

Zur ESR - Datierung holozäner und jungpleistozäner Muschelschalen – aktuelle Möglichkeiten und Grenzen

Gerhard SCHELLMANN¹ & Ulrich RADTKE²

Abstract

ESR dating has become an efficient tool in earth sciences for geochronological studies on different kinds of littoral deposits (coral reefs terraces, beach ridge systems, aeolianites) during the last ten years. Improvements in annual dose rate (D') estimation and the newly developed approach for equivalent dose (D_E) determination (D_E - D_{max} plot procedure) increase the precision of ESR dating of Holocene and Pleistocene mollusc shells. This is strongly supported by comparing ESR dating results with other numeric dating methods such as the radiocarbon (^{14}C) dating method. Nevertheless, some severe problems remain, which is illustrated by some high discrepancies in ages between articulated shells within the same stratigraphic unit. The uncertainties associated in ESR dating of marine mollusc shells coincide with problems in the determination of the intern and extern dose rate (D') and the calculation of the equivalent dose (D_E). Therefore, this study focuses on the influences on resulting ESR ages by a) a separate calculations of D' of the sedimentary content infilled in articulated mollusc shells and of the sedimentary surrounding, b) using different analyse methods (NAA, ICP-MS) for determination the sedimentary U, Th, K content and the U content in the mollusc shells itself, c) using thermal annealing procedures and other ESR signals than the common used signal at $g = 2,0006$ for D_E calculations. Further studies should concentrate on single aliquots measurements and the thermal behaviour of the signal $g = 2,0057$ in marine mollusc shells. All in all, ESR dating of marine mollusc shells has yielded some promising results and often permits the differentiation between Younger and Older Holocene shells and between the interglacial MIS 1, 5, 7 and 9.

1. Einleitung

Obwohl die Elektronen-Spin-Resonanz- (ESR)-Datierung an marinen Muschelschalen seit einigen Jahren innerhalb geochronologischer Fragestellungen angewendet wird (u.a. IKEYA & OHMURA 1981; RADTKE et al. 1981; MOLODKOV 1988, SCHELL-

¹ Institut für Geographie, Universität Bamberg, D-96045 Bamberg, gerhard.schellmann@uni-bamberg.de

² Geographisches Institut, Universität zu Köln, D-50923 Köln

MANN 1998; SCHELLMANN & RADTKE 1999), ist das Potential dieser relativ neuen Datierungsmethode immer noch nicht vollständig ausgeschöpft. So konnte inzwischen sowohl die Qualität von ESR-Spektrometern deutlich verbessert werden, als auch viele neue physikalische Erkenntnisse, wie z. B. über die Struktur und das Verhalten der zur Datierung verwendeten ESR-Signale, gewonnen werden. Einen ausführlichen Einblick in die ESR-Altersbestimmungsmethode, ihre physikalischen Grundlagen und Anwendungsbeispiele an verschiedenen Materialien geben u.a. GRÜN (1989a, 1989b, 2007), IKEYA (1993), RADTKE (1989), JONAS (1997), RINK (1997), BLACKWELL (2006) sowie SCHELLMANN et al. (im Druck). Trotz mancher in den letzten Jahren erzielten methodischen Fortschritte kann die Entwicklung der Methode hinsichtlich ihrer Anwendung an aragonitischen Muschelschalen noch immer nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

Dabei ist selbstverständlich zu beachten, dass jede Altersbestimmungsmethode ihre spezifischen methodischen Probleme besitzt, die nicht alle in der Fehlerberechnung berücksichtigt werden können. Selbst bei hoher analytischer Präzision sind fehlerhafte Alter nicht ausgeschlossen. Daher ist für die Akzeptanz einer neuen Datierungsmethode die „Kalibrierung“ an unabhängig ermittelten Altersdaten eine essentielle Voraussetzung für deren Glaubwürdigkeit. Bei der Datierung von Muschelschalen steht für systematische Vergleichsuntersuchungen nur eine halbwegs („marine ^{14}C -Reservoirereffekte“, s.u.) korrekte numerische Altersbestimmungsmethode, die Radio kohlenstoff (^{14}C)-Methode, zur Verfügung. Wegen der relativ geringen Datierungsreichweite der ^{14}C -Methode an Muschelschalen bis vor etwa 25-30 ka (ka = 1000 Jahre) können dazu allerdings nur relativ junge spätpleistozäne und holozäne Exemplare verwendet werden. Die Th/U-Datierung von Muschelschalen ist generell zu fehlerhaft, als dass sie für derartige Vergleichsdatierungen aussagekräftig wäre (SCHELLMANN 1998).

Die tatsächliche Qualität einer Datierungsmethode ist häufig von verschiedenen geogenen Faktoren abhängig, die nicht in die analytische Fehlerberechnung einfließen. Bei der ESR-Datierung mariner Muschelschalen sind es vor allem nicht quantifizierbare diagenetische Veränderungen im Datierungsmaterial sowie die zwischenzeitliche Zu- und Abfuhr radioaktiver Elemente (U, Th, K) oder auch Schwankungen der Paläowassergehalte (Abb. 1). Ebenso folgenreich für die Datierungsergebnisse sind bei der ESR-Altersbestimmung von Muschelschalen Überlagerungen des Datierungssignals durch Nebensignale und wahrscheinlich dadurch erzeugte diskontinuierliche Wachstumseigenschaften des Datierungssignals, was sich im Auftre-

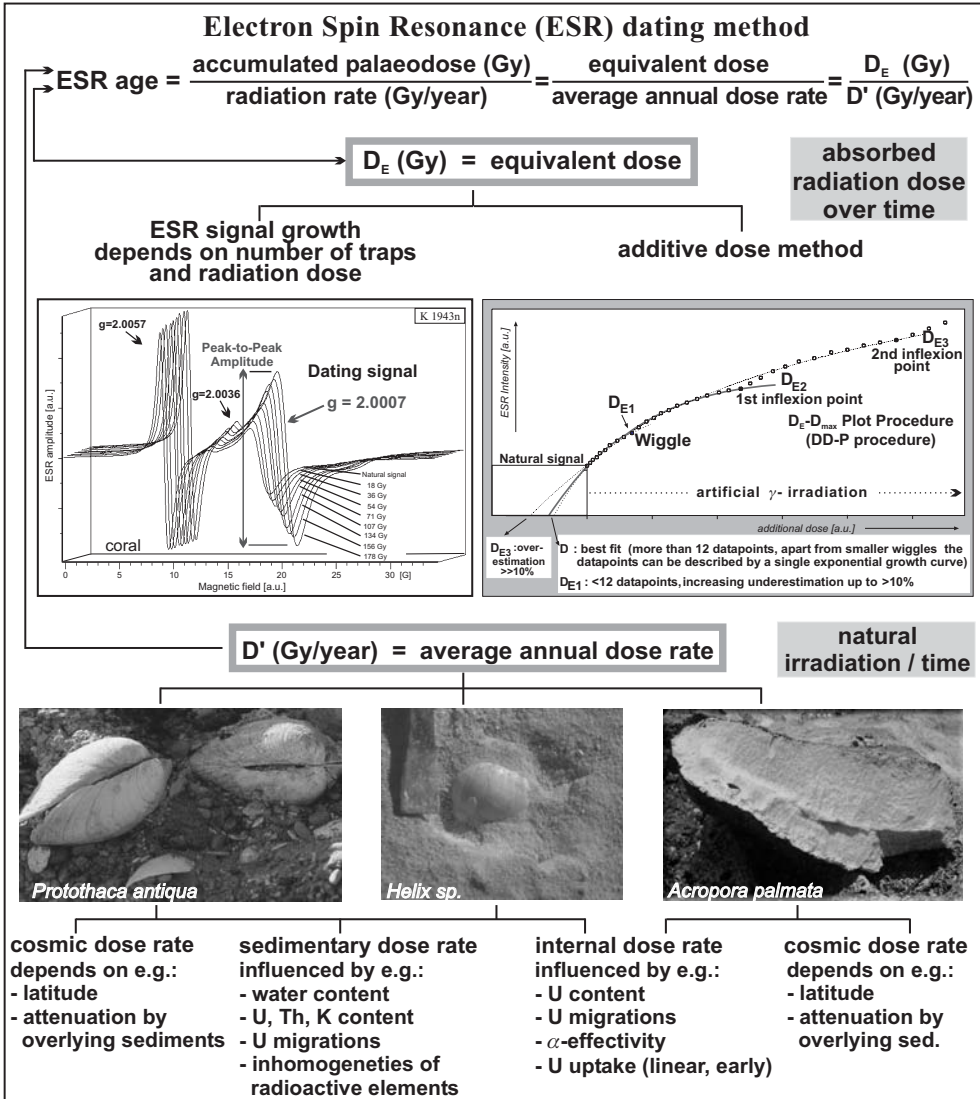


Abb. 1: Methodische Übersicht zur ESR-Altersbestimmung aragonitischer Muschelschalen und Steinkorallen.

ten sog. „Inflexionspunkte“ (s.u.) zeigt. Dabei handelt es sich um sprunghafte Zunahmen der Amplitude des Datierungssignals unter künstlicher Gammabestrahlung, woraus fehlerhafte D_E -Abschätzungen und damit fehlerhafte ESR-Alter resultieren.

Nachdem seit einigen Jahren moderne ESR-Spektrometer auch die relativ kleinen ESR-Signale holozäner Muschelschalen wiedergeben können, war es uns in den vergangenen fünf Jahren möglich, im Rahmen eines DFG-Projektes (Sche 465/2-1)

gezielt der Datierungsqualität der ESR-Altersbestimmungsmethode an holozänen aragonitischen Muschelschalen nachzugehen. Dabei bildeten parallel an den Muschelschalen vorgenommene ^{14}C -Altersbestimmungen eine unabhängige Qualitätskontrolle für die an den Muschelschalen erzielten ESR-Alter. Zusätzlich wurden mehrere aus einer Sedimentlage geborgene Muschelschalen datiert, die mit beiden Schalen noch zusammenhängen (beidschalig) und damit mit Sicherheit ein gleiches Sterbealter besaßen.

2. Physikalische Grundlagen der ESR-Altersbestimmungsmethode im Überblick

Die ESR-Altersbestimmungsmethode ist eine von verschiedenen strahlungsinduzierten Datierungsmethoden, die das Phänomen nutzen, dass zahlreiche natürliche Minerale (u.a. Aragonit, Calcit, Quarz) Dosimeteigenschaften besitzen. Letztere beruhen darauf, dass durch die natürliche geogene und kosmogene Strahlungsbelastung dieser Minerale Defekte im atomaren Gitterbau hervorgerufen werden, die Ladungen (ungepaarte Elektronen, freie Radikale) einfangen können. Die natürliche Strahlungsbelastung setzt sich zusammen aus der internen Strahlung in dem Mineral bzw. Fossil selbst (D'_{int} , interne Dosisrate: im wesentlichen Uran und Tochterprodukte), der Umgebungsstrahlung (D'_{ext} , externe Dosisrate: vor allem Uran, Thorium, Kalium) und die kosmogene Strahlung (D'_{cos} , kosmogene Dosisrate).

Die Amplitude eines ESR-Signals repräsentiert die Anzahl der mit Ladungen (ungepaarten Elektronen, freien Radikalen) besetzten Gitterdefekte. Jedes untersuchte Material weist ein charakteristisches ESR-Spektrum mit mehreren Einzelsignalen auf, aber nicht alle diese Signale sind für die Datierung geeignet. Ein Datierungssignal muss strahlungssensitiv und unter natürlichen Temperaturbedingungen auch thermisch stabil sein. Bei aragonitischen Molluskenschalen wurde bisher davon ausgegangen, dass das Signal bei $g = 2,0006$ die vorgenannten Bedingungen am besten erfüllt (u.a. SCHELLMANN & RADTKE 1999).

Ein ESR-Alter ist letztlich eine Funktion der Strahlenbelastung und der dadurch über die Zeit erzeugten und mit Ladungen gefüllten atomaren Gitterdefekte. Das Alter berechnet sich aus der Division der im Laufe der Zeit akkumulierten Paläodosis (D_{p}) durch die jährliche Dosisrate (D') (Abb. 1).

Da die Anzahl und Füllgeschwindigkeit paramagnetischer Gitterdefekte individuen-

spezifisch ist, wird das Äquivalent der akkumulierten Paläodosi (D_E) über eine sog. „additive Dosis-Wirkungskurve“ („additive dose method“) ermittelt. Dabei wird mit Hilfe künstlicher Beta- oder Gamma-Bestrahlung für jede Probe eine individuelle künstliche Bestrahlungs-Aufbaukurve erstellt und durch Extrapolation auf die x-Achse der D_E-Wert berechnet (Abb. 1).

Die kosmogene Strahlenbelastung (D'_{cos}) errechnet sich aus der Tiefe der Probe unter der Oberfläche, der Breitenkreislage sowie der Höhe über dem Meer (u.a. PRESCOTT & HUTTON 1994). Die natürliche Umgebungsstrahlung (D'_{ext}) wird entweder direkt im Gelände mit Hilfe eines tragbaren Gammadetektors gemessen oder über die analytische Bestimmung der Uran-, Thorium- und Kaliumgehalte in den umgebenden Sedimenten ermittelt, die interne Dosisrate (D'_{int}) in der Regel über die Bestimmung des Urangelhaltes.

3. Fragestellungen

Die ESR-Datierung aragonitischer Muschelschalen besitzt potentiell wesentlich mehr Fehlerquellen als es bei der inzwischen erfolgreichen Anwendung dieser Methode zur Datierung holozäner und pleistozäner aragonitischer Steinkorallen (u.a. SCHELLMANN & RADTKE 2003; SCHELLMANN et al. im Druck) der Fall ist (Abb. 1). Nicht nur die Bestimmung der Dosisrate ist infolge mehrerer Strahlenquellen (interne, sedimentäre und kosmische Dosisrate) schwierig, auch die Überlagerungen des ESR-Datierungssignals bei $g = 2,0006$ vor allem durch den sog. „A-Komplex“ beeinflussen die Datierungsqualität der ESR-Methode bei Anwendung an Muschelschalen enorm (s.u.).

