5	0,0280 (20)	0,1500 (5)	0,0290 (10)	0,130 (10)									
R-700	920	70	0,1400 (10)	0,380 (20)	0,043 (25)	nb	0,0350 (15)	4,7	0,2	0,0090 (25)	0,0440 (10)	0,0130 (15)	0,044 (10)									
R-798	3600	200	0,3400 (4)	0,776 (5,0)	0,095 (25)	0,29 (15)	0,0940 (10)	8,7	0,4	0,0140 (15)	0,0770 (10)	0,0160 (20)	0,050 (30)									
R-960	2400	600	nb	nb	nb	nb	nb	22,0	3,0	nb	nb	nb	nb									
R-1200	4400	200	0,2200 (10)	1,000 (25)	0,110 (15)	nb	0,2360 (10)	2,5	0,3	0,0610 (10)	0,4100 (4)	0,0870 (7)	0,300 (10)									
R-1200a	2400	20	0,2800 (10)	1,000 (20)	0,140 (15)	nb	0,2500 (12)	2,8	0,3	0,0960 (7)	0,6400 (4)	0,1500 (7)	0,450 (7)									
R-1417	1530	80	< 0,0400	nb	nb	0,0260 (25)	1,8	0,2	0,0140 (15)	0,1200 (7)	0,0330 (10)	0,125 (15)										
R-1417	3200	100	0,0400 (20)	0,120 (30)	nb	nb	0,0240 (15)	2,0	0,2	0,0089 (20)	0,0620 (10)	0,0130 (12)	0,055 (12)									
R-1725	1610	60	0,0140 (20)	0,150 (20)	nb	nb	0,0190 (15)	1,5	0,2	0,0080 (25)	0,0430 (15)	0,0140 (25)	0,053 (20)									
R-1900	1560	80	0,0500 (10)	0,350 (20)	nb	nb	0,0230 (10)	1,6	0,1	< 0,0150	0,0720 (15)	0,0150 (25)	0,081 (20)									
R-2074	1680	90	< 0,0200	0,150 (30)	nb	nb	0,0140 (20)	1,7	0,1	< 0,0150	0,0500 (7)	0,0140 (12)	0,055 (12)									
R-2304	1900	285	0,0600 (15)	0,120 (30)	nb	0,38 (8)	0,0500 (12)	3,4	0,4	0,0320 (20)	0,2600 (7)	0,1020 (7)	0,400 (12)									
R-2574	1410	80	0,3800 (5)	0,910 (20)	0,110 (15)	nb	0,0860 (7)	1,7	0,1	0,0110 (15)	0,0700 (7)	0,0160 (20)	0,078 (25)									

Probe	Ba		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu		Tb	Dy	Ho	Er
	$\times$ µg/kg	$\sigma$ µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	$\times$ µg/kg	$\sigma$ µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
R-2760	2600	100	0,1300 (15)	0,400 (20)	0,056 (20)	nb	0,0450 (10)	3,4	0,2	0,0230 (15)	0,1500 (7)	0,0450 (25)	0,180 (10)
R-2887	3400	100	0,0700 (15)	0,340 (20)	nb	nb	0,0250 (15)	5,4	0,2	0,0077 (15)	0,0550 (10)	0,0130 (15)	0,049 (15)
R-3098	1100	70	0,0100 (20)	0,100 (30)	nb	nb	0,0200 (10)	6,9	0,2	0,0060 (30)	0,0510 (10)	0,0150 (10)	0,065 (15)
R-3438	780	70	0,0090 (30)	0,060 (30)	nb	nb	0,0096 (15)	4,3	0,2	< 0,0070	0,0250 (20)	0,0070 (15)	0,033 (30)
R-3659	3300	200	0,0490 (7)	0,150 (20)	nb	nb	0,0514 (5)	4,9	0,2	0,0140 (20)	0,0985 (5)	0,0280 (10)	0,085 (25)
R-3800	1130	80	0,0600 (10)	0,150 (20)	0,027 (25)	nb	0,0500 (10)	2,8	0,1	0,0110 (15)	0,0650 (7)	0,0130 (15)	0,040 (15)
R-4060	840	50	0,3000 (7)	1,000 (15)	0,080 (20)	nb	0,0900 (15)	4,7	0,2	0,0250 (20)	0,1620 (5)	0,0470 (15)	0,168 (7)
R-4060a	1300	100	< 0,0200	< 0,600	nb	nb	0,0150 (15)	5,1	0,2	0,0110 (15)	0,1270 (5)	0,0570 (15)	0,240 (10)
R-4060b	6300	300	0,1200 (20)	0,550 (25)	nb	nb	0,0250 (15)	2,0	0,2	0,0110 (20)	0,0813 (5)	0,0290 (20)	0,092 (15)
R-4379	< 1000		0,0440 (10)	0,100 (20)	nb	0,29 (10)	0,0240 (15)	1,0	0,2	0,0080 (30)	0,0530 (7)	0,0110 (10)	0,046 (20)
R-4478	1140	90	< 0,0600	0,300 (25)	nb	nb	0,0400 (15)	4,4	0,2	0,0140 (25)	0,0850 (5)	0,0210 (15)	0,070 (15)
R-4698	< 800		0,0686 (5)	0,270 (20)	nb	0,41 (12)	0,0230 (15)	1,5	0,1	0,0100 (20)	0,0880 (7)	0,0260 (10)	0,110 (12)
R-4800	2100	100	< 0,0100	< 0,100	nb	nb	0,0190 (20)	1,0	0,1	0,0095 (20)	0,0970 (7)	0,0680 (10)	0,250 (7)
R-4878	2100	100	0,0100 (30)	0,050 (30)	nb	nb	0,0140 (15)	2,0	0,2	0,0070 (20)	0,0550 (12)	0,0220 (30)	0,067 (15)
R-5100	630	60	0,0140 (30)	0,120 (30)	nb	nb	0,0140 (25)	1,2	0,1	0,0060 (20)	0,0410 (20)	0,0120 (15)	0,046 (15)
R-5220	< 900		0,1700 (5)	0,380 (12)	nb	0,31 (10)	0,0400 (12)	4,9	0,3	0,0140 (10)	0,0940 (7)	0,0280 (10)	0,104 (12)
Qz-Rotondo/KI	880	80	nb	nb	nb	nb	nb	1,3	0,3	nb	nb	nb	nb

Probe	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Ir	Au	Hg
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
R-345	0,0840 (7)	0,0180 (7)	0,980 (4)	0,0370 (25)	0,0170 (12)	nb	< 0,0009	< 0,00020	nb
R-450	0,0800 (10)	0,0200 (20)	1,320 (4)	0,0430 (25)	0,0110 (20)	nb	< 0,0015	0,00393 (7)	< 0,150
R-548	0,0450 (10)	0,0091 (15)	0,300 (3)	0,0230 (15)	0,0068 (20)	nb	< 0,0006	< 0,00010	nb
R-599(600)	0,1880 (4)	0,0379 (4)	2,110 (4)	< 0,0250	< 0,0080	nb	< 0,0005	< 0,00015	nb
R-700	0,0687 (7)	0,0136 (7)	0,880 (4)	0,0360 (15)	0,0700 (7)	nb	< 0,0006	0,00131 (4)	< 0,060
R-798	0,0590 (15)	0,0094 (15)	0,534 (4)	0,0075 (25)	0,0170 (15)	< 0,0020	< 0,0002	0,00042 (15)	< 0,020
R-960	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
R-1200	0,3800 (5)	0,0626 (5)	1,200 (4)	0,1000 (12)	0,0506 (7)	nb	< 0,0020	< 0,00020	nb
R-1200a	0,5000 (5)	0,0790 (5)	0,860 (5)	0,0820 (12)	0,0370 (10)	nb	< 0,0005	< 0,00015	< 0,040
R-1417	0,2770 (3)	0,0605 (5)	4,560 (4)	0,0857 (7)	0,0200 (10)	nb	< 0,0005	< 0,00010	< 0,050
R-1417	0,0640 (7)	0,0110 (7)	0,340 (5)	0,0680 (10)	0,0460 (7)	nb	< 0,0004	< 0,00010	< 0,040