Das Hauptaugenmerk der angestrebten methodischen Verbesserungen bei der ESR-Datierung aragonitischer Muschelschalen lag daher auf einer Überprüfung und Optimierung der in der Muschelschale gespeicherten Paläodosi (D_E, *equivalent dose*) und der durchschnittlichen jährlichen sedimentären Strahlenbelastung (D', *dose rate*). Weiterhin galt es zu testen, inwieweit bereits eine Optimierung der Bestrahlungsschritte und eine D_E-Bestimmung mit Hilfe der „D_E-D_{max}-Plot-Procedure (DDP)“ (SCHELLMANN & RADTKE 2001; RADTKE et al. 2003; SCHELLMANN et al. 2004) bereits signifikante Verbesserungen der ESR-Alter an Muschelschalen ermöglichen. Darüberhinaus wurde ebenfalls geprüft, inwieweit Erhitzungsverfahren nach der künstlichen Bestrahlung und vor der ESR-Messung in der Lage sind, eventuell vorhandene „instabile Komponenten“ (HOFFMANN et al. 2001: Fig 5 „unstable component“) zu entfernen und damit die ESR-Datierung an Muschelschalen deutlich zu verbessern.

Im Einzelnen konzentrierten sich diese methodischen Untersuchungen auf folgende Fragen:

1. Kann die natürliche geogene Strahlenbelastung (D') genauer erfasst werden, wenn nicht nur die U-, Th- und K-Gehalte im umgebenden Sediment, sondern zusätzlich auch noch deren Gehalte in der Sedimentfüllung, die in der Muschelschale eingeschlossen ist, berücksichtigt werden (Kap. 4)?
2. Welche Unterschiede ergeben sich bei der Bestimmung der internen und der sedimentären Dosisrate mit Hilfe von U-, Th- und K-Gehalten je nachdem, welches Analyseverfahren (NAA- oder ICPMS-Methode) zur Bestimmung der Gehalte verwendet wird (Kap. 5)?
3. Zu welchem Zeitpunkt bauen Muscheln Uran in ihre Schalen ein (Modelle der frühen oder linearen U-Aufnahme) (Kap. 6)?
4. Welche Verbesserung der Datierungsqualität ergeben sich allein durch Optimierungen der D_E -Bestimmung mit Hilfe „niedrig bestrahlter Aufbaukurven“ unter Anwendung der „ D_E - D_{max} -Plot-Procedure (DDP)“ ? Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich bei der ESR-Datierung aragonitischer Steinkorallen angewendet (SCHELLMANN & RADTKE 2001; RADTKE et al. 2003; SCHELLMANN et al. 2004) (Kap. 7).
5. Ist das bisher für Datierungszwecke verwendete ESR-Signal bei $g = 2,0006$ für die ESR-Datierung von Muschelschalen tatsächlich am besten geeignet (Kap. 8, Kap. 9)?
6. Kann die Datierungsqualität der ESR-Methode an aragonitischen biogenen Karbonaten durch Erhitzungsverfahren der Proben nach der Gamma-Bestrahlung und vor der ESR-Messung verbessert werden, wie es häufiger postuliert wird (u.a. HOFFMANN et al. 2001, MOLODKOV et al. 1998) (Kap. 10)?

4. Untersuchungen zur Bestimmung der natürlichen sedimentären Strahlenbelastung (D') einer Muschelschale

In der Vergangenheit haben wir bei den überwiegend beidschalig geborgenen Muscheln die jährliche sedimentäre Paläodosisrate separat über die U-, Th- und K-Gehalte des innerhalb der Muschel eingeschlossenen Sedimentes einerseits und im umgebenden Sediment andererseits bestimmt und in die Dosisratenberechnung einbezogen (SCHELLMANN & RADTKE 1997; SCHELLMANN 1998). Diese Methode ist relativ kostenintensiv und kann auch nur dann durchgeführt werden, wenn die zu datierende

Muschelschale mit beiden Schalen noch zusammenhängend geborgen wird und im umschlossenen Schalenraum Sediment für eine Bestimmung der U-, Th- und K-Gehalte vorhanden ist. Da letzteres nicht immer der Fall ist und um die Datierungskosten zu verringern, sind wir der Notwendigkeit einer derartigen separaten Abschätzung der Paläodosisrate erneut nachgegangen. Dazu wurden an einer Kollektion von sechzehn beidschaligen und mit Sedimentinhalt geborgenen Muschelschalen aus dem Holozän und dem letzten Interglazial die U-, Th- und K-Gehalte mit Hilfe von NAA- und ICP-MS-Analyseverfahren bestimmt. Die Berechnung der sedimentären Gamma-Dosisleistungen erfolgte einheitlich auf der Basis der jeweiligen maximalen Gehalte an U, Th, K in der sedimentären Füllung der Muschelschale und im direkten Umgebungssediment (Tab. 1).

Die Unterschiede zwischen den Gamma-Dosisraten der feinklastischen sedimentärer Füllung der Muschelschalen und dem umgebenden Sediment sind in der Regel deutlich und zwar unabhängig vom Alter der Muschelschale. Vergleicht man aber das relativ kleine, Strahlung emittierende Volumen des innerhalb der Muschelschale eingeschlossenen Sedimentkörpers (D'enc. sed.) mit dem wesentlich größeren Volumen des im Radius von 30 cm um die Muschelschale befindlichen Umgebungsmaterials (D'ext. sed.), dann reichen diese Unterschiede nicht aus, um sich in der gesamten Gamma-Strahlenbelastung auf die Muschelschale altersrelevant auszuwirken. Insofern kann auf eine separate Bestimmung der Gamma-Dosisleistung innerhalb der Sedimentfüllung einer Muschelschale verzichtet werden, zumindest dann, wenn sie

Tab. 1: Sedimentäre Gamma-Dosisleistung (mGy/a) berechnet aus den maximalen U-, Th-, K-Gehalten in a) der direkten Umgebung der Muschelschale (D'ext. sed.) und b) der Sedimentfüllung innerhalb der geschlossenen Muschelschale (D'enc. sed.).

Locality	Lab. No.	Age	D'ext. sed.	D'enc. sed.	dev. %
Pa04*1a	K 4500	5384 ± 46 ¹⁴ C BP	1263	964	-24
Pa04*1b	K 4501	5400 ± 25 ¹⁴ C BP	1468	1158	-21
	K 4502		1468	1016	-31
	K 4503		1468	909	-38
Pa04*3a	K 4505	MIS 5	1555	1457	-6
Pa04*3b	K 4506	MIS 5	1579	1922	+22
	K 4507		1579	1409	-11
Pa04*4a	K 4510	4334 ± 34 ¹⁴ C BP	1369	1303	-5
	K 4511		1369	1440	+5
Pa04*5	K 4512	MIS 5	1436	898	-37
	K 4513		1436	818	-43
	K 4514		1436	932	-35
	K 4515		1436	777	-46
Pa04*14a	K 4516	5351 ± 33 ¹⁴ C BP	713	676	-5
Pa02*27	K 4518	MIS 5	812	686	-16
	K 4519		812	919	+13

aus litoralen Sedimenten an der patagonischen Atlantikküste stammen.

5. Untersuchungen zur Abschätzung der sedimentären und internen Dosisrate mit Hilfe von U-, Th-, K-Gehalten ermittelt durch die NAA- und ICP-MS-Analysemethode

Die interne Dosisrate aragonitischer Muschelschalen wird fast ausschließlich von dem dort eingebauten Uran bestimmt. Daher besitzen Fehler in der Quantifizierung der internen Urangelhalte einen relativ bedeutenden Einfluß auf die ESR-Alter. Im Rahmen von Altersbestimmungsmethoden, die mit Strahlungsdefekten arbeiten (ESR, TL, OSL, IRSL), wird häufig die NAA-Methode („neutron activity analysis“) zur Quantifizierung der Urangelhalte verwendet. Systematische Urangelhaltsbestimmungen an holozänen Korallen konnten aber aufzeigen, dass je nachdem, welche der beiden zur Verfügung stehenden hochauflösenden Analysemethoden NAA oder ICP-MS („inductive coupled plasma mass spectrometry“) angewendet werden, signifikante Unterschiede in den ermittelten Gehalten zu verzeichnen waren (SCHELLMANN & RADTKE 2003a; RADTKE et al. 2003).

Ein entsprechendes Bild zeigen auch die Messergebnisse der Urangelhalte in den untersuchten Muschelschalen (Abb. 2). Je nach Analysemethode ergeben sich teilweise deutliche Unterschiede. Verglichen mit der ICP-MS-Methode sind die an denselben

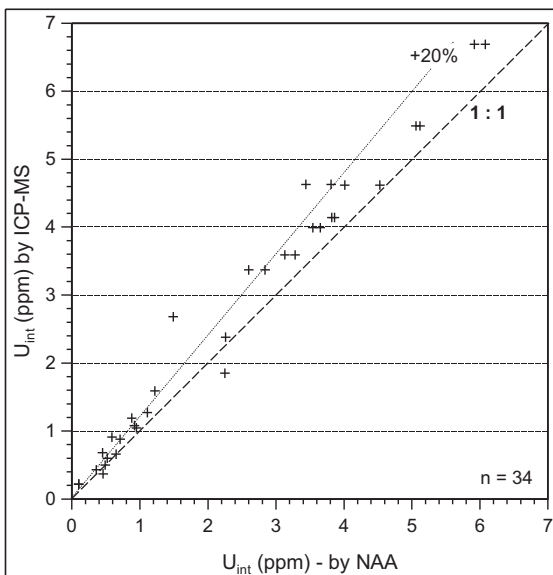


Abb. 2:

Direkter Vergleich von Doppelbestimmungen der Urangelhalte in Muschelschalen mit Hilfe der NAA- und der ICP-MS-Methode. Die NAA-Analysen wurden von der Fa. Becquerel (Australien) und die ICP-MS-Analysen vom Geol. Institut der Univ. zu Köln sowie vom Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt.

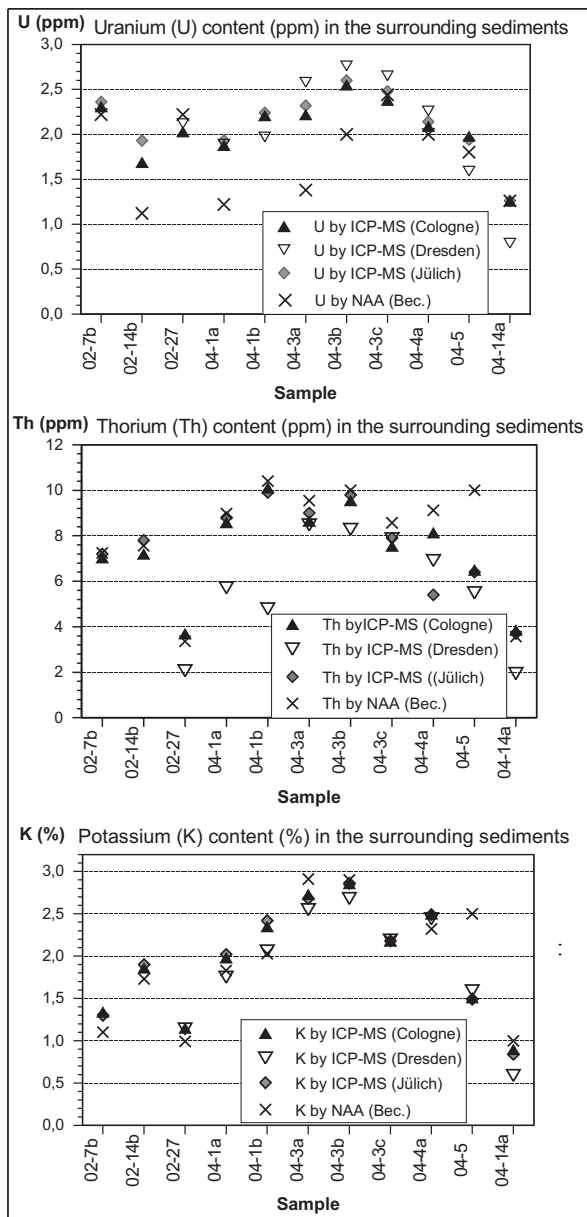


Abb. 3: Direkter Vergleich von Mehrfachbestimmungen der sedimentären U-, Th- und K-Gehalte mit Hilfe der NAA- und der ICP-MS-Methode. Die NAA-Analysen wurden von der Fa. Becquerel (Australien), die ICP-MS-Analysen vom Geol. Institut der Universität zu Köln, der Universität Dresden und dem Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt

Proben mit der NAA-Methode bestimmten Urangelhalte fast immer systematisch niedriger, teilweise über 20%. Die NAA-Methode ist damit häufig nicht in der Lage, das gesamte in einer Muschelschale gespeicherte Uran analytisch nachzuweisen. Derartige Unterbestimmungen können bei der ESR-Datierung holozäner Muscheln zu Altersüberschätzungen von einigen Jahrhunderten führen. Insofern sollten die Urangelhalte

in einer Muschelschale mit der ICP-MS-Methode bestimmt werden, zudem sollten mindestens Doppelanalysen durchgeführt und wegen der Tendenz zur Unterbestimmung die Maximalwerte der ermittelten Gehalte zur ESR-Altersberechnung verwendet werden.