Probe	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Ir	Au	Hg
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
R-1725	0,0750 (7)	0,0140 (7)	0,725 (3)	0,0550 (15)	0,0345 (4)	nb	< 0,0004	0,00203 (4)	nb
R-1900	0,0870 (10)	0,0150 (10)	0,450 (7)	0,0450 (20)	0,0150 (25)	nb	0,0013 (25)	0,00037 (20)	nb
R-2074	0,0786 (4)	0,0140 (10)	0,400 (7)	0,0480 (20)	0,0630 (4)	nb	< 0,0010	0,00027 (10)	< 0,100
R-2304	0,7350 (5)	0,1420 (5)	8,360 (4)	0,1300 (7)	0,9150 (3)	< 0,0050	< 0,0002	0,00019 (20)	< 0,030
R-2574	0,0664 (4)	0,0115 (5)	0,170 (7)	0,0350 (15)	0,0160 (20)	nb	< 0,0002	0,00036 (12)	< 1,000
R-2760	0,2600 (10)	0,0500 (10)	2,000 (7)	0,1100 (7)	0,0190 (7)	nb	< 0,0003	< 0,00010	< 0,030
R-2887	0,0770 (7)	0,0150 (10)	0,479 (4)	0,0310 (15)	0,0039 (20)	nb	< 0,0004	0,00044 (5)	< 0,400
R-3098	0,0796 (4)	0,0149 (7)	0,657 (3)	0,0280 (20)	0,0093 (12)	nb	< 0,0007	< 0,00009	< 0,060
R-3438	0,0480 (10)	0,0079 (10)	0,382 (4)	0,0230 (25)	0,0150 (15)	nb	< 0,0009	0,00065 (7)	< 0,070
R-3659	0,1390 (5)	0,0210 (5)	1,200 (7)	0,0400 (15)	0,0290 (12)	< 0,0015	< 0,0004	< 0,00016	< 0,025
R-3800	0,0583 (4)	0,0103 (4)	0,308 (3)	0,0230 (20)	0,0470 (4)	nb	< 0,0003	0,00117 (4)	< 0,050
R-4060	0,2640 (4)	0,0519 (4)	3,810 (3)	0,0200 (30)	< 0,0100	nb	< 0,0010	< 0,00016	< 0,080
R-4060a	0,4400 (4)	0,0930 (4)	7,760 (3)	0,0180 (15)	< 0,0040	nb	< 0,0005	< 0,00012	nb
R-4060b	0,1690 (4)	0,0340 (4)	2,100 (3)	0,0240 (20)	0,0029 (20)	nb	0,0005 (15)	< 0,00007	nb
R-4379	0,0740 (10)	0,0110 (15)	0,500 (10)	0,0330 (15)	0,0073 (25)	< 0,0013	< 0,0002	0,00041 (15)	< 0,025
R-4478	0,0960 (4)	0,0173 (5)	0,960 (3)	0,0250 (25)	0,0065 (15)	nb	< 0,0008	< 0,00021	nb
R-4698	0,1560 (4)	0,0300 (5)	1,880 (4)	0,0180 (15)	0,0220 (15)	< 0,0014	< 0,0003	0,00011 (30)	< 0,030
R-4800	0,3310 (4)	0,0670 (5)	4,780 (4)	0,0180 (20)	0,0305 (7)	nb	< 0,0005	< 0,00012	nb
R-4878	0,1200 (7)	0,0220 (7)	1,310 (10)	0,0180 (15)	0,0090 (20)	nb	< 0,0003	< 0,00015	< 0,060
R-5100	0,0690 (5)	0,0150 (12)	0,810 (4)	< 0,0100	0,0130 (10)	nb	< 0,0005	0,00006 (30)	nb
R-5220	0,1840 (5)	0,0385 (7)	2,540 (4)	0,0190 (12)	0,0070 (30)	< 0,0013	< 0,0002	0,00062 (7)	< 0,040
Qz-Rotondo/KI	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb

Probe	Al		Ti		U		Th		K	Fe		Na		Cl		Mg	
	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
O-748	36,4	1,0	< 5,2	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 79	nb	nb	7,60	0,70	< 2,2		< 12,6	nb
O-799	59,9	1,6	13,6	2,3	90	10	90	18	< 76	24,7	0,2	13,70	1,20	5,9	1,0	< 14,6	nb
O-1758	322,5	4,1	25,9	5,1	229	30	110	22	< 627	83,3	0,9	24,60	4,80	31,0	6,2	< 30,8	nb
O-2400	51,6	1,7	20,7	3,2	35	4	40	8	< 86	11,6	0,2	13,20	1,20	4,2	1,3	< 21,3	nb
O-3090	16,6	0,8	< 8,2	< 0,3	100	2	10	2	< 57	4,7	0,1	4,70	0,90	3,5	0,8	< 25,2	nb

Probe	Al		Ti		U		Th		K	Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
O-3588	48,4	2,4	32,2	3,6	32	7	30	6	< 49	11,0	0,2	11,40	0,70	3,8	0,7	< 16,3	nb
O-4092	151,5	2,1	13,0	4	74	9	130	26	< 480	38,0	0,3	22,00	4,00	< 24		< 65	nb
O-4455	81,0	1,9	18,6	3,5	670	52	160	32	< 99	27,1	0,6	19,10	1,20	4,6	1,2	< 15,3	nb
O-4800	7,9	0,3	5,1	1,8	2100	200	300	60	< 94	25,5	0,4	3,90	0,90	4,1	0,9	< 9,4	nb
O-5031	39,0	0,9	9,3	2,8	670	40	280	56	< 113	46,5	0,6	4,60	0,70	4,1	1,1	< 20,3	nb
O-6028	33,1	3,4	15,7	4,7	630	10	250	50	< 41	13,4	0,3	3,30	0,50	3,3	0,7	< 18,1	nb
O-6550	43,4	1,8	26,0	3,2	< 114	nb	90	18	< 66	16,2	0,2	14,40	0,90	3,8	0,7	< 13,1	nb
O-6691	10,9	0,5	< 6,9	< 0,1	3100	300	880	176	< 54	5,0	0,5	3,60	0,70	11,3	0,9	33,1	10,8
O-7041	41,2	1,6	8,4	3,5	938	66	2810	562	< 73	59,5	0,7	28,50	1,40	6,1	0,9	< 16,0	nb
O-7418	nb	nb	nb	nb	520	20	420	84	nb	29,1	0,3	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-7478	41,1	1,1	12,0	3	894	83	3420	684	< 83	52,0	0,7	5,50	1,00	4,4	0,9	< 17,9	nb
O-7911	108,0	6,3	15,0	3,3	270	9	90	18	< 112	30,8	0,5	8,60	1,20	2,6	1,2	< 13	nb
O-8274	41,1	3,9	14,1	8,7	nb	nb	nb	0	< 50	nb	nb	7,60	0,80	3,5	0,8	< 20,2	nb
O-8409	1583,8	47,5	114,6	16	3300	800	310	62	< 283	52,0	5,0	341,60	6,50	16,5	4,3	225,5	17,2
O-8737	13,0	0,2	13,5	2,1	890	70	160	32	< 164	6,0	0,5	< 3,1	nb	6,9	1,3	< 9,9	nb
O-9033	19,6	1,3	< 12,3	< 0,3	260	30	90	18	< 62	39,1	0,4	11,20	1,00	5,1	0,9	< 16,5	nb
O-9740	193,7	10,3	< 33,8	< 0,7	nb	nb	50	10	< 377	3329,0	23,0	502,40	12,90	68,3	6,9	122,5	28,2
O-10420	29,3	0,7	11,6	2,6	nb	nb	40	8	< 130	75,5	0,8	22,10	1,60	3,2	1,0	< 10,3	nb

Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
O-748	0,470	0,024	< 0,034	< 0,0009	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-799	0,616	0,028	0,103	0,022	nb	19,6	0,1	28	3	15,3	0,2	nb	nb	164	8	nb	nb
O-1758	0,667	0,071	< 0,078	< 0,002	nb	74,3	0,6	81	16	21,0	1,0	nb	nb	22920	240	nb	nb
O-2400	1,702	0,041	0,059	0,016	nb	24,6	0,1	39	4	10,2	0,2	nb	nb	110	9	nb	nb
O-3090	0,078	0,017	< 0,039	< 0,001	nb	8,2	0,04	30	2	5,6	0,1	nb	nb	181	7	nb	nb
O-3588	0,695	0,025	0,078	0,021	nb	19,5	0,1	47	3	43,2	0,4	nb	nb	121	7	nb	nb



Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
O-4092	22,000	2,000	0,280	0,040	nb	105,9	0,5	290	6	14,5	0,4	nb	nb	180	10	nb	nb
O-4455	0,504	0,029	< 0,049	< 0,001	nb	212,2	1,7	177	22	169,0	1,0	nb	nb	310	40	nb	nb
O-4800	0,169	0,020	< 0,030	< 0,001	nb	74,6	0,3	180	20	9,1	0,2	nb	nb	2230	20	nb	nb
O-5031	2,161	0,047	< 0,033	< 0,0008	nb	161,3	0,8	46	7	<1,0		nb	nb	1550	30	nb	nb
O-6028	0,519	0,022	< 0,061	< 0,004	nb	43,6	0,2	39	6	1,8	0,4	nb	nb	350	10	nb	nb
O-6550	0,503	0,023	< 0,041	< 0,001	nb	22,0	0,1	12	3	1,4	0,2	nb	nb	960	10	nb	nb
O-6691	0,251	0,017	< 0,052	< 0,001	nb	119,3	0,5	100	30	nb	nb	nb	nb	2480	40	nb	nb
O-7041	0,465	0,026	< 0,046	< 0,001	nb	54,2	0,5	nb	nb	27,0	0,7	nb	nb	1270	30	nb	nb
O-7418	nb	nb	nb	nb	nb	85,0	0,4	57	6	0,7	0,2	nb	nb	570	30	nb	nb
O-7478	1,514	0,036	< 0,034	< 0,0007	nb	34,2	0,3	72	10	nb	nb	nb	nb	4640	60	nb	nb
O-7911	0,520	0,027	0,092	0,018	nb	99,9	0,6	322	9	7,5	0,5	nb	nb	460	20	nb	nb
O-8274	0,296	0,020	< 0,084	< 0,006	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-8409	1,156	0,054	0,793	0,132	nb	1830,0	20	nb	nb	59,0	8,0	nb	nb	4800	400	nb	nb
O-8737	0,094	0,020	< 0,024	< 0,0005	nb	239,0	1	100	20	7,1	0,3	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-9033	0,204	0,025	< 0,066	< 0,002	nb	35,3	0,2	150	10	9,5	0,2	nb	nb	50760	220	nb	nb
O-9740	0,765	0,075	< 0,240	< 0,006	nb	1720,0	10	1030	320	375,3	6,3	nb	nb	14630	440	nb	nb
O-10420	0,083	0,018	< 0,030	< 0,001	nb	10,0	0,1	nb	nb	91,0	1,0	nb	nb	513	7	nb	nb

Probe	As		Se		Br	Rb		Sr	Zr	Mo	Ag		In	Sb	Cs	
	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg		x µg/kg	σ µg/kg				mg/kg	µg/kg			mg/kg	x µg/kg
O-748		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-799		nb	< 20	nb	nb	112	8	nb	nb	nb	4,00	1,00	nb	nb	6,1	0,3
O-1758	0,173			nb	nb	660	30	nb	nb	nb	92,00	8,00	nb	nb	20,9	1,6
O-2400		nb	< 25	nb	nb	20	7	nb	nb	nb	2,00	1,00	nb	nb	1,0	0,3
O-3090		nb	< 19	nb	nb	16	4	nb	nb	nb	< 2	nb	nb	nb	0,4	0,1
O-3588		nb	< 18	nb	nb	22	5	nb	nb	nb	7,00	1,00	nb	nb	0,6	0,2
O-4092		nb	< 41	nb	nb	132	9	nb	nb	nb	< 5	nb	nb	nb	1,1	0,4
O-4455		nb		nb	nb	140	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-4800		nb	33	4	nb	60	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,7	0,3
O-5031		nb	< 6	nb	nb	280	20	nb	nb	nb	< 7	nb	nb	nb	6,1	0,6
O-6028		nb	< 53	nb	nb	33	8	nb	nb	nb	17,00	2,00	nb	nb	0,9	0,4
O-6550		nb	< 27	nb	nb	89	9	nb	nb	nb	4,00	1,00	nb	nb	1,3	0,3
O-6691		nb	85	7	nb	nb	nb	nb	nb	nb	26,17	2,46	nb	nb	nb	nb
O-7041		nb	21	8	nb	100	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,2	0,8
O-7418		nb	< 46	nb	nb	260	10	nb	nb	nb	< 5	nb	nb	nb	4,0	0,5
O-7478		nb	33	9	nb	400	30	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	12,1	1
O-7911		nb	< 58	nb	nb	290	10	nb	nb	nb	< 6	nb	nb	nb	4,7	0,6
O-8274		nb		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-8409		nb	2350	110	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-8737		nb	29	5	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-9033		nb	11	3	nb	50	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	3,2	0,4
O-9740		nb	nb	nb	nb	45300	1800	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	526,0	14
O-10420		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,5	0,6

Probe	Ba		La mg/kg	Ce mg/kg	Pr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Eu		Tb mg/kg	Dy mg/kg	Ho mg/kg	Er mg/kg
	$\times$ $\mu\text{g/kg}$	$\sigma$ $\mu\text{g/kg}$						$\times$ $\mu\text{g/kg}$	$\sigma$ $\mu\text{g/kg}$				
O-748	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-799	1090	70	nb	nb	nb	nb	nb	9,8	0,2	nb	nb	nb	nb
O-1758	34184	1345	nb	nb	nb	nb	nb	9,8	0,8	nb	nb	nb	nb
O-2400	470	50	nb	nb	nb	nb	nb	8,2	0,2	nb	nb	nb	nb
O-3090	530	40	nb	nb	nb	nb	nb	2,4	0,1	nb	nb	nb	nb
O-3588	410	60	nb	nb	nb	nb	nb	4,4	0,2	nb	nb	nb	nb
O-4092	2800	200	nb	nb	nb	nb	nb	20,1	0,5	nb	nb	nb	nb
O-4455	3769	354	nb	nb	nb	nb	nb	4,6	0,6	nb	nb	nb	nb
O-4800	11400	500	nb	nb	nb	nb	nb	0,7	0,1	nb	nb	nb	nb
O-5031	4000	200	nb	nb	nb	nb	nb	1,4	0,2	nb	nb	nb	nb
O-6028	3100	100	nb	nb	nb	nb	nb	3,8	0,2	nb	nb	nb	nb
O-6550	1800	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,3	0,1	nb	nb	nb	nb
O-6691	130	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-7041	5586	297	nb	nb	nb	nb	nb	7,0	0,6	nb	nb	nb	nb
O-7418	3200	200	nb	nb	nb	nb	nb	< 0,5		nb	nb	nb	nb
O-7478	3868	251	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-7911	2300	100	nb	nb	nb	nb	nb	9,5	0,4	nb	nb	nb	nb
O-8274	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
O-8409	20800	2700	nb	nb	nb	nb	nb	206,0	11,0	nb	nb	nb	nb
O-8737	4800	300	nb	nb	nb	nb	nb	0,5	0,2	nb	nb	nb	nb
O-9033	5700	300	nb	nb	nb	nb	nb	5,1	0,2	nb	nb	nb	nb
O-9740	100	30	nb	nb	nb	nb	nb	147,0	6,0	nb	nb	nb	nb
O-10420	440	104	nb	nb	nb	nb	nb	4,2	0,4	nb	nb	nb	nb

Probe	Al		Ti		U		Th		K		Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
E-51/1	107,1	4,3	20,7	4,2	120	10	190	38	< 86	nb	30,7	0,3	13,40	1,00	3,4	1,4	26,1	8,1
E-951/I	151,0	4,6	36,2	3,2	331	8	120	24	< 194	nb	55,1	0,5	17,60	2,10	< 4	nb	< 35,3	nb
E-1699/I	889,6	14,5	42,7	3,9	870	50	1310	262	< 569	nb	170,0	1,0	288,00	8,10	< 10,7	nb	< 27,8	nb
E-1699/II	321,2	21,0	30,7	5,3	554	9	740	148	< 166	nb	61,0	0,5	92,40	3,00	< 4,6	nb	24,9	7,7
E-2001	401,6	8,1	39,2	5	120	20	140	28	187,00	95,00	68,0	0,5	30,20	1,80	< 3,8	nb	< 27,1	nb
E-3033	35,6	1,5	< 9,1	< 0,3	47	4	30	6	< 63	nb	12,2	0,2	18,30	1,20	2,7	0,7	< 15,9	nb
E-2452/I	162,5	11,9	38,0	7	101	4	150	30	< 101	nb	73,7	0,5	15,00	1,00	17,0	nb	< 47	nb
E-2452/II	283,8	4,8	43,3	2,9	128	30	230	46	< 322	nb	164,0	1,0	18,20	2,70	< 6	nb	< 25,3	nb
E-3500	717,7	13,5	< 13	< 0,4	178	6	460	92	< 273	nb	21,9	0,3	540,50	8,30	< 5,8	nb	196,4	12,6
E-4086	297,5	71,5	< 42	< 4,0	80	3	50	10	136,00	36,00	90,1	0,5	25,00	2,00	< 2,72	nb	< 64	nb
E-4460	88,2	1,2	7,4	1,7	500	30	250	50	< 257	nb	26,0	0,3	29,30	2,40	< 4,8	nb	< 12,5	nb
S-485	289,6	8,6	27,9	8,2	uN	uN	uN	uN	< 306	nb	147,6	1,1	22,10	4,30	20,3	4,6	< 53,6	nb
S-560	21545,5	299,1	< 254,5	< 5,0	uN	uN	20	4	< 7258	nb	694,4	7,7	3363,30	108,00	< 160,5	nb	801,0	223,8
S-645	270,5	7,7	47,0	3	125	6	150	30	< 264	nb	204,0	1,0	47,00	3,00	< 5,1	nb	88,0	11,0
S-645 2.	214,1	50,2	38,6	14,2	167	10	160	32	69,00	33,00	190,0	1,0	31,50	1,20	3,4	1,5	144,9	32,5
S-1188	36,1	0,8	30,8	2,4	uN	uN	uN	uN	< 178	nb	nb	nb	9,30	1,80	5,4	1,6	< 9,3	nb
S-1785	95,9	2,8	28,9	3,4	40	10	100	20	< 124	nb	43,4	0,3	16,60	1,30	7,8	1,5	< 17,1	nb
S-2585(Q??)	247,7	4,3	11,9	4,0	nb	nb	40	8	< 267	nb	17,6	0,4	85,80	3,20	< 5,5	nb	< 16,8	nb
S-3390	189,3	8,7	56,5	6,1	122	4	70	14	< 73	nb	63,7	0,5	32,90	1,50	< 2,2	nb	46,4	7,3
S-3549	45,0	2,7	< 6,7	< 0,3	179	9	110	22	< 120	nb	23,2	0,5	5,00	1,00	< 3	nb	< 18	nb
S-3980	94,1	2,6	13,7	2,2	< 61	nb	70	14	< 161	nb	17,1	0,2	15,70	1,50	< 3,3	nb	< 10,7	nb
S-4359	28,8	0,5	7,6	2,3	72	27	10	2	< 186	nb	10,0	0,3	6,20	1,60	3,7	1,3	< 11,1	0,1
S-4800	3695,5	51,2	576,6	67	1500	300	100	20	< 528	nb	26,7	17,1	416,67	8,58	13,5	4,7	67,4	14,1
S-5718	34,9	1,1	< 7,2	< 0,1	uN	uN	170	34	< 92	nb	24,9	0,3	80,60	2,20	109,3	3,2	< 13,8	nb
G-6228(23)	39,6	0,8	17,5	4,6	120	30	10	2	< 383	nb	10,3	0,5	< 8,5	nb	28,8	3,7	< 23	nb
G-6228	12,0	0,2	4,7	1,6	1300	100	380	76	< 152	nb	13,8	0,3	< 3,4	nb	< 3,4	nb	< 27,2	nb
G-7000	16,9	0,2	6,5	1,3	472	33	150	30	< 165	nb	20,0	0,4	< 3,2	nb	4,3	1,2	< 7,7	nb
G-7861	19705,5	500,4	343,2	127,7	1000	200	10	2	12330,00	3890,00	112,0	3,0	358,80	86,90	< 200	nb	< 977	nb
S-8001	39,9	0,6	7,1	1,4	97	12	30	6	< 177	nb	9,9	0,3	4,60	1,40	3,0	1,0	< 9,9	nb
102 (S-16169)	31,5	1,7	13,0	3,3	40	10	60	12	< 49	nb	13,7	0,2	4,30	0,60	3,1	0,8	< 15,9	nb

Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
E-51/1	0,694	0,028	0,105	0,036	nb	34,0	0,2	63	5	5,4	0,3	nb	nb	230	10	nb	nb
E-951/I	2,944	0,060	0,221	0,023	nb	137,0	0,5	230	10	77,0	0,7	nb	nb	240	20	nb	nb
E-1699/I	3,090	0,094	< 0,076	0,002	nb	130,0	1	51	8	5,3	0,5	nb	nb	840	30	nb	nb
E-1699/II	2,193	0,052	< 0,080	< 0,006	nb	60,0	0,4	32	6	< 1,4	nb	nb	nb	270	20	nb	nb
E-2001	2,509	0,053	0,555	0,044	nb	137,0	0,5	367	7	44,5	0,4	nb	nb	470	20	nb	nb
E-3033	0,409	0,027	< 0,044	< 0,001	nb	9,2	0,1	10	2	5,4	0,2	nb	nb	81	6	nb	nb
E-2452/I	3,348	0,067	0,284	0,064	nb	89,3	0,3	111	5	17,3	0,3	nb	nb	5580	40	nb	nb
E-2452/II	6,123	0,090	0,352	0,027	nb	143,0	0,6	105	6	72,1	0,6	nb	nb	410	20	nb	nb
E-3500	0,523	0,039	< 0,108	< 0,003	nb	37,2	0,2	33	4	< 0,9	nb	nb	nb	380	10	nb	nb
E-4086	1,100	0,050	< 281	< 45	nb	45,7	0,2	30	4	8,7	0,3	nb	nb	390	10	nb	nb
E-4460	0,512	0,037	< 0,029	0,001	nb	52,0	0,2	30	4	3,4	0,2	nb	nb	200	10	nb	nb
S-485	1,601	0,095	0,345	0,073	nb	24,8	0,2	770	20	88,3	0,6	nb	nb	10330	70	nb	nb
S-560	> 1,595	< 0,008	8,610	1,362	nb	444,0	2	16150	350	98,0	3,2	nb	nb	14060	420	nb	nb
S-645	3,413	0,070	0,339	0,029	nb	85,3	0,4	360	8	70,9	0,7	nb	nb	600	20	nb	nb
S-645 2.	3,532	0,070	0,254	0,108	nb	97,8	0,5	329	8	66,7	0,6	nb	nb	600	20	nb	nb
S-1188	0,167	0,020	0,079	0,012	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
S-1785	1,279	0,036	0,208	0,022	nb	59,0	0,3	230	9	10,0	0,1	nb	nb	770	40	nb	nb
S-2585(Q??)	0,280	0,028	0,145	0,027	nb	46,8	0,4	137	10	213,0	1,0	nb	nb	2080	40	nb	nb
S-3390	0,711	0,024	0,184	0,035	nb	63,7	0,3	137	6	93,0	1,0	nb	nb	630	20	nb	nb
S-3549	0,649	0,032	< 40	< 3	nb	16,2	0,1	30	4	2,2	0,3	nb	nb	700	20	nb	nb
S-3980	0,296	0,220	< 0,033	< 0,001	nb	17,8	0,1	12	2	4,9	0,2	nb	nb	100	7	nb	nb
S-4359	0,295	0,027	< 0,030	< 0,0007	nb	9,3	0,1	53	7	4,6	0,4	nb	nb	12380	140	nb	nb
S-4800	0,804	0,067	0,196	0,038	nb	501,0	2	174	63	144,0	4,0	nb	nb	2052	78	nb	nb
S-5718	0,412	0,025	< 0,051	< 0,001	nb	64,6	0,4	1740	10	37,7	0,2	nb	nb	2390	20	nb	nb
G-6228(23)	0,225	0,062	< 0,053	< 0,001	nb	13,4	0,1	nb	nb	2,7	0,1	nb	nb	5300	40	nb	nb
G-6228	0,163	0,024	< 0,025	< 0,0005	nb	99,9	0,4	130	10	60,0	0,3	nb	nb	2480	40	nb	nb
G-7000	0,182	0,021	< 0,022	< 0,0005	nb	30,5	0,3	27	9	20,7	0,5	nb	nb	640	20	nb	nb
G-7861	69,831	2,028	9,311	1,407	nb	91,0	0,6	150	40	34,6	0,6	nb	nb	10300	80	nb	nb
S-8001	0,472	0,028	< 0,024	< 0,0005	nb	9,2	0,1	nb	nb	3,0	0,3	nb	nb	590	20	nb	nb
102 (S-16169)	0,624	0,024	< 0,054	< 0,002	nb	18,5	0,09	nb	nb	13,6	0,1	nb	nb	7260	30	nb	nb

Probe	As		Se		Br	Rb		Sr	Zr	Mo	Ag		In	Sb	Cs	
	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg		x µg/kg	σ µg/kg				mg/kg	µg/kg			mg/kg	x µg/kg
E-51/1	nb	< 36	nb	nb	nb	115	8	nb	nb	nb	< 4	nb	nb	nb	14,0	0,5
E-951/I	nb	< 76	nb	nb	nb	140	10	nb	nb	nb	< 8	nb	nb	nb	3,6	0,7
E-1699/I	nb	< 60	nb	nb	nb	740	30	nb	nb	nb	< 7	nb	nb	nb	8,4	0,7
E-1699/II	nb	< 57	nb	nb	nb	250	10	nb	nb	nb	7,00	2,00	nb	nb	4,3	0,5
E-2001	nb	< 38	nb	nb	nb	530	20	nb	nb	nb	< 6	nb	nb	nb	7,1	0,5
E-3033	nb	< 16	nb	nb	nb	35	4	nb	nb	nb	<2	nb	nb	nb	1,7	0,2
E-2452/I	nb	< 36	nb	nb	nb	100	10	nb	nb	nb	< 5	nb	nb	nb	2,0	0,4
E-2452/II	nb	< 45	nb	nb	nb	140	20	nb	nb	nb	< 6	nb	nb	nb	2,5	0,6
E-3500	nb	< 37	nb	nb	nb	1810	30	nb	nb	nb	16,00	2,00	nb	nb	78,0	1
E-4086	nb	< 35	nb	nb	nb	1640	20	nb	nb	nb	< 4	nb	nb	nb	11,9	0,5
E-4460	nb	< 38	nb	nb	nb	220	10	nb	nb	nb	3,00	1,00	nb	nb	1,9	0,4
S-485	nb	nb	nb	nb	nb	250	40	nb	nb	nb	13,80	1,90	nb	nb	16,0	2
S-560	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	175,50	24,67	nb	nb	10,0	4
S-645	nb	< 43	nb	nb	nb	240	10	nb	nb	nb	6,00	2,00	nb	nb	18,9	0,7
S-645 2.	nb	< 47	nb	nb	nb	240	20	nb	nb	nb	< 6	nb	nb	nb	21,9	0,7
S-1188	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
S-1785	nb	45	2	nb	nb	90	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,5	0,2
S-2585(Q??)	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
S-3390	nb	< 49	nb	nb	nb	170	10	nb	nb	nb	< 5	nb	nb	nb	5,5	0,5
S-3549	nb	< 40	nb	nb	nb	280	10	nb	nb	nb	< 5	nb	nb	nb	5,4	0,5
S-3980	nb	< 19	nb	nb	nb	156	8	nb	nb	nb	<2	nb	nb	nb	2,9	0,3
S-4359	nb	nb	nb	nb	nb	50	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,7	0,7
S-4800	nb	204	23	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
S-5718	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,6	0,3
G-6228(23)	nb	nb	nb	nb	nb	80	20	nb	nb	nb	4,00	1,00	nb	nb	3,8	0,3
G-6228	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	3,0	1
G-7000	nb	nb	nb	nb	nb	70	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,4	0,6
G-7861	nb	nb	nb	nb	nb	330	90	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	4,5	0,8
S-8001	nb	10	0,3	nb	nb	70	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	3,2	0,5
102 (S-16169)	nb	5	2	nb	nb	110	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,7	0,2