Auch bei der Quantifizierung der sedimentären Dosisraten auf der Basis ihrer Uran- sowie Thorium- und Kalium-Gehalte zeigen sich abhängig vom Analyseverfahren häufiger Unterschiede in den Gehaltsbestimmungen (Abb. 3). Vor allem die sedimentären U-Gehalte erreichen bei der NAA-Bestimmung fast immer niedrigere Werte als die an denselben Proben durchgeführten Urangelhaltsbestimmungen mit der ICP-MS-Methode. Dagegen sind die mit der NAA-Methode ermittelten Th- und K-Gehalte fast immer höher als die der ICP-MS-Methode. Erfreulich ist, dass die von drei verschiedenen Labors durchgeführten massenspektrometrischen Analysen fast identische Werte ergaben. Insgesamt weisen diese Ergebnisse unseres Erachtens auf die Wichtigkeit von Doppel- und Dreifachbestimmungen unter Verwendung beider Analyseverfahren hin. Zur Berechnung der sedimentären Paläodosistraten sollten dann wegen der Tendenz beider Analyseverfahren zu Unterbestimmungen bei den Gesamtgehalten die jeweils erzielten maximalen U-, Th-, K-Werte verwendet werden.

6. Zur Frage eines frühen oder allmählichen Einbaus von Uran in eine Muschelschale

Ein Problem, das vor allem die Kalkulation der internen Dosisrate holozäner Muschelschalen stark betrifft, liegt darin, dass anders als bei Steinkorallen aragonitische Muschelschalen Uran vor allem erst nach ihrem Tode in die Schale aufnehmen. Deshalb sind die Urangelhalte rezenter Muschelschalen an der patagonischen Atlantikküste extrem niedrig. Überwiegend liegen diese zwischen 0,1 bis 0,2 ppm (Abb. 4).

Der maximale bisher bekannte Urangelhalt einer rezenter Muschelschale erreicht 0,7 ppm. Erst in den mehr als 2500 Jahre alten Muschelschalen treten deutlich höhere Gehalte von zum Teil weit über 2 ppm Uran auf. Sie erreichen bereits Größenordnungen, wie sie in pleistozänen Muschelschalen häufig vorkommen. Das weist unseres Erachtens darauf hin, dass Muschelschalen vor allem in den ersten 2500 Jahren nach ihrem Tode Uran in ihre Schale einbauen. Ein solcher, um wenige Jahrtausende verzögerte *post mortem* Uraneinbau ist bei der Berechnung von ESR-Altern pleistozäner Muschelschalen vernachlässigbar.

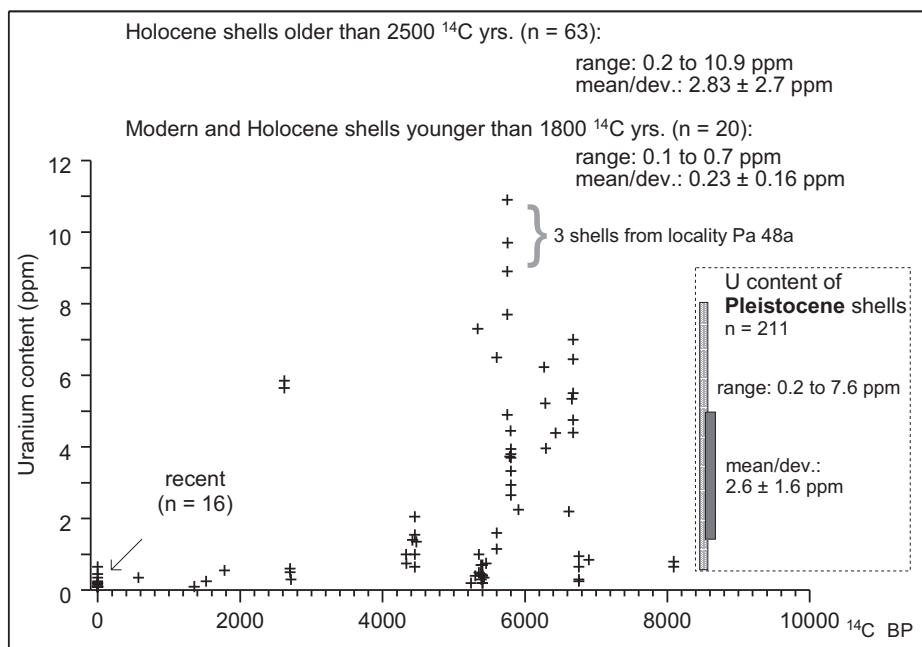


Abb. 4: Urangehalte (ppm) rezenter, holozäner und pleistozäner Muschelschalen. Neben den U-Gehalten von ^{14}C -datierten Muschelschalen sind auch die U-Gehalte von beidschaligen Muschelschalen aufgeführt, die *in situ* aus derselben ^{14}C -datierten Sedimentlage gesammelt wurden.

Eine andere Situation ergibt sich bei der ESR-Datierung holozäner Muschelschalen. Sofern diese Urangehalte von über 0,5 ppm besitzen und älter als 2500 Jahre sind, ist der zuvor allmählich erfolgte Uraneinbau in die Muschelschale bei der Kalkulation der internen Dosisrate zu berücksichtigen. Da der exakte Verlauf des *post-mortalen* Uraneinbaus nicht rekonstruierbar ist, liegt das tatsächliche ESR-Alter *prä-jungholozäner* Muschelschalen mit Urangehalten von über 0,5 ppm zwischen einem Alter, welches nach einem generellen linearen Uranaufnahmmodell („linear U-uptake model“) berechnet wurde und einem Alter, das nach der Annahme einer sehr frühen Uranaufnahme („early U-uptake model“) unmittelbar mit dem Absterben der Muschel berechnet wurde.

Für die ESR-Datierung jungholozäner Muschelschalen mit Urangehalten von über 0,5 ppm dürfte eine Altersberechnung nach dem linearen Uranaufnahmmodell am ehesten zutreffen. Je nach Anteil der internen Dosisrate (= Urangehalt der Muschelschale) an der Gesamtdosisrate können die Altersunterschiede zwischen beiden Modellen bei hohen Urangehalten von über 5 ppm bis zu 1000 Jahre und mehr betragen. Bei Urangehalten von unter 0,6 ppm ergeben sich dagegen in der Regel zwischen

beiden extremen Modellansätzen übereinstimmende ESR-Alter. Tab. 2 zeigt eine Beispielrechnung für die Auswirkungen höherer U_{int} -Gehalte bei konstanter externer Dosisrate auf das ESR-Alter einer mittelholozänen Muschelschale. Eine ausführliche Diskussion verschiedener Modelle der Uran-Aufnahme geben JONAS (1997: 968) und RINK (1997: 977ff.).

7. Untersuchungen zum ESR-Signalverhalten in Muschelschalen und deren Auswirkungen auf die D_E -Werte

Die untersuchten aragonitischen Muschelschalen der Gattung *Protothaca antiqua* zeigen ESR-Spektren mit 5 Hauptsignalen (Abb. 5, Tab. 3): 4 isotrope Signale ($g = 2,0057$, $g = 2,0031$, $g = 2,0018$, $g = 2,0006$) und ein relativ breiter rhombischer A-Signalkomplex, der nach BARABAS (1989) zwei Zentren (Z) besitzt (Z1: $g_x = 2,0032$, $g_z = 2,0014$ und $g_y = 1,9973$; Z2: $g_x = 2,0026$, $g_z = 2,0018$ und $g_y = 1,9972$). Letzterer überlagert vor allem die linke Schulter des Datierungssignals bei $g = 2,0006$. Einige Aspekte zur physikalischen Natur der auftretenden Hauptsignale sind in Tab. 3 zusammengestellt.

In den aragonitischen Muschelschalen der Gattung *Protothaca antiqua* sind alle ESR-Signale strahlungssensitiv und daher potentiell als Datierungssignal geeignet (Abb. 6). Im natürlichen ESR-Spektrum rezenter Muschelschalen ist im Bereich des 2,0057er Signals ein breiter Signalsattel ausgebildet, der sich aber bei schwacher künstlicher Gammabestrahlung in der Größenordnung von 4 Gy in zwei Einzelsignale mit g -Werten bei ca. 2,0057 und 2,0066 aufspaltet. Das 2,0066er Signal resultiert wahrscheinlich von einem organischen Radikal, da es im natürlichen Signal mittelholozäner Muschelschalen (älter als 5000 ^{14}C -Jahre) weitgehend ausgelöscht ist (Abb. 6: mitte) und im Spektrum pleistozäner Muschelschalen nicht mehr auftritt (Abb. 6: unten).

Wichtig für das Verständnis bestimmter thermischer ESR-Signalreaktionen (s.u.)

Tab. 2:

Ungefähre Zunahme der ESR-Alter an holozänen Muschelschalen je nach U-Gehalt bei Berechnung des ESR-Alters auf der Basis einer linearen Uranaufnahme (linear U-uptake model) bzw. bei Annahme einer sehr frühen Uranaufnahme (early U-uptake model).

U content (ppm)	linear U-uptake model (ESR age difference to early U-uptake model)
<0.6	same age
0.7	+140 yrs.
1.0	+200 yrs.
1.5	+270 yrs.
2.0	+350 yrs.
2.5	+400 yrs.
3.0	+460 yrs.
3.5	+510 yrs.
4.0	+560 yrs.
4.5	+600 yrs.
5.0	+640 yrs.

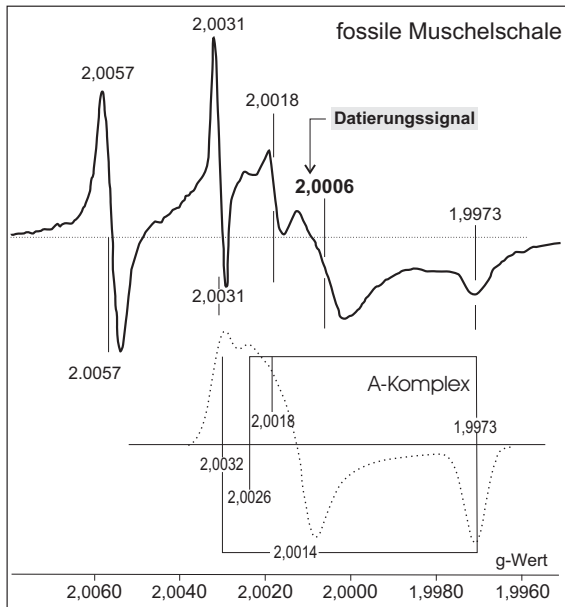


Abb. 5: ESR-Spektren fossiler Muschelschalen mit dem A-Komplex, der das verwendete Datierungssignal ($g = 2,0006$) überlagert (verändert nach BARABAS 1989: Abb. III.5).

Tab. 3: ESR-Signale mariner aragonitischer Muschelschalen und einige ihrer wesentlichen Eigenschaften (Quelle: eigene Untersuchungen sowie BAHAIN et al. 1994; BAHAIN et al. 1995; BARABAS 1989; BARABAS et al. 1992;^{1)BRUMBY & YOSHIDA (1994); 2)GRÜN 1989 a, b; 3)IDRISSI et al. 1996; 4)KATZENBERGER 1989; KATZENBERGER & WILLEMS 1988; SCHELLMANN & RADTKE 1999; WALTHER et al. 1992; YOKOYAMA et al. 1988).}

g-Wert (± 0,0001)	Breite (G)	Symmetrie	Physikal. Natur	Mikro- wellen- sättigung	Bestrahlung	Thermische Nachbehandlung v.a. BAHAIN et al. (1994), ergänzt	Vorkommen
2,0057	0,7	isotrop	SO ₂ ⁻ stabilisiert durch H ₂ O ²⁾	>20 mW	γ-sensitiv, bei ca. 250 – 300 Gy gesättigt, (thermisch aktiviert) ^{1,4)}	bis ca. 80°C stabil, ca. 80 - 150°C starker Anstieg, >200°C Abnahme ²⁾	fossile Schalen; rezente u. holozäne Schalen: Überlagerung durch vermutlich org. Radikal
2,0031	0,15	isotrop	SO ₃ ⁻	1 mW	γ-sensitiv, bei ca. 225 – 280 Gy gesättigt	bis ca. 120°C stabil, danach Abnahme	fossile Schalen
2,0018	0,8	isotrop	?	5 mW	γ-sensitiv	bis ca. 100°C schwache Abnahme, 150°C starke Abnahme	fossile Schalen
2,0006	1,5	isotrop	CO ₂ ⁻ stabilisiert durch H ₂ O	>200 mW	γ-sensitiv	bis ca. 80°C stabil, ca. 80 - 120°C schwacher Anstieg, 150°C starke Abnahme	fossile Schalen, vereinzelt in rezenten Schalen als sehr schwaches Signal ³⁾
A-Komplex (BARABAS et al. 1992): gx = 2,0030 gz = 2,0015 gy = 1,9973	1,5 - 3	ortho- rhombisch	CO ₂ ⁻	15 mW	γ-sensitiv	Anwachsen bei Temperaturerhöhung >150°C Auslöschung	fossile Schalen