Probe	Ba		La mg/kg	Ce mg/kg	Pr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Eu		Tb mg/kg	Dy mg/kg	Ho mg/kg	Er mg/kg
	$\times$ $\mu\text{g/kg}$	$\sigma$ $\mu\text{g/kg}$						$\times$ $\mu\text{g/kg}$	$\sigma$ $\mu\text{g/kg}$				
E-51/1	1800	100	nb	nb	nb	nb	nb	34,9	0,9	nb	nb	nb	nb
E-951/I	3100	200	nb	nb	nb	nb	nb	14,9	0,6	nb	nb	nb	nb
E-1699/I	10900	400	nb	nb	nb	nb	nb	73,0	1,0	nb	nb	nb	nb
E-1699/II	4700	200	nb	nb	nb	nb	nb	23,1	0,7	nb	nb	nb	nb
E-2001	7200	200	nb	nb	nb	nb	nb	26,3	0,4	nb	nb	nb	nb
E-3033	330	40	nb	nb	nb	nb	nb	0,3	0,1	nb	nb	nb	nb
E-2452/I	1360	90	nb	nb	nb	nb	nb	10,7	0,4	nb	nb	nb	nb
E-2452/II	1500	100	nb	nb	nb	nb	nb	20,4	0,4	nb	nb	nb	nb
E-3500	1200	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,8	0,2	nb	nb	nb	nb
E-4086	2100	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,7	0,3	nb	nb	nb	nb
E-4460	4300	200	nb	nb	nb	nb	nb	12,5	0,3	nb	nb	nb	nb
S-485	2100	300	nb	nb	nb	nb	nb	3,0	0,2	nb	nb	nb	nb
S-560	480	70	nb	nb	nb	nb	nb	83,0	4,0	nb	nb	nb	nb
S-645	2200	100	nb	nb	nb	nb	nb	18,2	0,4	nb	nb	nb	nb
S-645 2.	2100	100	nb	nb	nb	nb	nb	22,9	0,5	nb	nb	nb	nb
S-1188	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
S-1785	1	0,1	nb	nb	nb	nb	nb	10,1	0,2	nb	nb	nb	nb
S-2585(Q??)	1378	163	nb	nb	nb	nb	nb	13,5	0,5	nb	nb	nb	nb
S-3390	1600	100	nb	nb	nb	nb	nb	9,7	0,4	nb	nb	nb	nb
S-3549	1100	100	nb	nb	nb	nb	nb	1,1	0,3	nb	nb	nb	nb
S-3980	720	60	nb	nb	nb	nb	nb	3,8	0,1	nb	nb	nb	nb
S-4359	896	127	nb	nb	nb	nb	nb	2,3	0,3	nb	nb	nb	nb
S-4800	890	140	nb	nb	nb	nb	nb	46,0	1,0	nb	nb	nb	nb
S-5718	2600	200	nb	nb	nb	nb	nb	4,6	0,2	nb	nb	nb	nb
G-6228(23)	1000	200	nb	nb	nb	nb	nb	2,1	0,2	nb	nb	nb	nb
G-6228	6200	300	nb	nb	nb	nb	nb	1,7	0,2	nb	nb	nb	nb
G-7000	2364	167	nb	nb	nb	nb	nb	1,5	0,3	nb	nb	nb	nb
G-7861	87300	3200	nb	nb	nb	nb	nb	15,1	0,7	nb	nb	nb	nb
S-8001	446	91	nb	nb	nb	nb	nb	1,9	0,3	nb	nb	nb	nb
102 (S-16169)	400	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,8	0,1	nb	nb	nb	nb

Probe	Al		Ti		U		Th		K		Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
Menz III	344,0	6,8	30,5	4,2	100	20	100	20	< 158	nb	7,2	0,2	8,70	1,70	4,5	2,3	< 16,5	nb
Menz	266,8	9,5	12,6	4,9	530	90	nb	nb	< 90	nb	9,2	0,2	5,70	0,90	4,9	1,0	< 30,6	nb
Fuu-Gestein	132,6	5,0	23,7	2,7	440	30	360	72	207,00	64,00	61,9	0,6	21,80	1,50	4,9	1,8	< 16	nb
Fu	22,7	0,5	< 3,4	< 0,07	nb	nb	nb	nb	< 110	nb	15,7	0,2	13,80	1,10	7,0	1,1	< 11,6	nb
GNS 1928	10,5	0,4	< 7,2	< 0,2	nb	nb	10	2	< 74	nb	25,3	0,6	2,70	0,70	5,4	1,1	< 12	nb
Val Cavadri Qz	96,7	2,5	9,6	2,5	< 9	nb	10	2	< 193	nb	22,7	0,3	< 12,8	nb	48,6	2,7	< 39,3	nb
Qz-synth	28,8	1,5	7,9	0,3	< 3	nb	nb	nb	< 60	nb	2,9	0,1	9,00	1,00	29,6	1,7	< 14	nb
Qz-Minas Gerais	66,6	1,9	2,8	1,4	< 3,7	nb	nb	nb	< 150	nb	2,9	0,1	4,50	1,20	32,0	2,0	< 9,4	nb
B48_al	33,0	0,9	31,2	4	38	12	nb	nb	< 101	nb	81,7	0,8	5,30	1,20	7,5	1,2	< 25,3	nb
B48_all	64,5	0,2	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	68,2	0,7	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B48_dl	820,2	12,6	27,1	4,4	nb	nb	70	14	< 219	nb	105,5	0,9	303,40	4,50	9,4	2,4	< 25,6	nb
B48_dII	73,7	1,8	< 7,4	< 0,2	nb	nb	nb	nb	< 104	nb	17,5	0,4	24,10	1,40	8,6	0,9	< 14,1	nb
B168_bl	867,6	14,0	< 16,5	< 0,4	nb	nb	nb	nb	< 256	nb	nb	nb	12,20	2,10	< 6,5	nb	685,6	22,2
B168_bII	16,4	0,3	< 3,5	< 0,07	nb	nb	nb	nb	< 156	nb	14,0	0,2	4,70	1,30	9,8	1,7	< 9,4	nb
B168_cl	40,9	1,1	< 4,7	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 76	nb	48,4	0,6	11,50	1,00	8,7	1,1	< 12	nb
B168_cII	14,7	0,2	< 3,1	< 0,06	nb	nb	nb	nb	< 166	nb	5,4	0,3	< 3,1	nb	6,8	1,5	< 7,6	nb
B251_al	400,5	4,8	15,9	3,2	40	11	20	4	< 427	nb	47,2	0,6	177,30	5,30	< 7,7	nb	< 20,3	nb
B251_all	50,9	0,8	< 3,3	< 0,06	nb	nb	nb	nb	< 177	nb	13,0	0,4	11,60	1,60	8,8	2,5	< 9,8	nb
B251_b1	74,5	1,1	< 3,8	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 196	nb	114,5	1,0	< 3,7	nb	< 4,1	nb	42,9	4,6
B251_bII	14,3	0,2	< 3,6	< 0,08	nb	nb	10	2	< 161	nb	6,8	0,3	< 3,4	nb	5,1	1,3	< 8,8	nb
B8091Gi1_1	12,9	0,2	< 4	< 0,08	nb	nb	nb	nb	< 169	nb	nb	nb	7,40	1,70	< 3,8	nb	< 10	nb
B8091Gi1_2	23,6	0,3	< 4,1	< 0,09	nb	nb	10	2	< 196	nb	12,7	0,3	9,10	1,80	6,4	1,9	< 11,3	nb
B8091Gi1_2a	8,4	0,5	< 4,2	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 57	nb	1,7	0,1	7,20	0,70	5,4	0,8	< 8,0	nb
B8091Gi1_3	6,2	0,6	< 8,9	< 0,3	nb	nb	nb	nb	< 33	nb	4,3	0,2	11,00	0,80	4,7	0,7	< 10,7	nb
B8091Gi1_3a	28,4	1,2	< 11,5	< 0,2	nb	nb	nb	nb	< 158	nb	3,4	0,1	12,20	1,70	8,1	2,1	< 19,3	nb
B8091Gi1_4	31,4	0,9	< 4,7	< 0,09	nb	nb	nb	nb	< 73	nb	69,4	0,7	18,40	1,10	11,3	1,3	40,4	7,8
B8091Gi1_4a	110,1	1,6	< 4,2	< 0,08	150	30	nb	nb	< 208	nb	304,0	1,3	10,10	2,00	9,4	2,4	69,6	12,2



Probe	Al		Ti		U		Th		K		Fe		Na		Cl		Mg	
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg
SW1	12,8	0,4	< 5,6	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 73	nb	4,9	0,3	2,60	0,90	12,8	1,4	< 23,2	nb
GNS100_1	21,3	0,6	< 4,9	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 74	nb	11,9	0,2	11,60	1,00	21,8	1,5	31,4	4,2
GNS100_2	81,0	1,4	< 6	< 0,1	70	20	nb	nb	< 225,9	nb	150,6	0,7	13,10	2,50	144,4	4,7	59,7	17,8
GNS 640 Lc _1	13,7	0,2	< 2,6	< 0,05	nb	nb	nb	nb	< 162	nb	7,2	0,1	14,90	1,60	6,9	1,2	< 8,2	nb
GNS 640 Lc _2	3,0	0,1	< 6,4	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 64,1	nb	2,9	0,2	3,90	0,90	17,0	1,6	< 9,5	nb
GNS 1928 (trübe)	286,6	3,3	< 5,2	< 0,1	43	5	10	2	< 368		3,0	0,1	204,60	4,60	27,2	3,1	< 16,2	nb
GNT3110_1	51,8	1,7	< 7,7	< 0,2	nb	nb	nb	nb	< 98	nb	4,7	0,1	15,90	1,30	50,6	2,3	< 33,3	nb
GNT3110_2	14,9	0,2	< 2,8	< 0,05	nb	nb	nb	nb	< 145	nb	1,4	0,1	12,50	1,60	14,7	1,3	< 7,5	nb
GNT3110_3	33,8	1,2	< 6,9	< 0,2	nb	nb	nb	nb	< 76	nb	7,6	0,3	9,20	1,30	35,6	1,9	< 12,9	nb
257_1	8,2	0,3	< 5,1	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 59	nb	0,7	0,1	6,60	1,00	11,2	1,0	< 7	nb
257_2	8,0	0,2	< 3,9	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 146	nb	4,0	0,1	3,80	1,20	20,5	2,0	< 9,3	nb
A7285	8,2	0,2	< 3,9	< 0,1	nb	nb	nb	nb	< 133	nb	1,5	0,2	< 2,9	nb	13,0	2,3	< 9,1	nb
1440Qz	7,2	0,2	< 5,2	< 0,1	nb	nb	nb	0	< 95	nb	2,0	0,2	14,00	1,30	120,4	3,3	< 10,2	nb

Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
Menz III	0,270	0,026	< 0,075	< 0,002	nb	5,8	0,04	nb	nb	7,4	0,6	nb	nb	10680	50	nb	nb
Menz	0,715	0,027	< 0,066	< 0,002	nb	20,1	0,1	43	4	7,5	0,3	nb	nb	1480	20	nb	nb
Fuu-Gestein	0,814	0,037	< 0,041	< 0,002	nb	39,4	0,2	23	5	22,1	0,4	nb	nb	570	10	nb	nb
Fu	0,179	0,016	< 0,025	< 0,0007	nb	3,1	0,02	96	5	5,9	0,1	nb	nb	365	8	nb	nb
GNS 1928	0,030	0,013	< 0,031	< 0,001	nb	18,7	0,2	55	10	11,1	0,7	nb	nb	310	30	nb	nb
Val Cavradi Qz	0,648	0,037	0,065	0,017	nb	8,6	0,1	203	4	31,2	0,3	nb	nb	45300	300	nb	nb
Qz-synth	0,084	0,012	< 0,051	< 0,002	nb	1,2	0,02	88	2	13,3	0,2	nb	nb	21600	100	nb	nb
Qz-Minas Gerais	0,138	0,019	< 0,030	< 0,001	nb	1,1	0,01	38	2	12,7	0,2	nb	nb	21700	100	nb	nb
B48_al	2,244	0,052	0,106	0,022	nb	7,0	0,1	109	7	7,4	0,5	nb	nb	700	20	nb	nb
B48_all	nb	nb	nb	nb	nb	5,6	0,08	144	5	5,4	0,4	nb	nb	1140	30	nb	nb
B48_dl	1,532	0,048	0,818	0,057	nb	94,7	0,8	876	19	18,1	0,5	nb	nb	1990	40	nb	nb
B48_dll	0,401	0,025	0,058	0,021	nb	4,4	0,08	167	7	24,8	0,5	nb	nb	12590	140	nb	nb
B168_bl	17,702	0,163	1,511	0,095	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B168_bll	0,105	0,018	< 0,025	< 0,0006	nb	0,7	0,02	50	4	11,0	0,5	nb	nb	2190	10	nb	nb
B168_cl	0,339	0,021	0,058	0,015	nb	4,7	0,09	458	11	149,0	1,0	nb	nb	900	30	nb	nb
B168_cll	0,150	0,020	< 0,021	< 0,0005	nb	2,0	0,05	95	7	221,0	1,0	nb	nb	1490	30	nb	nb
B251_al	0,453	0,044	0,158	0,027	nb	25,6	0,3	196	7	12,2	0,4	nb	nb	6120	80	nb	nb
B251_all	0,180	0,018	0,043	0,010	nb	4,9	0,08	63	5	6,6	0,4	nb	nb	1010	20	nb	nb
B251_b1	1,938	0,040	0,085	0,012	nb	1,5	0,06	62	5	32,1	0,6	nb	nb	950	30	nb	nb
B251_bll	0,054	0,017	< 0,024	< 0,0005	nb	0,8	0,03	134	5	31,1	0,5	nb	nb	1120	20	nb	nb
B8091Gi1_1	0,074	0,021	< 0,023	< 0,0004	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_2	0,244	0,027	0,051	0,011	nb	2,7	0,02	24	4	4,5	0,1	nb	nb	546	6	nb	nb
B8091Gi1_2a	0,022	0,012	< 0,030	< 0,001	nb	0,7	0,01	15	2	4,1	0,1	nb	nb	662	6	nb	nb
B8091Gi1_3	0,076	0,013	< 0,058	< 0,003	nb	1,3	0,02	22	5	4,7	0,5	nb	nb	4770	20	nb	nb
B8091Gi1_3a	< 0,052	< 0,001	< 0,050	< 0,001	nb	0,6	0,04	22	5	5,2	0,5	nb	nb	750	10	nb	nb
B8091Gi1_4	1,133	0,026	< 0,043	< 0,001	nb	3,1	0,07	1291	26	20,4	0,6	nb	nb	520	20	nb	nb
B8091Gi1_4a	6,003	0,072	0,220	0,022	nb	26,0	0,1	550	10	71,3	0,3	nb	nb	1280	10	nb	nb

Probe	Mn		V		Ca	Sc		Cr		Co		Ni	Cu	Zn		Ga	Ge
	x mg/kg	σ mg/kg	x mg/kg	σ mg/kg	%	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	μg/kg	μg/kg	x μg/kg	σ μg/kg	mg/kg	mg/kg
SW1	0,122	0,015	< 0,039	< 0,0008	nb	1,1	0,04	16	4	2,5	0,3	nb	nb	110	10	nb	nb
GNS100_1	0,232	0,014	< 0,36	< 0,0007	nb	3,0	0,05	63	4	5,1	0,1	nb	nb	567	7	nb	nb
GNS100_2	3,895	0,073	0,152	0,020	nb	6,2	0,04	222	8	37,8	0,2	nb	nb	870	20	nb	nb
GNS 640 Lc _1	< 0,035	< 0,0002	< 0,022	< 0,0004	nb	0,6	0,01	15	2	4,8	0,1	nb	nb	659	6	nb	nb
GNS 640 Lc _2	< 0,024	< 0,0001	< 0,033	< 0,0007	nb	0,3	0,01	12	3	3,2	0,1	nb	nb	486	6	nb	nb
GNS 1928 (trübe)	0,881	0,047	< 0,044	< 0,0009	nb	1,3	0	15	2	1,1	0,1	nb	nb	6960	60	nb	nb
GNT3110_1	0,093	0,019	< 0,058	< 0,001	nb	0,8	0,01	23	4	3,7	0,1	nb	nb	592	6	nb	nb
GNT3110_2	0,033	0,015	< 0,021	< 0,0004	nb	0,6	0,01	23	3	2,8	0,3	nb	nb	321	4	nb	nb
GNT3110_3	0,049	0,012	< 0,046	< 0,001	nb	3,4	0,06	36	5	12,7	0,5	nb	nb	340	20	nb	nb
257_1	0,033	0,008	< 0,031	< 0,0006	nb	0,2	0,02	13	2	4,1	0,2	nb	nb	597	6	nb	nb
257_2	0,085	0,016	< 0,024	< 0,0005	nb	1,1	0,01	14	2	3,9	0,2	nb	nb	357	4	nb	nb
A7285	0,028	0,013	< 0,024	< 0,0005	nb	0,3	0,03	nb	nb	1,1	0,3	nb	nb	380	20	nb	nb
1440Qz	0,059	0,011	< 0,042	< 0,0009	nb	0,2	0,03	nb	nb	1,9	0,4	nb	nb	540	20	nb	nb

Probe	As		Se		Br	Rb		Sr	Zr	Mo	Ag		In	Sb	Cs	
	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg		x µg/kg	σ µg/kg				mg/kg	x µg/kg			σ µg/kg	mg/kg
Menz III	nb	13	2	nb	50	10	nb	nb	nb	3,58	0,60	nb	nb	95,6	0,7	
Menz	nb	< 33	nb	nb	260	10	nb	nb	nb	6,00	1,00	nb	nb	309,0	3	
Fuu-Gestein	nb	< 39	nb	nb	760	20	nb	nb	nb	< 4	nb	nb	nb	9,8	0,5	
Fu	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	10,40	0,62	nb	nb	22,4	0,3	
GNS 1928	nb	nb	nb	nb	30	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	4,5	0,7	
Val Cavradi Qz	nb	< 5	nb	nb	137	9	nb	nb	nb	153,00	3,00	nb	nb	8,8	0,5	
Qz-synth	nb	< 14	nb	nb	2900	100	nb	nb	nb	< 2	nb	nb	nb	< 0,7	nb	
Qz-Minas Gerais	nb	< 3	nb	nb	40	4	nb	nb	nb	< 2	nb	nb	nb	4,0	0,3	
B48_al	nb	14	4	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
B48_all	0,069	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	29,00	3,00	nb	nb	nb	nb	
B48_dl	nb	nb	nb	nb	1130	30	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	11,8	1	
B48_dll	0,015	nb	nb	nb	50	10	nb	nb	nb	9,00	2,00	nb	nb	1,9	0,5	
B168_bl	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
B168_bll	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	0,98	0,30	nb	nb	2,1	0,3	
B168_cl	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	5,1	0,6	
B168_cll	0,012	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	8,00	2,00	nb	nb	2,5	0,5	
B251_al	nb	nb	nb	nb	430	20	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	4,8	0,8	
B251_all	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	0,6	0,3	
B251_b1	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
B251_bll	0,011	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	5,00	1,00	nb	nb	nb	nb	
B8091Gi1_1	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
B8091Gi1_2	nb	nb	nb	nb	40	10	nb	nb	nb	3,40	0,30	nb	nb	3,1	0,1	
B8091Gi1_2a	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,93	0,21	nb	nb	1,1	0,2	
B8091Gi1_3	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,85	0,43	nb	nb	1,0	0,4	
B8091Gi1_3a	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,21	0,40	nb	nb	2,4	0,6	
B8091Gi1_4	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,1	0,6	
B8091Gi1_4a	nb	nb	nb	nb	40	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	3,3	0,2	

Probe	As		Se		Br	Rb		Sr	Zr	Mo	Ag		In	Sb	Cs	
	mg/kg	x µg/kg	σ µg/kg	mg/kg		x µg/kg	σ µg/kg				mg/kg	µg/kg			mg/kg	x µg/kg
SW1		nb	nb	nb	nb	30	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	8,5	0,4
GNS100_1		nb	nb	nb	nb	50	10	nb	nb	nb	2,54	0,46	nb	nb	5,7	0,1
GNS100_2		nb	nb	nb	nb	130	10	nb	nb	nb	2,37	0,53	nb	nb	11,5	0,2
GNS 640 Lc _1		nb	nb	nb	nb	10	10	nb	nb	nb	1,59	0,24	nb	nb	2,2	0,1
GNS 640 Lc _2		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,09	0,25	nb	nb	2,0	0,1
GNS 1928 (trübe)		nb	< 16	nb	nb	9	3	nb	nb	nb	<1	nb	nb	nb	0,8	0,2
GNT3110_1		nb	nb	nb	nb	180	10	nb	nb	nb	3,21	0,33	nb	nb	65,0	1
GNT3110_2		nb	nb	nb	nb	60	10	nb	nb	nb	1,76	0,21	nb	nb	17,8	0,2
GNT3110_3		0,007	nb	nb	nb	130	10	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	33,6	0,8
257_1		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	0,74	0,16	nb	nb	1,5	0,2
257_2		nb	nb	nb	nb	18	7	nb	nb	nb	0,94	0,22	nb	nb	1,9	0,1
A7285		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,1	0,3
1440Qz		0,007	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	5,8	0,4

Probe	Ba		La mg/kg	Ce mg/kg	Pr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Eu		Tb mg/kg	Dy mg/kg	Ho mg/kg	Er mg/kg
	<sup>x</sup> µg/kg	<sup>σ</sup> µg/kg						<sup>x</sup> µg/kg	<sup>σ</sup> µg/kg				
Menz III	156700	5100	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Menz	15400	400	nb	nb	nb	nb	nb	< 0,5	nb	nb	nb	nb	nb
Fuu-Gestein	3600	200	nb	nb	nb	nb	nb	17,6	0,4	nb	nb	nb	nb
Fu	100	100	nb	nb	nb	nb	nb	51,4	0,5	nb	nb	nb	nb
GNS 1928	269	147	nb	nb	nb	nb	nb	17,3	0,9	nb	nb	nb	nb
Val Cavradi Qz	420	60	nb	nb	nb	nb	nb	9,3	0,2	nb	nb	nb	nb
Qz-synth	270	30	nb	nb	nb	nb	nb	< 0,2	nb	nb	nb	nb	nb
Qz-Minas Gerais	5700	100	nb	nb	nb	nb	nb	0,4	0,1	nb	nb	nb	nb
B48_al	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B48_all	320	86	nb	nb	nb	nb	nb	0,6	0,2	nb	nb	nb	nb
B48_dI	9221	460	nb	nb	nb	nb	nb	6,5	0,4	nb	nb	nb	nb
B48_dII	455	120	nb	nb	nb	nb	nb	1,4	0,3	nb	nb	nb	nb
B168_bI	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B168_bII	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	0,3	0,1	nb	nb	nb	nb
B168_cI	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,0	0,3	nb	nb	nb	nb
B168_cII	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1,1	0,3	nb	nb	nb	nb
B251_al	3164	185	nb	nb	nb	nb	nb	7,4	0,4	nb	nb	nb	nb
B251_all	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,2	0,3	nb	nb	nb	nb
B251_b1	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B251_bII	166	67	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_1	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_2	500	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,0	0,1	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_2a	500	0	nb	nb	nb	nb	nb	2,1	0,1	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_3	1100	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,3	0,2	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_3a	700	100	nb	nb	nb	nb	nb	1,9	0,1	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_4	245	85	nb	nb	nb	nb	nb	49,1	1,2	nb	nb	nb	nb
B8091Gi1_4a	800	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,3	0,1	nb	nb	nb	nb

Probe	Ba		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu		Tb	Dy	Ho	Er
	<sup>x</sup> µg/kg	<sup>σ</sup> µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	<sup>x</sup> µg/kg	<sup>σ</sup> µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
SW1	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	5,5	0,3	nb	nb	nb	nb
GNS100_1	400	100	nb	nb	nb	nb	nb	34,3	0,3	nb	nb	nb	nb
GNS100_2	500	100	nb	nb	nb	nb	nb	23,7	0,3	nb	nb	nb	nb
GNS 640 Lc _1	400	0	nb	nb	nb	nb	nb	1,2	0,3	nb	nb	nb	nb
GNS 640 Lc _2	300	100	nb	nb	nb	nb	nb	1,2	0,1	nb	nb	nb	nb
GNS 1928 (trübe)	2400	100	nb	nb	nb	nb	nb	9,4	0,3	nb	nb	nb	nb
GNT3110_1	600	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,2	0,3	nb	nb	nb	nb
GNT3110_2	500	100	nb	nb	nb	nb	nb	2,3	0,3	nb	nb	nb	nb
GNT3110_3	503	102	nb	nb	nb	nb	nb	2,1	0,4	nb	nb	nb	nb
257_1	400	0	nb	nb	nb	nb	nb	1,0	0,1	nb	nb	nb	nb
257_2	300	0	nb	nb	nb	nb	nb	1,2	0,1	nb	nb	nb	nb
A7285	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	2,4	0,3	nb	nb	nb	nb
1440Qz	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	4,6	0,5	nb	nb	nb	nb
Werte in Klammern bedeuten Standardabweichung in %													

Tab. 7.8-1: Messungen von Spurenelementen in Quarzproben mit Laser-Ablation (LA-ICP-MS)  
(Fortführung folgende Seiten)

Probe	Runs	Li			Ti			Th			U			AL	Fe	Ge	Pb
		ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	ppm	ppm	ppm
R-700	9	0,931	0,564	0,188	14,005	17,953	5,984	0,087	0,05	0,017	0,004	0,042	0,014	nb	nb	nb	nb
	9	0,594	0,283	0,094	6,639	1,932	0,644	0,046	0,006	0,002	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	1,121	0,365	0,122	8,316	3,895	1,298	0,044	0,007	0,002	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	6,696	1,788	0,596	298,478	120,367	40,122	0,928	0,157	0,052	0,514	0,21	0,07	nb	nb	nb	nb
	9	3,429	1,583	0,528	106,53	49,746	16,582	0,385	0,149	0,05	0,249	0,151	0,050	nb	nb	nb	nb
R-1200/1		2,8	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	114	(41)	(0,5)	(0,2)
R-1200/2		3,9	nb	nb	(1)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	112	(15)	nn	(0,3)
R-1200/3		1,8	nb	nb	22	nb	nb	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	172	91	(1,5)	(0,1)
R-1200	9	2,803	0,941	0,314	14,097	5,41	1,803	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	3,59	0,767	0,256	14,464	6,626	2,209	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	4,63	0,854	0,285	31,19	25,135	8,378	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	4,936	1,204	0,401	5,1	1,347	0,449	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
R-1900/1	8	6,07	2,028	0,717	24,73	7,655	2,707	0,03	0,109	0,039	0,027	0,018	0,006	nb	nb	nb	nb
R-1900/2	8	4,826	1,293	0,457	35,15	36,99	13,078	nn	nn	nn	0,023	0,018	0,006	nb	nb	nb	nb
R-1900/3	8	3,57	1,124	0,397	8,716	3,718	1,315	0,117	0,102	0,036	0,372	0,406	0,144	nb	nb	nb	nb
R-2074/1		8,2	nb	nb	(14)	nb	nb	nn	nn	nn	0,3	nb	nb	60	(18)	(0,1)	(0,1)
R-2074/2		6,9	nb	nb	nn	nn	nn	0,5	nb	nb	nn	nn	nn	49	(25)	(0,4)	(0,1)
R-2074/3		5,8	nb	nb	(6)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	49	(57)	(0,2)	(0,1)
R-2304/1		4	nb	nb	(6)	nb	nb	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	46	(9)	(0,8)	nn
R-2304/2		6,2	nb	nb	23	nb	nb	(0,1)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	193	130	(0,9)	(0,1)
R-2304/3		6,4	nb	nb	25	nb	nb	0,4	nb	nb	nn	nn	nn	53	(8)	(1,4)	(0,2)
R-2304	9	8,857	1,388	0,463	3,194	1,478	0,493	0,008	0,017	0,006	0,011	0,033	0,011	nb	nb	nb	nb
	9	6,835	1,317	0,439	11,547	8,453	2,818	0,001	0,003	0,001	0,005	0,015	0,005	nb	nb	nb	nb
	9	7,309	1,415	0,472	35,788	30,195	10,065	0,009	0,02	0,007	0,014	0,014	0,005	nb	nb	nb	nb
	9	7,886	1,299	0,433	11,12	3,595	1,198	0,006	0,019	0,006	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	7,484	2,271	0,757	15,35	9,008	3,003	0,004	0,007	0,002	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
R-2760/1		3,9	nb	nb	41	nb	nb	nn	nn	nn	0,2	nb	nb	147	nn	nn	nn
R-2760/2		3,6	nb	nb	(15)	nb	nb	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	54	nn	(0,3)	1
R-2760/3		66,6	nb	nb	44	nb	nb	0,4	nb	nb	0,2	nb	nb	112	(49)	(1,5)	(0,2)
R-3438	9	0,95	0,385	0,128	59,837	15,154	5,051	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,805	0,339	0,113	19,614	8,348	2,783	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,829	0,337	0,112	21,165	18,821	6,274	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,551	0,463	0,154	46,708	21,394	7,131	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,858	0,664	0,221	59,857	40,545	13,515	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
R-3659/1		2,8	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	62	(24)	(1,7)	(0,1)
R-3659/2		3,4	nb	nb	23	nb	nb	(0,1)	nb	nb	nn	nn	nn	54	nn	(1,2)	nn
R-3659/3		2,1	nb	nb	26	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	74	(56)	(2,2)	(0,1)
R-3659/4		3,1	nb	nb	(5)	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	43	(17)	(0,4)	(0,1)
R-3800/1		0,7	nb	nb	(2)	nb	nb	nn	nn	nn	0,2	nb	nb	37	(47)	(2)	0,4
R-3800/2		1	nb	nb	(10)	nb	nb	nn	nn	nn	0,2	nb	nb	42	(41)	(1,2)	(0,1)
R-4379	9	0,714	0,278	0,093	177,94	202,973	67,658	0,009	0,011	0,004	0,01	0,012	0,004	nb	nb	nb	nb
	9	2,264	0,589	0,196	24,116	13,864	4,621	nn	nn	nn	0,001	0,003	0,001	nb	nb	nb	nb
	9	3,686	0,629	0,21	8,58	8,371	2,790	0,043	0,102	0,034	0,009	0,013	0,004	nb	nb	nb	nb
	9	1,568	0,947	0,316	36,879	14,922	4,974	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	3,376	0,797	0,266	6,843	2,833	0,944	0,001	0,004	0,001	0,001	0,004	0,001	nb	nb	nb	nb
R-4800/1		1,5	nb	nb	(14)	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	34	nn	nn	nn
R-4800/2		2,1	nb	nb	(15)	nb	nb	(0,2)	nb	nb	nn	nn	nn	47	nn	nn	nn
R-4800/3		2,5	nb	nb	72	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	57	(9)	(1,6)	nn