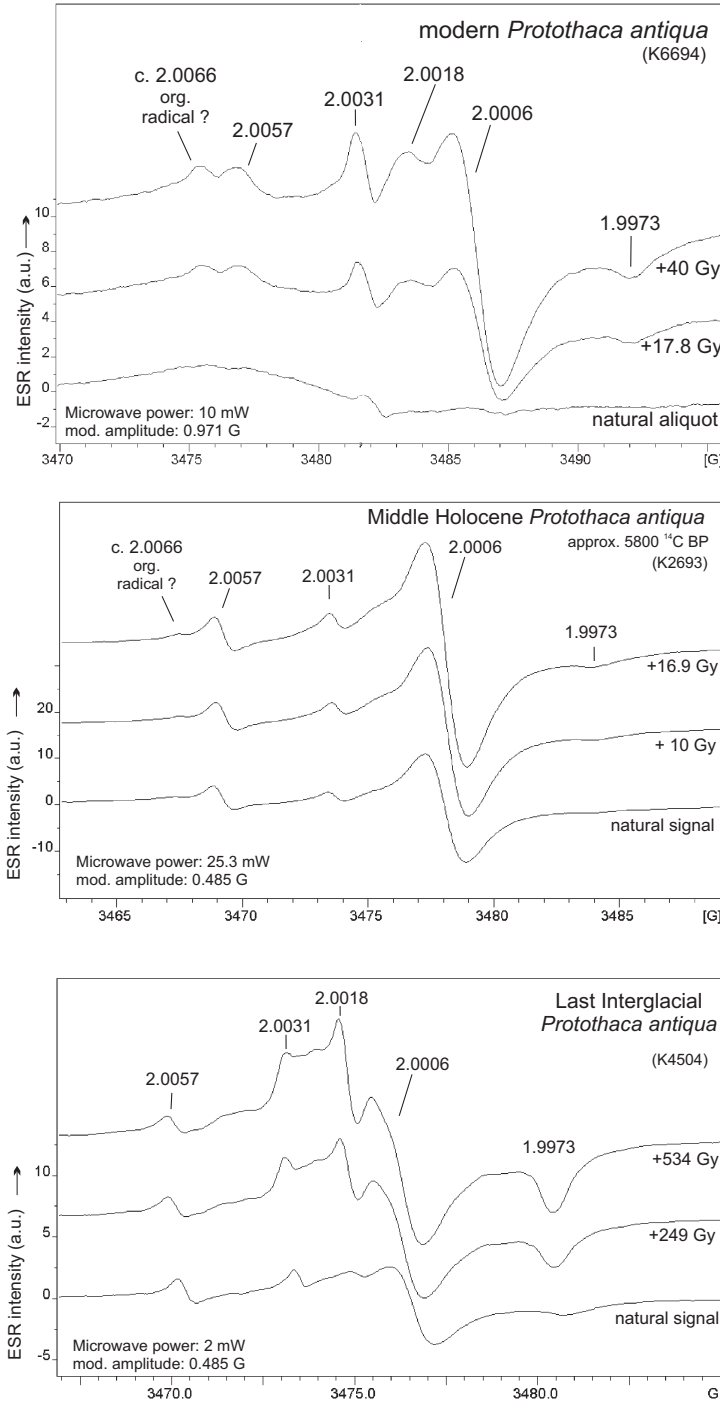


Abb. 6: ESR-Spektren rezenter, mittelholozäner und letztinglazialer Muschelschalen der Gattung *Protothaca antiqua* und deren Verhalten unter künstlicher Gammabestahlung bei unterschiedlichen ESR-Messparametern (Mikrowellenleistung, Modulationsamplitude).

ist der Aspekt, dass die beiden isotropen Signalzentren bei $g = 2,0057$ (SO_2^-) und bei $g = 2,0006$ (CO_2^-) vom umgebenden Kristallwasser beeinflusst werden (IDRISSI et al. 1996; MIKI & KAI 1991). In den untersuchten aragonitischen Muschelschalen verringert sich wahrscheinlich deswegen bei thermischer Aktivierung des Kristallwassers durch Erhitzung auf 150°C die Signalamplitude des Datierungssignals ($g = 2,0006$) bereits nach wenigen Stunden (14h) um 45-60% der ursprünglichen Ausgangshöhe (s.u., Abb. 16). Gleichzeitig erhöht sich die Signalamplitude bei $g = 2,0057$ extrem (s.u.). YOKOYAMA et al. (1988) beobachteten ein ähnliches Verhalten in paläolithischen Kalziten und sehen darin den Beleg für einen Elektronentransfer vom 2,0031er und 2,0007er Signal zum 2,0057er Signal, was in der Folge allerdings nicht unumstritten blieb (siehe auch MARTINEZ et al. 2001).

Im Gegensatz zum Datierungssignal wird das Signal bei $g = 2,0057$ erst bei stärkerer Erwärmung auf $350-450^\circ\text{C}$ vollständig abgebaut (IDRISSI et al. 1996: 5332) und besitzt damit die höchste thermische Stabilität aller auftretenden ESR-Signale. Damit wäre dieses Signal eigentlich am ehesten für Datierungszwecke geeignet. Dieses Signal ist aber bereits bei Dosisraten von etwa 250 bis 300 Gy gesättigt (Abb. 7). Auch bei Korallen ist das Signal nach YOSHIDA & BRUMBY (1999: 1533) bei etwa 300 Gy gesättigt. Es kann, falls überhaupt, nur für die Datierung relativ junger, in der Regel prä-letztinterglazialer Muschelschalen verwendet werden (siehe Kap. 10). Leider streuen die Einzelwerte der Dosis-Wirkungskurven oft derartig stark, dass eine exakte D_E -Berechnung nicht möglich ist. Sofern eine D_E -Berechnung möglich

Tab. 4: D_E -Werte holozäner aragonitischer Muschelschalen berechnet für verschiedene strahlungssensitive ESR-Signale (g-Werte).

Lab. No.	Amplitude 2.0057	Amplitude 2.0031	Amplitude 2.0006
K2600	extr. scattering	c. 5 ± 2	9.11 ± 1.45
K2602	extr. scattering	extr. scattering	6.31 ± 0.68
K2680	c. 33 ± 2	extr. scattering	7.62 ± 0.37
K2681	c. 16 ± 3	extr. scattering	7.98 ± 0.44
K2444a	extr. scattering	extr. scattering	10.28 ± 0.12
K2695	13 ± 1	10.1 ± 0.9	7.29 ± 0.14
K2694	c. 20 ± 2	extr. scattering	10.98 ± 0.57
K2693	c. 33 ± 2	extr. scattering	11.72 ± 0.48
K2692	11.6 ± 1.5	extr. scattering	8.45 ± 0.88
K2691	c. 16 ± 3	extr. scattering	11.40 ± 0.97

c. = approximation due to scattering of data points.

ist, sind die resultierende D_E -Werte (Tab. 4) und damit auch die ESR-Alter verglichen mit den zugehörigen ^{14}C -Altern deutlich zu hoch.

Auch das strahlungssensitive Signal bei $g = 2,0031$ ist aus mehreren Gründen nicht als Datierungssignal geeignet. Dieses Signal ist ebenfalls bereits bei Dosisleistungen von etwa 225 bis 280 Gy gesättigt (Abb. 7). Es könnte daher potentiell nur für die Datierung relativ junger prä-

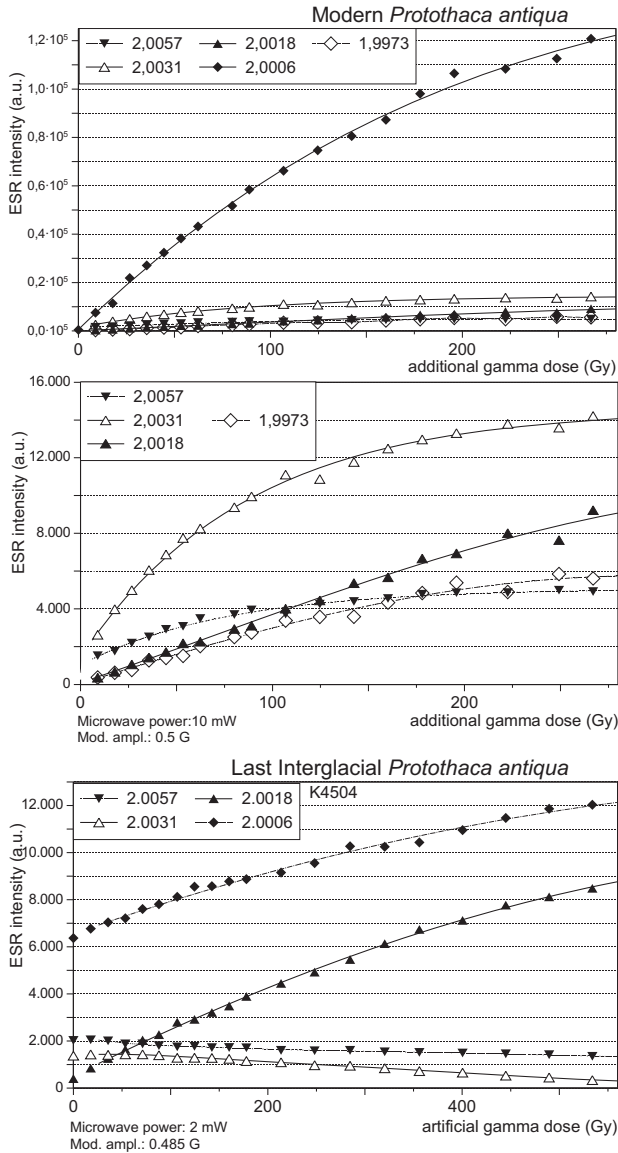


Abb. 7: Strahlungsinduziertes ESR-Signalwachstum einer rezenten und einer letztinterglazialen Muschelschale der Gattung *Protothaca antiqua*. In der Mitte ist eine Vergrößerung der unteren 4 Signale aus der oberen Abb. zu sehen. Das 2,0031er Signalwachstum stagniert bei der rezenten Muschelschale ab etwa +225 Gy künstlicher Bestrahlungsdosis. Bei der letztinterglazialen Schale, die eine D_E von etwa 280 Gy gespeichert hat, zeigt das 2,0031er Signal kein Signalwachstum. Im Gegenteil ab einer künstlichen Bestrahlungsdosis von +70 Gy (Gesamtsumme gespeicherte und künstliche D_E : ca. 350 Gy) nimmt die Signalamplitude ab, vermutlich als Folge einer Überlagerung der rechten Schulter des Signals durch den stärker wachsenden A-Komplex. Das 2,0057er Signal ist ebenfalls bereits bei relativ niedriger Bestrahlungsdosis von etwa 250 (rezente Schale) bzw. 300 Gy (letztinterglaziale Schale) gesättigt. Bei darüber hinausgehender Bestrahlungsdosis nimmt seine Signalamplitude ab.

letztinterglazialer Muschelschalen verwendet werden. Hinzu kommt aber, dass auch sein Signalwachstum häufig relativ unruhig verläuft und damit entweder keine genaue D_E -Kalkulation zulässt oder die resultierenden D_E -Werte und damit die ESR-Alter zu hoch ausfallen (Tab. 4). In rezenten Muschelschalen der Gattung *Protothaca antiqua* tritt es erst bei einer Gammabestahlung von mehr als 2 Gy als relativ kleines Signal auf und zeigt in pleistozänen Muschelschalen eine deutliche Signalamplitude

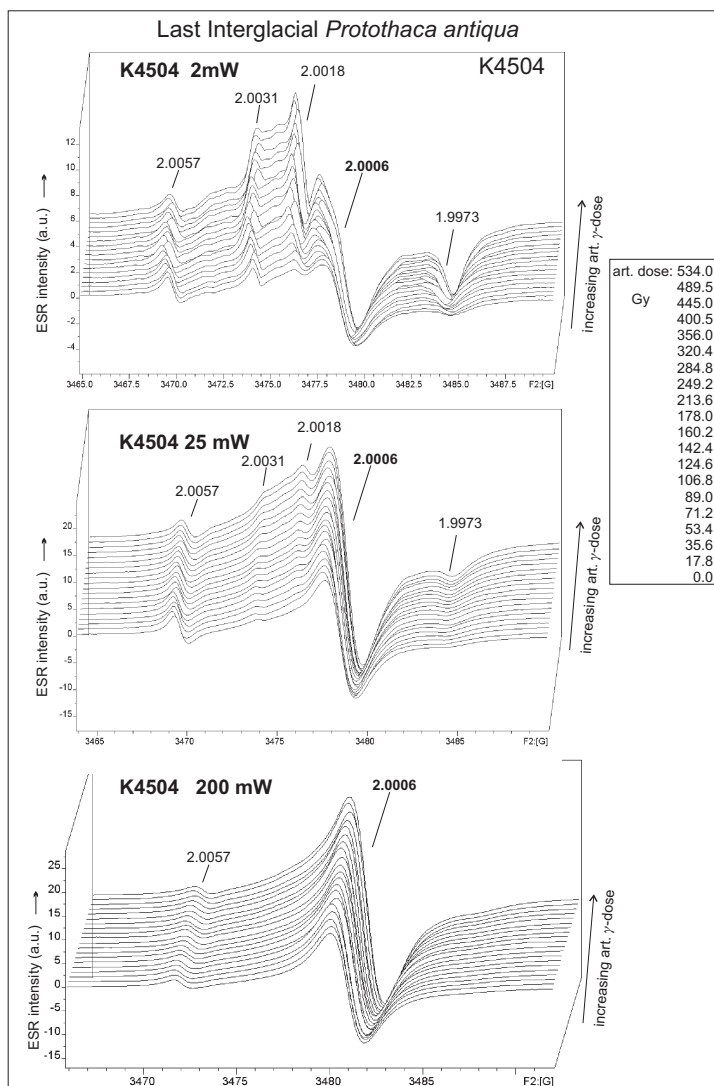


Abb. 8: Kumulierte (5 Scans) ESR-Signalspektren einer letztinterglazialen Muschelschale (*Protothaca antiqua*), die mit drei verschiedenen Mikrowellenleistungen aufgenommen wurden: 2 mW (obere), 25 mW (mittlere), 200 mW (untere). Die Modulationsamplitude betrug bei allen drei Messungen 0,5 G.

mit starkem strahlungsinduzierten Signalwachstum.