Probe	Runs	Li			Ti			Th			U			AL	Fe	Ge	Pb
		ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	SD	$\Delta_{abs}$	ppm	ppm	ppm	ppm
R-5100/1		7,3	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	270	nn	nn	0,5
R-5100/2		8,7	nb	nb	18	nb	nb	1,1	nb	nb	nn	nn	nn	159	nn	nn	nn
R-5100/3		2,9	nb	nb	(11)	nb	nb	0,4	nb	nb	0,2	nb	nb	56	nn	3,9	nn
R-5220	9	1,136	0,937	0,312	30,179	39,974	13,325	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	1,034	0,353	0,118	81,827	31,503	10,501	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	1,111	0,236	0,079	33,729	20,422	6,807	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,822	0,222	0,074	7,456	5,348	1,783	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
	9	0,859	0,368	0,123	8,015	16,727	5,576	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nb	nb	nb	nb
Qz Cavradi/1		2,5	nb	nb	nn	nn	nn	0,4	nb	nb	(0,1)	nb	nb	44	189	nn	0,8
Qz Cavradi/2		4,2	nb	nb	nn	nn	nn	0	nb	nb	nn	nb	nb	(17)	233	nn	nn
Synth.Qz/1		0,8	nb	nb	35	nb	nb	0,1	nb	nb	0,2	nb	nb	30	378	(3,2)	2
Synth.Qz/2		0,8	nb	nb	(2)	nb	nb	0,7	nb	nb	0,2	nb	nb	44	120	nn	nn
Synth.Qz/3		0,7	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	0,2	nb	nb	40	96	4,7	9,2
Qz Minas/1		8	nb	nb	nn	nn	nn	(0,2)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	58	(1)	nn	0,4
Qz Minas/2		7,7	nb	nb	nn	nn	nn	0,4	nb	nb	nn	nn	nn	59	(1)	(0,4)	(0,2)
Qz Minas/3		0,6	nb	nb	(5)	nb	nb	(0,1)	nb	nb	nn	nn	nn	29	(54)	(0,1)	0,4
Pfahl/1		11,2	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	583	(12)	(0,4)	nn
Pfahl/2		24,9	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	376	(14)	(1,6)	nn
Pfahl/3		17,3	nb	nb	(4)	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	338	(17)	(0,6)	nn
Bedr Kristall 1/1		138,8	nb	nb	21	nb	nb	(0,3)	nb	nb	2,2	nb	nb	712	140	4,2	4,9
Bedr Kristall 1/2		85,4	nb	nb	(10)	nb	nb	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	535	415	(2,9)	4,8
Bedr Kristall 2/1		264,5	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	1698	(65)	5	(0,3)
Bedr Kristall 2/2		215,6	nb	nb	(2)	nb	nb	0,5	nb	nb	(0,1)	nb	nb	1633	(73)	4,2	nn
Bedr Kristall 3/1		24,1	nb	nb	(13)	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	232	(24)	3,6	(0,1)
Bedr Kristall 3/2		139,8	nb	nb	(5)	nb	nb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	853	(22)	(3,5)	(0,3)
Bedr Kristall 3/3		262,6	nb	nb	(7)	nb	nb	nn	nn	nn	(0,1)	nb	nb	2073	(52)	16,4	(0,3)

nb = nicht bestimmt, nn = nicht nachweisbar, SD standard deviation, runs siehe NORMAN et al. (1996), Werte in Klammern = instab. Messsignal.

Von einigen Proben wurden mehrere Körner gemessen (siehe Probenbezeichnung/Nummer)

Tab. 8.1: Gesamtgesteinanalyse Rotondo-Granit (Tunnelproben)

Nr./ Fundort	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	GV	Summe	U (ppm)	Th (ppm)
1 R-1145	75,6	> 0,01	12,7	0,65	0,3	0,05	0,14	0,65	3,55	4,7	0,04	1,45		99,83	12,5	23,5
2 R-1180	75,95	> 0,01	12,95	0,4	0,45	0,05	0,17	0,55	3,95	4,65	0,06	0,75		99,93	14,2	26
3 R-1200 (L)	76,82	0,06	13,17	1		0,08	0,01	0,68	4,25	4,34			0,23	100,64		
4 R-1495	76,4	0,06	11,85	0,8	0,45	0,07	0,17	0,9	3,55	4,6	0,06	0,86		99,76	15,9	26,6
5 R-1610	73,55	0,03	13,6	0,6	0,4	0,06	0,18	0,9	3,95	5,15	0,05	1,35		99,82	16,8	41,1
6 R-1900	75,25	0,05	12,65	0,65	0,45	0,06	0,16	0,9	3,75	4,65	0,05	1,25		99,87	12,3	27,1
7 R-2076 (L)	80,56	0,08	10,19	1,3		0,05	0,01	0,65	2,71	4,1			0,14	99,79		
8 R-2200	75,65	0,04	12,6	0,4	0,75	0,05	0,13	0,9	3,4	4,7	0,06	1,15		99,83	12,8	27,9
9 R-2574 (L)	79,75	0,1	10,98	1,5		0,05	0,01	0,75	2,82	3,83			0,19	99,8		
10 R-2600	75,85	0,08	12,65	0,4	0,75	0,06	0,19	1	3,45	4,65	0,05	0,75		99,88	9,7	26,4
11 R-2945	73,2	0,28	13,5	1	0,8	0,03	0,8	0,45	3,25	4,9	0,11	1,5		99,82	3,6	16,3
12 R-3200	73,1	0,3	13,45	0,65	1,45	0,04	0,6	1,2	3,85	4,05	0,11	1,06		99,85	5,2	17,4
13 R-3460	74,85	0,12	13,05	0,55	0,6	0,03	0,2	1,2	3,05	5,25	0,05	0,8		99,75	2,4	13,2
14 R-3730	75,3	0,09	12,7	0,75	0,6	0,04	0,18	0,95	3,55	5,05	0,06	0,6		99,87	6,3	22,4
15 R-4200	74,15	0,18	12,6	1	0,8	0,04	0,22	1,15	3,4	4,95	0,07	1,4		99,96	6	21,5
16 R-4594	74,25	0,16	13,25	0,55	1,2	0,03	0,4	0,7	3,8	4,55	0,08	1		99,97	5,9	22,1
17 O-5031 (L)	77,87	0,05	11,58	1,3		0,04	0,02	0,4	3,45	4,35			0,13	99,19		
18 FH-5040	75,6	0,02	12,65	0,8	0,4	0,03	0,03	0,6	3,55	4,75	0,04	1,3		99,77	7,3	31,4
19 FH-5410	76,7	0,03	12,2	0,45	0,45	0,02	0,13	0,45	3,65	4,65	0,05	0,95		99,73	7,1	33
20 FH-5590	74,9	0,14	12,85	0,2	0,6	0,03	0,16	1,15	3,5	4,9	0,06	1,3		99,79	3,7	16
21 FH-6000	74,75	0,13	12,25	0,9	0,3	0,03	0,14	1	3,4	5	0,05	1,8		99,75	3,8	21,6
22 O-6573 (L)	75,45	0,1	12,57	1,7		0,04	0,01	0,85	3,53	4,85			0,2	99,3		
23 FH-6830	74,65	0,11	12,05	1,1	0,2	0,03	0,17	0,8	3,6	5,05	0,06	1,9		99,7	3,8	21,8
24 FH-7385	76,2	0,01	12,75	0,65	0,35	0,02	0,13	0,35	4,15	4,05	0,04	1,2		99,9	12,3	37,4

Tab. 8.1: Gesamtgesteinanalyse Rotondo-Granit (Tunnelproben)

Nr./ Fundort	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	GV	Summe	U (ppm)	Th (ppm)
25 FH-7460	76,15	0,01	12,95	0,2	0,3	0,01	0,33	0,2	4,85	3,4	0,04	1,35		99,75	15,1	24,8
26 O-7478 (L)	77,54	0,05	12,49	1,3		0,04	n.b.	0,45	3,86	4,94			0,07	100,74		
27 S-3706 (L)	77,47	0,09	12,18	1,9		0,06	0,01	0,9	3,4	4,16			0,17	100,34		
28 S-6292 (L)	73,22	0,24	14,53	2,29		0,06	0,26	1,99	3,77	3,34			0,51	100,21		
Mittelwerte																
Zentralfazies (Proben Nr.11 - 16, 20 - 23)	74,46	0,16	12,83	0,74	0,73	0,03	0,29	0,95	3,49	4,86	0,07	1,26		99,78	4,52	19,14
Randfazies (Proben Nr. 1 - 10, 17, 18, 19, 24, 25, 26)	76,59	0,05	12,37	0,55	0,46	0,05	0,12	0,65	3,68	4,47	0,05	1,12		99,89	12,36	29,56
Proben (L) aus der Dissertation A. LOIDA (1979. LOIDA bestimmt das Gesamteisen als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .									Alle anderen Analysen aus LABHART (2005)							
R: Bedretto-Fenster, Metrierung ab Eingang Ronco. O, FH: Furka-Oberalb-Bahntunnel, Metrierung ab Oberwald																