Da nur isotrope strahlungssensitive ESR-Signale in Pulverspektren als Datierungssignale geeignet sind, bleibt neben dem bisher verwendeten Datierungssignal bei $g = 2,0006$ nur noch das Signal bei $g = 2,0018$. Es ist allerdings ebenfalls nicht für Datie-

rungszwecke geeignet. In den untersuchten rezenten und holozänen Muschelschalen ist das Signal nur bei niedriger Mikrowellenleistung als schwacher Peakansatz (nur etwa 3-5% der Signalamplitude des 2,0006er Signals) erkennbar. Dagegen besitzen pleistozäne Muschelschalen ein kräftiges 2,0018er Signal, dessen Amplitude bei Bestrahlung stark zunimmt (Abb. 6). Die rechte Schulter des Signals wird vom 2,0006er Signal überlagert. Das führt dazu, dass bei Wahl einer zu hohen Mikrowellenleistung von mehr als 25 mW mit zunehmender Strahlendosis beide Signale sehr stark oder auch vollständig verschmelzen. Aber selbst bei Messung mit niedriger Mikrowellenleistung von beispielweise 2 mW (Abb. 8 oben) ist es nicht als Datierungssignal pleistozäner Muschelschalen geeignet. Die resultierenden D_E -Werte sind viel zu niedrig. Sie liegen in Größenordnungen, wie sie bei spätglazialen bis holozänen Muschelschalen vorkommen. Zum Beispiel ergibt sich für die mit 2 mW gemessenen letztinterglazialen Muschelschale K4504 (Abb. 8 oben) bei Verwendung des 2,0018er Signals eine D_E von etwa 15 Gy (statt ca. 280 Gy bei Verwendung des 2,0006er Signals). Daraus würde ein holozänes und nicht das korrekte pleistozäne ESR-Alter resultieren.

Damit steht als potentiellies Datierungssignal an aragonitischen Muschelschalen letztendlich nur das isotrope und strahlungssensitive 2,0006er Signal zur Verfügung, sofern man nicht über thermische Behandlungen der Proben in das Signalwachstum eingreifen möchte (Kap. 10). Seit Mitte der 1990er Jahre haben wir uns um eine Optimierung der ESR-Datierung aragonitischer Muschelschalen und Korallen mit Hilfe dieses Datierungssignals bemüht und insbesondere Verbesserungen im Bereich der D_E -Bestimmung vorgenommen (SCHELLMANN 1998; SCHELLMANN & RADTKE 1997; 1999; 2001). Einen Schwerpunkt bildete dabei die Untersuchung des Wachstumsverhaltens des ESR-Signals $g = 2,0006$ bei künstlicher Gamma-Bestrahlung (^{60}Co -Quelle). Bereits KATZENBERGER & WILLEMS (1988) konstatierten, dass die Amplitude dieses Signals bei Molluskenschalen unter künstlicher Gamma-Bestrahlung nicht einfach exponentiell bis zu einem Sättigungswert wächst, sondern dass in der Regressionskurve sog. „Inflexionspunkte“ (Abb. 1: „*inflexion point*“) existieren, an denen das Signalwachstum sprunghaft zu- bzw. abnimmt. Die physikalische Natur dieser Inflexionspunkte ist bisher nicht abschließend geklärt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind sie das Ergebnis der Überlagerung des Datierungssignals durch den „A-Komplex“. Er besitzt gegenüber dem 2,0006er Signal mit zunehmender Bestrahlungsdosis ein dominierendes Wachstum (KATZENBERGER & WILLEMS 1988; BARABAS et al. 1992). Es kann aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden, dass Inflexionspunkte auf

atomare Gitterdefekte zurückzuführen sind, die durch die hohe künstliche Gamma-Bestrahlung erzeugt werden (GRÜN 1990). Immerhin übersteigt die bei der künstlichen Bestrahlung verwendete Dosisrate die Werte, die bei natürlicher Strahlungsexposition auftreten, um den Faktor 10^6 .

Es ist bisher nicht möglich, Inflexionspunkte durch Änderung der ESR-Messparameter oder durch Erhitzungsverfahren zu eliminieren, ohne dabei das Datierungssignal selbst zu beeinflussen (Kap. 10). Das bedeutet aber für die Bestimmung eines D_E -Wertes, dass nur der „ungestörte“, relativ niedrig bestrahlte erste Teil einer Dosis-Wirkungskurve vor dem Erreichen eines ersten kräftigen Inflexionspunktes zur D_E -Berechnung verwendet werden sollte (Abb. 1; Details in SCHELLMANN & RADTKE 2001; 2003). Nur dieser Bereich scheint vom Signalaufbau des Datierungssignals dominiert zu werden und ist wahrscheinlich dem natürlichen Intensitätsaufbau am ehesten vergleichbar. Dieser Bereich der Kurve kann zudem mit einer einfachen exponentiellen Sättigungskurve mathematisch korrekt beschrieben werden. Statt der früher üblichen wenigen Bestrahlungsschritte, wobei im Mittel meist nur 5 bis 8 Aliquots pro Probe mit teilweise sehr hohen künstlichen Bestrahlungsschritten verwendet wurden, sind nun viele enge Bestrahlungsschritte notwendig. Es werden in der Regel 20, manchmal auch mehr Aliquots benötigt. Aus statistischen Gründen sind aber immer mehr als 12 Datenpunkte zur D_E -Berechnung notwendig (SCHELLMANN & RADTKE 2001). Es werden relativ geringe künstliche Bestrahlungsdosen appliziert, wobei die maximal verwendete Bestrahlungsdosis das zwei- bis dreifache des D_E -Wertes betragen sollte. Eine objektive, standardisierte Methode zur Berechnung des D_E -Wertes bietet ein „plateau-screening“-Verfahren (SCHELLMANN 1998; SCHELLMANN & RADTKE 1997), welches als D_E - D_{\max} -Plot (DDP)-Prozedur bezeichnet wird (SCHELLMANN & RADTKE 1999; 2001).

Alle hier verwendeten D_E -Werte wurden mittels dieser Methode bestimmt. Dazu wurden die Muschelschalen nach Entfernung des Schalenschlusses (zwecks genauere Quantifizierung der Schalendicke) von Hand gemörsert und von der Fraktion 125-250 μm 20 oder mehr Aliquots mit exakt 0,2000 g Gewicht eingewogen. An der Feinfraktion <125 μm wurde röntgendiffraktometrisch der Aragonit- und Kalzitgehalt bestimmt. Bei allen Proben konnte kein Kalzitgehalt festgestellt werden, was auch dadurch bestätigt wurde, dass in den ESR-Spektren keine Mn^{2+} -Linien auftraten.

Die zur ESR-Datierung vorgesehenen Aliquots wurden unter einer ^{60}Co -Quelle der Universitätsklinik Düsseldorf mit Dosisraten zwischen 0,8 und 2,5 Gy/min be-

strahlt. Die Aliquots der holozänen Muschelschalen wurden bis maximal 11 Gy bzw. 17 Gy und die der letztinterglazialen Muschelschalen bis max. 400 Gy bzw. 534 Gy bestrahlt. Damit betrug die jeweils eingesetzte maximale Bestrahlungsdosis etwa das Zwei- bis Dreifache der D_E .

Typische ESR-Messparameter waren: 25 mW Mikrowellenleistung, 0,5 G Modulationsamplitude, 41,9 s Scan-Zeit, 40–50 G Scan-Breite. Bei den pleistozänen Schalen wurden 5 Scans, bei den holozänen 40 Scans akkumuliert. Alle D_E -Werte wurden mit dem Programm „Fit-sim“ (Version 1993) und die ESR-Alter sowie Dosisleistungswerte mit dem Programm „ESR-Data V.6“ (Version 1999) von RAINER GRÜN berechnet. Bei der Altersberechnung wurde ein k-Faktor von $0,1 \pm 0,02$ verwendet. Die ESR-Messungen wurden auf einem Bruker ESP 300E X-Band-Spektrometer (Univ. Köln) durchgeführt.

Bei den ESR-Messungen wurde eine mittelhohe Mikrowellenleistung von 25 mW gewählt, um a) das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung zu verbessern und b) das 2,0006er Signal mit seiner hohen Mikrowellensättigung bei mehr als 200 mW (Tab. 3) gegenüber den anderen ESR-Signalen mit ihrer deutlich niedrigeren Mikrowellensättigung zu verstärken (Abb. 9).

Bei weiterer Erhöhung der Mikrowellenleistung auf über 100 mW und unter Beibehaltung einer kleinen Modulationsamplitude von hier 0,5 G (also keine Übermodulation wie von MOLODKOV 1998 verwendet; siehe dazu auch BARABAS et al. 1992: 168 sowie JONAS 1997) kommt es zur Reduzierung des ESR-Molluskenspektrums auf zwei Signale bei $g = 2,0057$ und $g = 2,0006$ (Abb. 8: unten, Abb. 9). Dabei ist das 2,0006er Datierungssignal das dominierende strahlungssensitive Hauptsignal. Seine Signalbreite beträgt ca. $1,8 \pm 0,2$ G und entspricht damit der Signalbreite, wie sie auch bei Messungen mit niedrigerer Mikrowellenleistung auftritt. Der wesentliche Unterschied zu den Messungen derselben Proben bei niedrigerer und mittlerer Mikrowellenleistung liegt darin, dass nun die Signalamplitude bezogen auf ein „25 mW-Spektrum“ mehr als doppelt so groß ist.

Obwohl die anderen Signale wie der A-Komplex in der Aufzeichnung des ESR-Spektrums nun nicht mehr erkennbar sind, sind deren Signalzentren weiterhin existent und überlagern das Datierungssignal (u.a. BARABAS et al. 1992; SCHELLMANN & RADTKE 1999). Im günstigsten Fall ermöglicht die enorme Verstärkung des 2,0006er Signals durch Verwendung einer extrem hohen Mikrowellenleistung eine relative Abschwächung der anderen Signalzentren (s.a. LYONS et al. 1988, YOSHIDA & BRUMBY

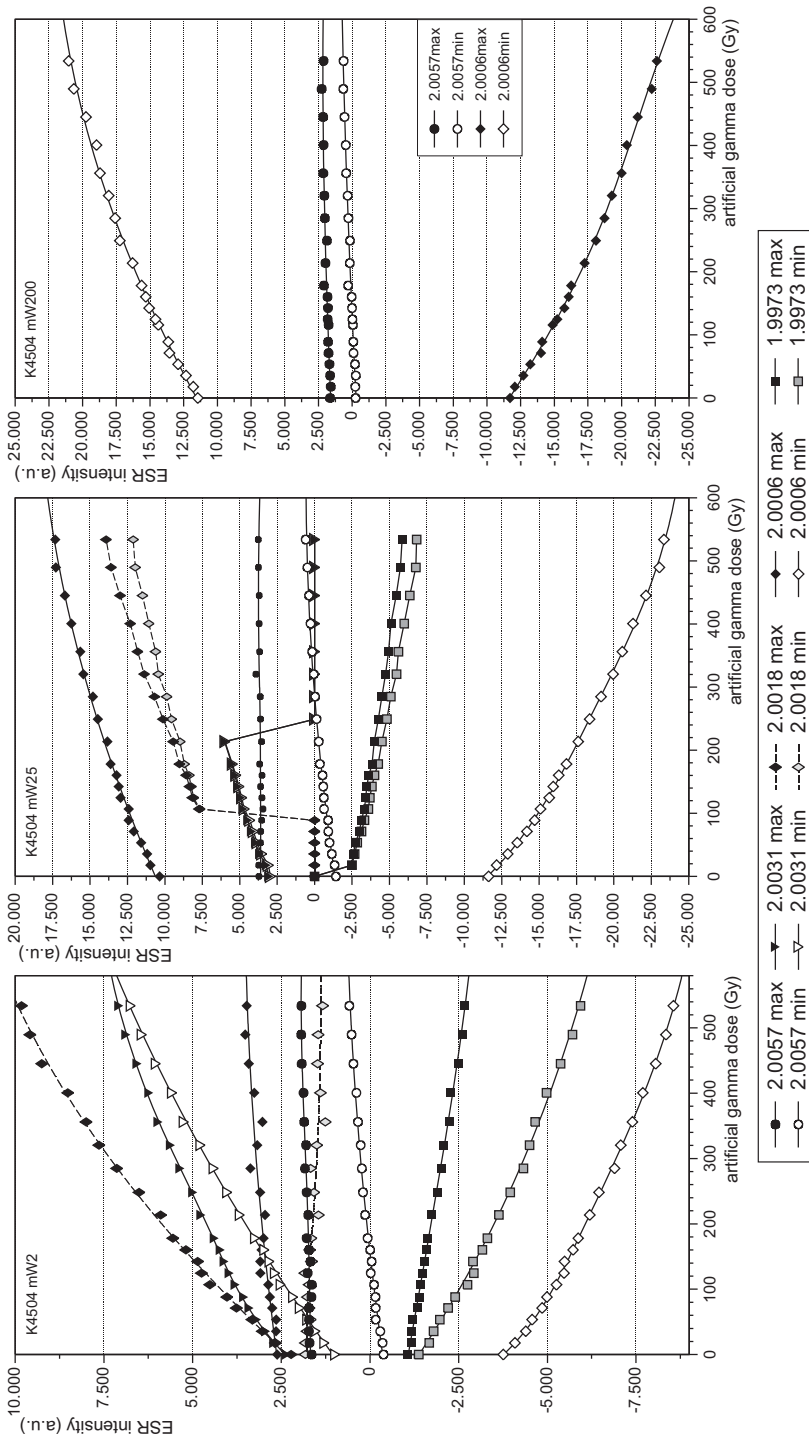


Abb. 9: Veränderungen der ESR-Signalamplituden (min = Basis ; max = Top des Signals) je nach Mikrowellenleistung gemessen an einer letztinterglazialen Muschelschale der Gattung *Protothaca antiqua*.

Tab. 5: D_E -Werte und ESR-Alter holozäner Muschelschalen, die mit mittlerer (25,3 mW) und extrem hoher Mikrowellenleistung (200 mW) gemessen wurden.

Locality	Lab. No.	^{14}C \pm	cal. BP	DE \pm	ESR age \pm early	ESR age \pm linear	DE \pm	ESR age \pm early	ESR age \pm linear
					microwave power: 25.3 mW			microwave power: 200 mW	
04-1a*1	K4500	5384 46	5639-5878	9.4 0.7	6601 575	6601 575		extreme scattering of data points	
04-1b*1	K4501	5400 25	5652-5882	10.0 0.9	6412 619	6412 619	6.4 0.5	4119 334	4119 334
04-1b*2	K4502		dto.	7.7 0.7	4825 484	4825 484	6.9 0.5	4270 379	4270 379
04-1b*3	K4503		dto.	8.8 0.4	4829 339	4829 339	7.3 0.9	4396 308	4396 308
04-4a*1	K4510	4334 34	4373-4574	7.6 0.4	4984 343	5181 361	5.7 0.3	3728 73	3872 281
04-4a*2	K4511		dto.	8.5 0.3	5341 333	5568 351	7.8 0.5	4878 389	5085 410
04-14a*1	K4516	5351 33	5616-5837	5.8 0.3	7329 458	7329 458	4.0 0.1	5080 231	5080 231

1999). Daher berechtigt dieses Vorgehen zur Annahme, dass dadurch zumindest die D_E -Werte holozäner Muschelschalen exakter bestimmt werden können.

Wie die ersten Ergebnisse von ESR-Messungen holozäner Muschelschalen unter Verwendung einer extrem hohen Mikrowellenleistung von 200 mW zeigen (Tab. 5), tendieren die resultierenden D_E -Werte und damit auch die ESR-Alter zu Altersunterbestimmungen. Unabhängiges Qualitätskriterium der erzielten ESR-Alter sind die von Dr. Bernd Kromer (Universität Heidelberg) an der zweiten Schalenhälfte durchgeführten konventionellen ^{14}C -Altersbestimmungen.

Bei pleistozänen Muschelschalen, die in der Regel ein kräftiges 2,0018er Signal besitzen (Abb. 6 unten, Abb. 8 oben), kommt es bei einer ESR-Messung unter Verwendung hoher Mikrowellenleistungen (in der Regel bei $>25,3\text{mW}$) zur Verschmelzung der 2,0018er und 2,0006er Signale, ohne dass ersichtlich ist, welches der beiden Signalzentren mit welchen Anteilen an der Signalamplitude des resultierenden Hauptsignals beteiligt ist. Die Wahl der Mikrowellenleistung sollte daher eine Trennung beider Signale ermöglichen. In der Regel liegt die maximal einsetzbare Mikrowellenleistung bei letzt- und vorletztinterglazialen Muschelschalen bei 25 mW, bei noch älteren Schalen auch schon bei 10 mW.

8. Vergleich der Ergebnisse von parallel durchgeführten ^{14}C - und ESR-Datierungen an holozänen Muschelschalen

Ein zentrales Ziel der Untersuchungen war es, zu überprüfen, inwieweit die ESR-Datierungsqualität an holozänen Muschelschalen unter Verwendung des ESR-Signals bei $g = 2,0006$ bereits durch die oben beschriebene optimierte D_E -Bestimmung mit Hilfe niedrig bestrahlter Aufbaukurven (Dosis-Wirkungskurven) unter Anwendung

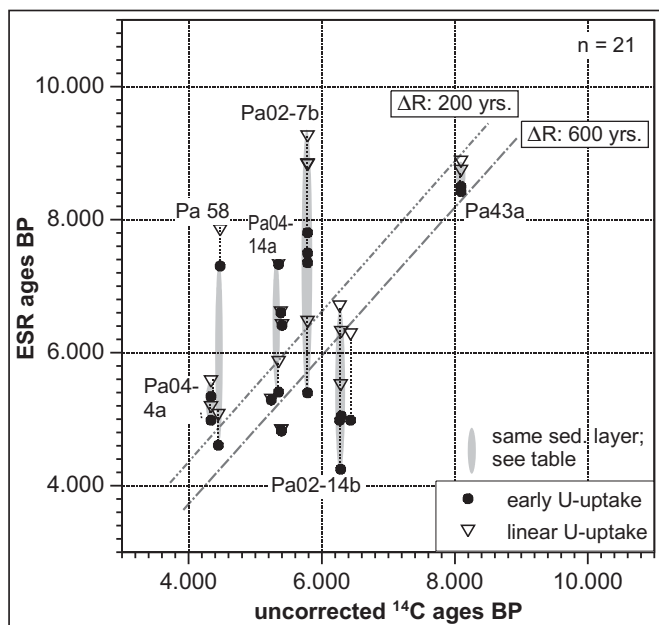


Abb. 10:

Vergleich der Ergebnisse von parallel durchgeführten ^{14}C - und ESR-Altersbestimmungen an beidseitig erhaltenen holozänen Muscheln von der patagonischen Atlantikküste.

der „ D_E - D_{\max} -Plot-Procedure (DDP)“ (s.o.) signifikant verbessert wird. Zur Qualitätsüberprüfung wurden parallel zur ESR-Datierung an der zweiten Schalenhälfte zahlreicher Muschelschalen konventionelle ^{14}C -Alter (Dr. Bernd Kromer, Universität Heidelberg) ermittelt.

Abb. 10 und Tab. 6 zeigen das Ergebnis des Datierungsvergleiches. Bei der Interpretation der Daten sollte man allerdings berücksichtigen, dass sich die ESR-Methode in diesem für sie jungen Alterszeitraum wegen der relativ kleinen holozänen ESR-Signale und des damit ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses immer noch an der messtechnischen Untergrenze bewegt. Nur moderne ESR-Geräte sind in der Lage, die natürlichen Signale rezenter und junger holozäner Muschelschalen messtechnisch abzubilden. Insofern ist es durchaus erfreulich, dass innerhalb der Fehlergrenzen und unter Berücksichtigung des derzeit nicht quantifizierbaren marinen Reservoirreffektes bei den ^{14}C -Altern doch einige Datierungsergebnisse eine relativ hohe Alterskongruenz beider Methoden zeigen.

Daneben existieren zahlreiche Proben mit zum Teil beträchtlichen Altersunterschieden zwischen beiden Datierungsverfahren. Auffällig ist, dass es Sedimentlagen gibt, deren Muschelschalen bei einer ESR-Datierung eine hohe Kongruenz zu den ^{14}C -Altern besitzen, andererseits Sedimentlagen existieren, deren Muschelschalen hohe Streuungen bei den ESR-Altern zeigen (Abb. 10: grau unterlegte Lokalitäten; Tab. 6).

Tab. 6: ¹⁴C- und ESR-Alter holozäner Muschelschalen aus verschiedenen litoralen Sedimentlagen von der patagonischen Atlantikküste.

Layer* shell No.	Lab. No.	Locality	¹³ C ppm	¹⁴ C age BP ±	cal BP*	Lab. No.	Uint. ppm ±	DE Gy ±	Dose total (μGy/a) early U-uptake	linear U-uptake	ESR age BP early U-uptake ±	linear U-uptake ±	Species
02-7b*1	K2691	Bahia Camarones	0.9	5785 38	6120 - 6283	Hd-23504	3.99 0.04	11.40 0.97	1542 ± 82	1283 ± 67	7352 729	8828 865	<i>Protothaca ant.</i>
02-7b*2	K2692	Bahia Camarones					4.14 0.02	8.45 0.88	1558 ± 83	1298 ± 68	5395 622	6462 741	<i>Protothaca ant.</i>
02-7b*3	K2693	Bahia Camarones					3.59 0.02	11.72 0.48	1493 ± 78	1258 ± 66	7805 504	9250 584	<i>Protothaca ant.</i>
02-7b*4	K2694	Bahia Camarones					3.37 0.01	10.98 0.57	1457 ± 77	1237 ± 65	7496 539	8818 624	<i>Protothaca ant.</i>
02-14b*1	K2695	Bahia Camarones	0.7	6293 55	6620 - 6898	Hd-23253	4.63 0.01	7.29 0.14	1411 ± 84	1129 ± 64	5049 341	6309 411	<i>Protothaca ant.</i>
02-14b*2	K2696	Bahia Camarones	0.9	6267 45	6609 - 6849	Hd-23508	6.69 0.05	8.11 0.38	1628 ± 104	1212 ± 71	4985 394	6693 502	<i>Protothaca ant.</i>
02-14b*3	K2697	Bahia Camarones	0.5	6434 42	6785 - 7056	Hd-23692	4.62 0.02	6.92 0.30	1389 ± 83	1104 ± 64	4985 367	6273 454	<i>Protothaca ant.</i>
02-14b*4	K2698	Bahia Camarones	0.7	6284 42	6633 - 6858	Hd-23675	5.49 0.01	5.93 0.32	1477 ± 91	1139 ± 66	4248 301	5509 373	<i>Protothaca ant.</i>
04-1a*1	K4500	Bahia Bustamante	1.2	5384 46	5639 - 5878	Hd-23457	0.40 0.04	9.80 0.74	1422 ± 53		6601 ± 575		<i>Protothaca ant.</i>
04-1b*1	K4501	Bahia Bustamante	1.5	5400 25	5652 - 5882	Hd-23552	0.20 0.02	10.03 0.89	1564 ± 60		6412 ± 619		<i>Protothaca ant.</i>
04-1b*2	K4502	Bahia Bustamante					0.43 0.04	8.20 0.54	1605 ± 74		4825 ± 484		<i>Protothaca ant.</i>
04-1b*3	K4503	Bahia Bustamante					0.46 0.05	7.99 0.43	1654 ± 75		4829 ± 339		<i>Protothaca ant.</i>
04-4a*1	K4510	Caleta Malaspina	0.6	4334 34	4373 - 4574	Hd-23593	0.91 0.09	7.63 0.37	1528 ± 79	1470 ± 78	4984 343	5181 361	<i>Protothaca ant.</i>
04-4a*2	K4511	Caleta Malaspina					1.05 0.10	8.54 0.34	1597 ± 81	1531 ± 79	5341 333	5568 351	<i>Protothaca ant.</i>
04-14a*1	K4516	Caleta Malaspina	0.4	5351 33	5616 - 5837	Hd-23613	0.50 0.05	5.80 0.29	791 ± 30		7329 ± 458		<i>Protothaca ant.</i>
04-14a*2	K4517	Caleta Malaspina					1.08 0.11	4.78 0.23	884 ± 35	816 ± 30	5410 337	5857 354	<i>Protothaca ant.</i>
43a*1	K2444a	Bahia Bustamante					0.70 0.07	10.28 0.12	1227 ± 66	1191 ± 65	8379 461	8701 489	<i>Pitar rostrata</i>
43a*3	K2444B	Bahia Bustamante					0.90 0.09	10.73 0.39	1275 ± 39	1216 ± 37	8419 398	8826 416	<i>Protothaca ant.</i>
43a*5		Bahia Bustamante	1.69	8090 113	8348 - 8923	Hd-16504							<i>Protothaca ant.</i>
58*3	K2600	Bahia Bustamante	1.56	4473 40	4531 - 4795	Hd-18397	1.50 0.15	9.11 1.45	1266 ± 63	1172 ± 58	7196 1199	7776 1296	<i>Protothaca ant.</i>
58*4		Bahia Bustamante											<i>Protothaca ant.</i>
58*5	K2602	Bahia Bustamante					2.10 2.10	6.31 0.68	1380 ± 68	1256 ± 60	4571 541	5024 592	<i>Protothaca ant.</i>
72*1		Caleta Olivia N	1.04	5381 60	5612 - 5887	Hd-16509							<i>Protothaca ant.</i>
72*3	K2618	Caleta Olivia N					0.30 0.03	5.02 0.75	948 ± 50		5289 ± 835		<i>Protothaca ant.</i>

** calibrated (2 sigma ranges) with calib 5.0.1 (marine 04). STUIVER & REIMER (2005); reservoir correction factor is the global mean of 400 years; marine data are from HUCHEN et al. (2004); Radiocarbon 46: 1059-1086.

Es sei daran erinnert, dass alle beidschalig aus einer Sedimentlage geborgenen Muschelschalen mit Sicherheit ein gleiches Alter besitzen. Die Ursache für diese Altersstreuungen kann nur in der D_E -Bestimmung liegen, da die externe Strahlenbelastung bei diesen aus einer Sedimentlage nebeneinander geborgenen Schalen gleich hoch ist und die internen Dosisraten derartige Altersdifferenzen nicht erzeugen können.

9. Qualität von ESR-Datierungen jungpleistozäner Muschelschalen

Wie bereits ausgeführt, ist davon auszugehen, dass Muschelschalen bereits in den ersten 2500 Jahren nach ihrem Absterben verstärkt Uran in ihre Schalen einbauen. Daher ist das ESR-Alter pleistozäner Muschelschalen unter der Annahme einer solchen frühen Uranaufnahme zu berechnen. Um eine Vorstellung über die jeweiligen Altersänderungen zu geben, sind in Tab. 7 zusätzlich die auf der Basis einer linearen Uran-Aufnahme berechneten ESR-Alter aufgeführt.

Trotz optimierter additiver Dosis-Wirkungskurven zeigen die Ergebnisse der ESR-Datierung jungpleistozäner Muschelschalen aus verschiedenen litoralen Sedimentlagen immer noch ein relativ heterogenes Bild (Tab. 7). Während die vier aus der Sedimentlage Pa04-5 (*1 bis *4 = Muschelschale 1 bis 4) und ebenso die zwei aus den Sedimentlagen Pa04-3b und Pa04-3a stammenden altersgleichen Muschelschalen zumindest innerhalb der Fehlerintervalle identische ESR-Alter haben, differieren die ESR-Alter der beiden altersgleichen Muschelschalen aus den Sedimentlagen Pa 02-27 und Pa04-3c doch deutlich. Zudem sind einzelne ESR-Alter wie das der Muschelschalen Pa04-3b*1 mit 166 ka und Pa04-3c*1 mit 160 ka viel zu alt. Zu dieser Zeit war der Meeresspiegel kaltzeitlich bedingt zu weit abgesenkt, die damalige Küstenlinie lag damals weit vor der heutigen Küste auf dem patagonischen Schelf, so dass eine Ablagerung der Muschelschalen an der heutigen Küste nicht möglich war.

Weiterhin ist es nicht möglich, die morpho- und pedostratigraphische Differenzierung unterschiedlich alter jungpleistozäner Strandterrassen wie die T3_[S] und T1_[S] (u.a. SCHELLMANN 1998) in den ESR-Altern von einsedimentierten Muschelschalen (Tab. 7: Lokalitäten Pa 04-5 und Pa04-3) wiederzufinden. Damit bleibt unverändert das Problem bestehen, dass ESR-Alter an pleistozänen Muschelschalen relativ stark streuen, in Einzelfällen auch deutlich zu alt sein können. Insofern ist es lediglich über die ESR-Datierung mehrerer Muschelschalen aus einer Sedimentlage und aus verschie-

Tab. 7: ESR-Alter jungpleistozäner Muschelschalen aus verschiedenen litoralen Sedimentlagen von der patagonischen Atlantikküste.

Seed. layer	Lab. No.	Locality	Strat. No.	Depth	U (int)	Dose total ($\mu\text{Gy/a}$)	DE	ESR age BP [ka]	number of aliquots	max. art. dose (Gy)	Species articulated
02-27*2	K4518	Caleta Olivia S	MIS 5	-2 m	6.04 ± 0.31	1526 ± 87	214.31 ± 10.19	95 ± 8	20	400	<i>Protothaca ant.</i>
02-27*4	K4519			-2 m	5.56 ± 0.28	1411 ± 138	151.57 ± 10.34	75 ± 8	20	400	<i>Protothaca ant.</i>
04-3a*1	K4504	Bahia Bustamante	T3[5]	-1.2	1.59 ± 0.16	2011 ± 124	279.86 ± 23.68	139 ± 14	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-3a*2	K4505			-1.2	2.25 ± 0.22	2174 ± 136	262.73 ± 16.14	121 ± 11	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-3b*1	K4506	Bahia Bustamante	T3[5]	-1.8	0.88 ± 0.09	1888 ± 117	313.93 ± 19.96	166 ± 15	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-3b*2	K4507			-1.8	1.27 ± 0.13	1958 ± 123	281.79 ± 10.15	144 ± 10	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-3c*1	K4508	Bahia Bustamante	T3[5]	-2.2	2.68 ± 0.27	2169 ± 134	339.69 ± 16.69	157 ± 12	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-3c*2	K4509			-2.2	2.38 ± 0.24	2001 ± 115	215.82 ± 13.94	108 ± 9	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-5*1	K4512	Bahia Bustamante	T1[5]	-0.45	0.6 ± 0.06	1657 ± 85	228.86 ± 6.46	138 ± 8	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-5*2	K4513			-0.45	0.66 ± 0.07	1703 ± 86	223.7 ± 13.84	131 ± 10	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-5*3	K4514			-0.45	0.68 ± 0.07	1706 ± 86	223.92 ± 14.98	131 ± 11	20	534	<i>Protothaca ant.</i>
04-5*4	K4515			-0.45	1.19 ± 0.12	1872 ± 95	267.42 ± 10.62	143 ± 9	20	534	<i>Protothaca ant.</i>

denen Strandablagerungen möglich, eine chronostratigraphische Einstufung vorzunehmen, die leider weiterhin darauf beschränkt ist, das Interglazial einzugrenzen, aus dem die jeweiligen litoralen Formen stammen.

10. Thermische Erhitzungsverfahren und ihre Auswirkungen auf die D_E -Werte

Im Zusammenhang mit der ESR-Datierung aragonitischer Muschelschalen, Steinkorallen oder Foraminiferen wird häufiger postuliert, dass deren ESR-Datierung deutlich verbessert werden könne, wenn die Aliquots nach der Bestrahlung und vor der ESR-Messung erhitzt werden.

MOLODKOV et al. (1998) verwenden bei der ESR-Datierung an Muschelschalen eine Erwärmung von 100°C für 2 Stunden. SCHELLMANN & KELLETAT (2001: 79f.) konnten dagegen bei der Anwendung dieses Verfahrens an fossilen aragonitischen Landschneckenschalen der Gattung *Helix sp.*, die ähnlich wie marine aragonitische Muschelschalen bei $g = 2,0006$ ein strahlungssensitives, zur ESR-Datierung geeignetes Signal besitzen, zeigen, dass ein solches „pre-heating“-Verfahren von 2 h bei 100°C keine vermuteten instabilen negativen Ladungsverteilungen entfernt. Im Gegenteil, es konnte weder ein signifikanter Einfluß auf die Existenz oder Nichtexistenz vorhandener Inflexionspunkte noch auf die D_E -Werte gefunden werden.

HOFFMANN et al. (2001) postulieren dagegen im Rahmen der ESR-Datierung fossiler Foraminiferen unter Verwendung des 2,0006er-Signals, dass durch eine einstündige Erwärmung

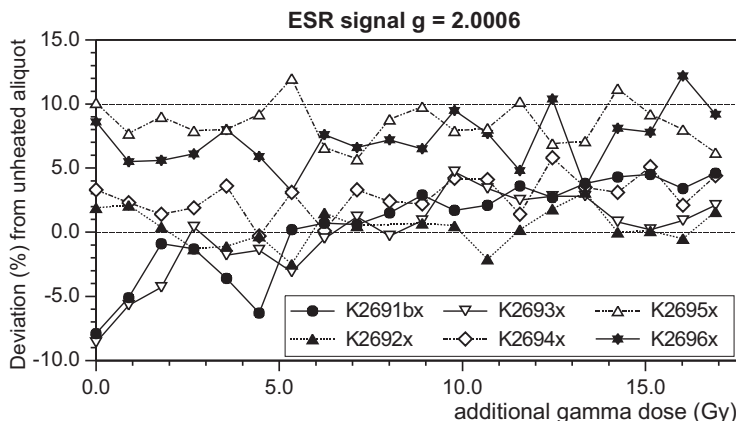


Abb. 11: Prozentuale Veränderungen der Signalamplituden holozäner Muschelschalen bei $g = 2,0006$ durch einstündiges Erhitzen aller Aliquots bei 120°C .

bei 120°C instabile Radikale entfernt werden könnten und damit eine Datierung bis vor etwa 190 ka möglich wird.

Wie bereits erwähnt, besitzt das 2,0006er Datierungssignal in Molluskenschalen eine relativ hohe thermische Stabilität, die deutlich über den natürlichen im Sediment auftretenden Temperaturen liegt (Tab. 3). Selbst bei einer einstündigen Erwärmung von Molluskenschalen auf 120°C ist ein genereller Signalabbau nicht erkennbar (Abb. 11). Im Gegenteil, es treten bei den unbestrahlten und bestrahlten Aliquots neben wenigen negativen, überwiegend positive Signalveränderungen auf. Die Veränderungen der Signalamplituden sind unabhängig vom Herkunftsort der Muschelschale. Sie können teilweise beträchtliche Ausmaße von bis zu $\pm 10\%$ der ursprünglichen Signalthöhe annehmen. Natürlich sind dadurch auch die Auswirkungen auf die resultierenden D_E -Werte uneinheitlich (Tab. 8). Im Extremfall können sie bis zu 22% höher, aber auch niedriger ausfallen. Die Tendenz zur Altersüberstimmung der ESR-Methode an

Tab. 8: D_E -Werte und deren prozentuale Veränderungen vor (D_E) und nach dem Erhitzen für 1h bei 120°C (D_{E_x}), für 14h bei 150°C (D_{E_y}) und für insgesamt 38h bei 150°C (D_{E_z}).

$g = 2.0006$		unheated		(1h; 120°C)			(14h; 150°C)		(38h; 150°C)			
sed. layer	K-Nr.	DE	\pm	D_{E_x} (1h 120°C)	\pm	dev. % from unheated sample	D_{E_y} (14h 150°C)	\pm	dev. % from unheated sample	D_{E_z} (38h 150°C)	\pm	dev. % from unheated sample
Pa02/14b	K 2696	8.11	0.38	8.34	0.32	+2.8						
	K 2695	7.12	0.23	7.48	0.31	+5.1						
Pa02/7b	K 2694	10.98	0.57	11.54	0.4	+5.1	6.18	0.65	-43.7	4.43	0.18	-59.9
	K 2693	11.72	0.48	8.95	0.8	-23.6	6.82	0.5	-41.8	4.69	0.32	-59.9
	K 2692	8.45	0.88	10.27	0.65	+21.5	6.44	0.45	-23.8	4.82	0.25	-42.9
	K 2691	11.40	0.97	9.13	0.74	-20.0	c. 8.7		c. -24			

c. = approximation due to high scattering of data points

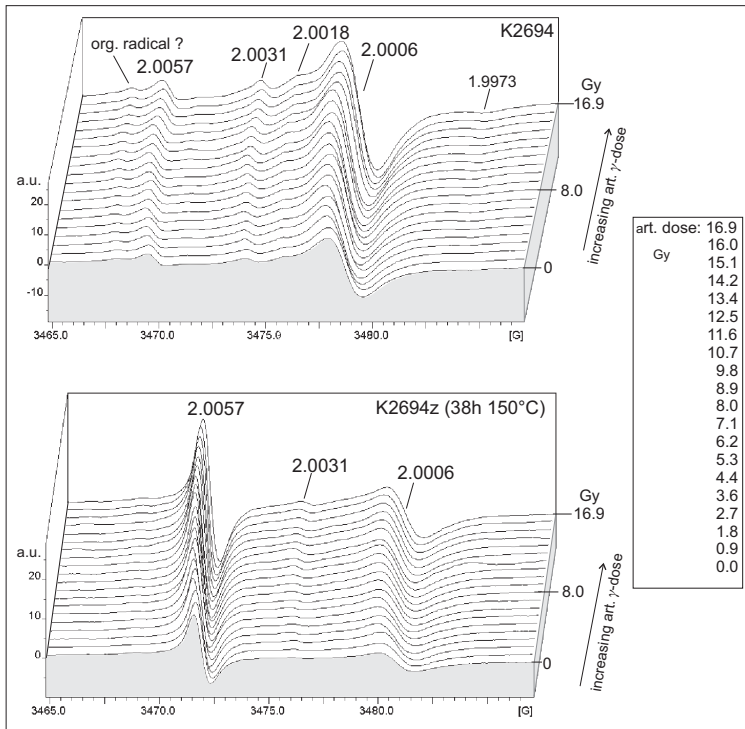


Abb. 12: Veränderungen des ESR-Signalspektrums einer mittelholozänen Muschelschale (K2694) durch Erhitzung der Aliquots nach der Bestrahlung und vor der ESR-Messung. *Oben*: nicht erhitzte Aliquots. *Unten*: Erhitzung aller Aliquots für 38h bei 150°C.

holozänen Muschelschalen bliebe bei Verwendung dieses Verfahrens weiter bestehen. Eine substantielle Verbesserung ist also nicht ersichtlich.

BRUMBY & YOSHIDA (1994) schlagen dagegen auf der Basis entsprechender Experimente an rezenten Muschelschalen und jungpleistozänen Korallen (YOSHIDA & BRUMBY 1999) vor, diese im Rahmen einer ESR-Datierung nach der Bestrahlung und vor der ESR-Messung der Aliquots für 14h bei 150°C zu erwärmen. Dadurch soll das 2,0058er (= 2,0057er) Signal ein hohes Datierungspotential besitzen. Bei allen drei von uns untersuchten holozänen Muschelschalen ist durch mehrstündige Erhitzung bei 150°C zu beobachten, dass mit zunehmender Erhitzungsdauer vor allem die Amplitude des 2,0006er Signals enorm abnimmt, die Signalhöhe des 2,0031er Signals ebenfalls reduziert wird, wobei umgekehrt das 2,0057er Signal proportional stark anwächst (Abb. 12, Abb. 13, Abb. 14).

Anders als bei jungpleistozänen Korallen, bei denen nach YOSHIDA & BRUMBY

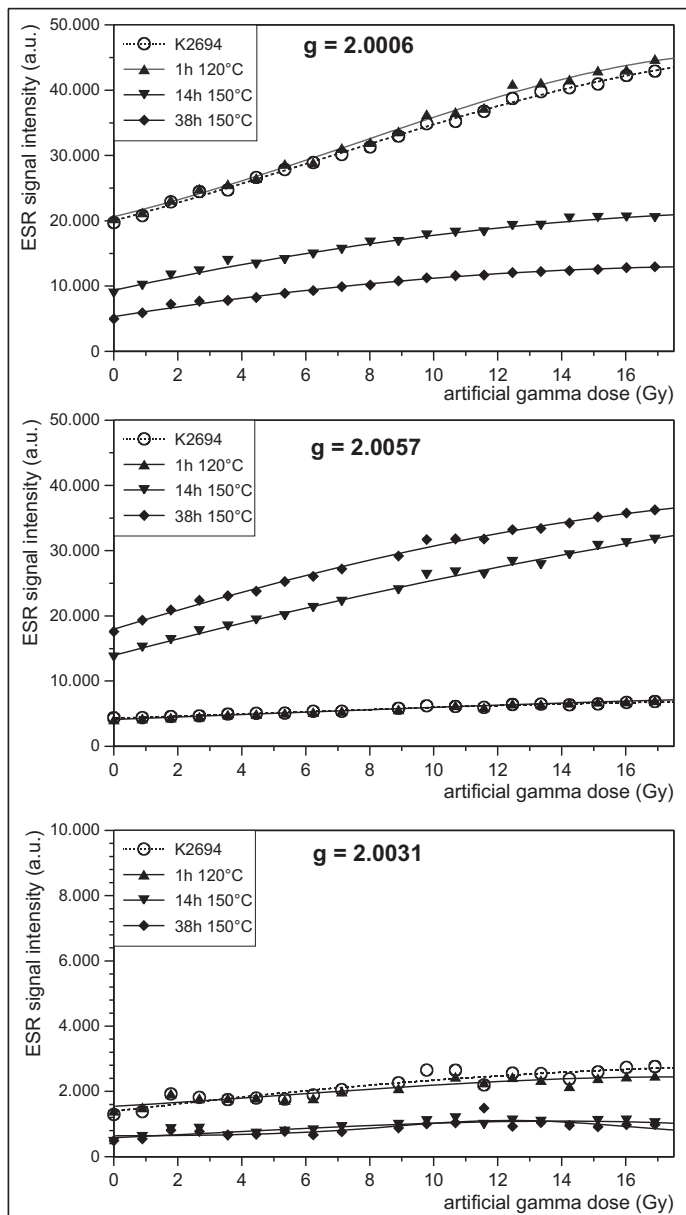


Abb. 13: Veränderungen der Signalamplituden bei $g = 2,0006$, $g = 2,0057$ und $g = 2,0031$ einer mittelholozänen Muschelschale (K2694) durch Erhitzung der Aliquots nach der Bestrahlung und vor der ESR-Messung.

(1999: 1529) nur die bestrahlten Aliquots eine Signalzunahme zeigen und die Amplitude der unbestrahlten Aliquots sogar abnimmt, zeigen bei den von uns untersuchten holozänen Muschelschalen auch unbestrahlte Aliquots eine kräftige Signalzunahme. Allerdings ist die Signalzunahme tendenziell umso stärker, je höher die Aliquots bestrahlt wurden (Abb. 15, Abb. 16). Dabei bleibt die Summe der Höhen der jeweiligen

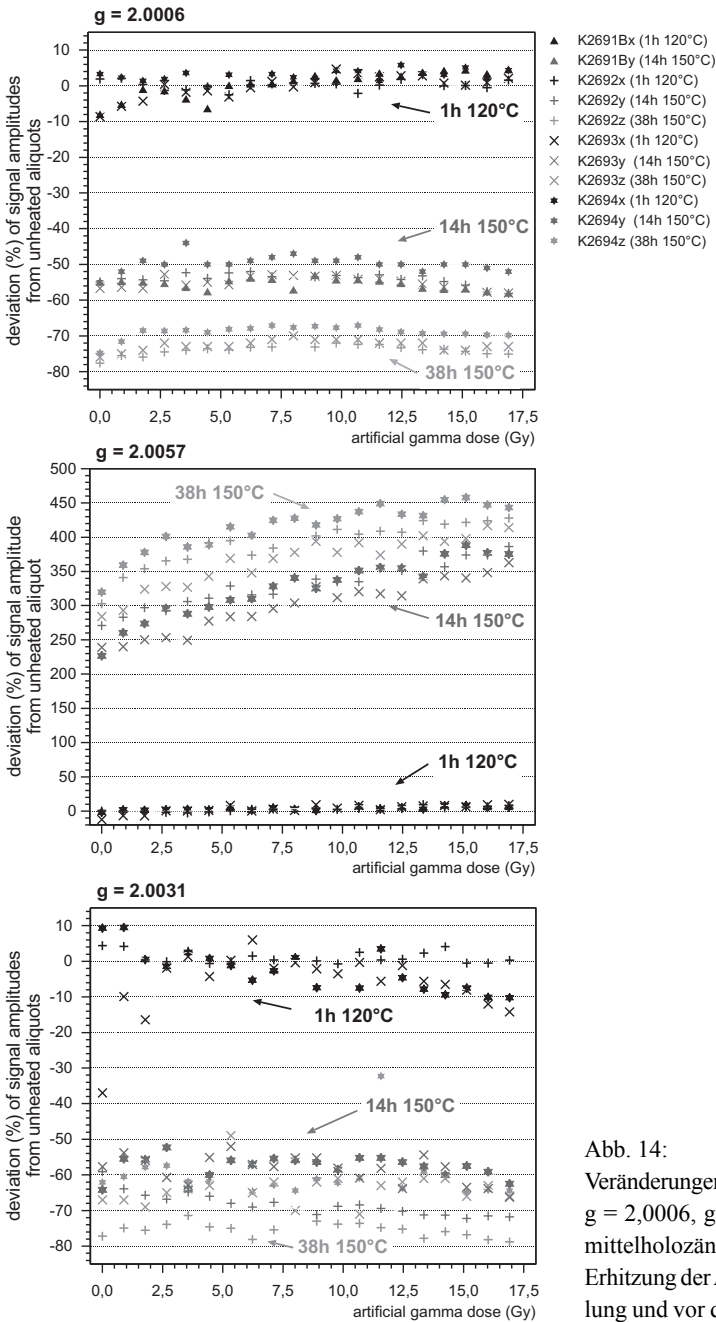


Abb. 14: Veränderungen der Signalamplituden bei $g = 2,0006$, $g = 2,0057$ und $g = 2,0031$ mittelholozäner Muschelschalen durch Erhitzung der Aliquots nach der Bestrahlung und vor der ESR-Messung.

Signalamplituden vom 2,0006er und 2,0057er Signal trotz der thermisch induzierten Signalveränderungen fast konstant (Abb. 15). Die Erklärung liegt vermutlich darin,

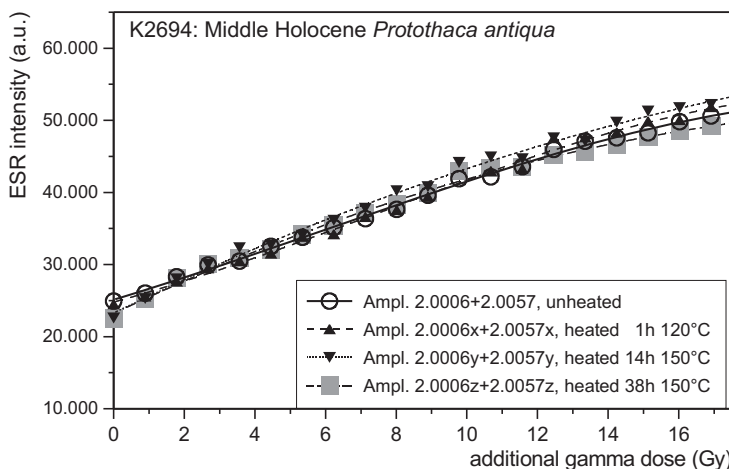


Abb. 15: Aufbaukurven für die nicht erhitzten sowie die einzelnen unterschiedlich erhitzten Aliquots einer mittelholozänen Muschelschale (K2694), gebildet aus der Summe der jeweiligen Signalamplituden des 2,0006er und des 2,0057er Signals.

dass beide isotrope Signalzentren bei $g = 2,0057$ (SO_2^-) und bei $g = 2,0006$ (CO_2^-) vom umgebenden Kristallwasser beeinflusst werden (IDRISSI et al. 1996). So beobachteten MIKI & KAI (1991) bei der Erhitzung von aragonitischen Steinkorallen auf 100 bis 200°C einen starken Abbau des 2,0007er (= 2,0006er)-Signals, wobei Kristallwasser freigesetzt wurde. Insofern könnte die Ursache für die beobachteten Signalveränderungen in den untersuchten aragonitischen Muschelschalen bei deren Erhitzung auf 150°C eine thermische Aktivierung des Kristallwassers sein mit Reduzierung der Signalamplitude des Datierungssignals ($g = 2,0006$) bereits nach wenigen Stunden (14h) um 45-60% der ursprünglichen Ausgangshöhe und gleichzeitiger extremer Zunahme der Signalamplitude bei $g = 2,0057$ (Abb. 16).

Betrachtet man die daraus resultierenden geänderten Datierungsqualitäten des 2,0057er Signals, dann ist allerdings entgegen der Forderung von BRUMBY & YOSHIDA (1994) zumindest bei der Datierung holozäner Muschelschalen unter den hier verwendeten mittelhohen Mikrowellenleistungen von 25 mW und den Erhitzungszeiten von 14 h bzw. 38 h bei 150°C keine besondere Eignung des Signals für Datierungszwecke festzustellen. Häufig streuen die Datenpunkte der Aufbaukurven zu stark, um eine akurate D_E -Bestimmung zu ermöglichen (Tab. 9). Eine Ursache liegt wahrscheinlich in der bei rezenten und holozänen Muschelschalen vorhandenen Überlagerung der linken Schulter des 2,0057er Signals von einem mutmaßlich organischen ESR-Zentrum mit einem g -Wert bei etwa 2,0066 (s.o). Durch mehrstündige Erhitzung der Aliquots vor der ESR-Messung bei 150°C verringert sich die Signalamplitude dieses

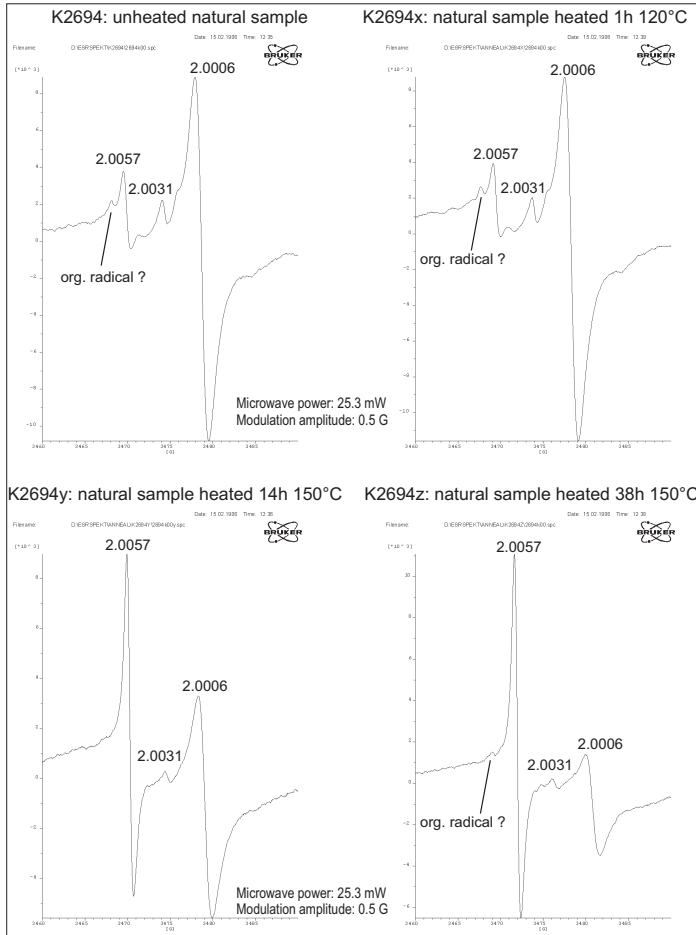


Abb. 16: Veränderungen des ESR-Signalspektrums einer unbestrahlten Muschelschale (K2694) durch unterschiedliche Erhitzungen der Probe.

Zentrums deutlich, wird aber häufig nicht vollständig ausgelöscht (Abb. 16). Hinzu kommt, dass bei allen vier Muschelschalen die Erhitzung der Aliquots je nach Erhitzungsdauer tendenziell deutlich niedrigere D_E -Werte liefert (Tab. 9), wobei weitere Versuche noch klären müssen, ob sich eventuell ab einer bestimmten Erhitzungsdauer ein

Tab. 9: Auswirkungen von Erhitzungsverfahren auf die D_E -Werte und ESR-Alter mittelholozäner Muschelschalen bei Verwendung des 2,0057er Signals.

sed. layer	g = 2.0057 ¹⁴ C age cal BP	K-Nr.	unheated	(1h 120°C)	(14h 150°C)		(38h 150°C)	
			DE	DE _x	DE _y	ESR age y early; linear U.-uptake	DE _z	ESR age z early; linear U.-uptake
Pa02/ 7b	6100 - 6300	K 2694	19.8 ± 1.72	c. 19.2	9.3 ± 0.86	6416 ± 681; 7542 ± 802	9.39 ± 0.59	6475 ± 529; 7610 ± 623
		K 2693	c. 32.7	c. 14.3	c. 16.3		11.47 ± 0.97	7689 ± 764; 9121 ± 907
		K 2692	11.63 ± 1.49	c. 19.1	c.12.3		c. 6.82	
		K 2691	c. 15.6	extreme scattering	10.85 ± 0.93	7051 ± 711y, 8467 ± 850		no data

c. = approximation due to high scattering of data points

D_E -Plateau einstellt. Bei der Probe K2694 deutet sich derartige an.

MARTINEZ et al. (2001) gehen davon aus, dass bei Karbonaten das SO_2^- -Signal bei $g = 2,0057$ wahrscheinlich als Datierungssignal geeignet ist, sofern durch eine 3 Tage andauernde Erhitzung bei $200^\circ C$ alle instabilen Komponenten entfernt werden. Da bei diesen Temperaturen allerdings bereits erste Umkristallisation des Aragonits einsetzen können, aus denen die hier untersuchten Muschelschalen aufgebaut sind, wären zu Eliminierung instabiler Komponenten Erhitzungen von lediglich $150^\circ C$ besser geeignet. Die Ergebnisse der noch andauernden Annealing-Experimenten werden in Kürze zeigen, ob nach weiteren mehrstündigen Erhitzungen bei $150^\circ C$ auch die D_E -Werte der anderen Proben, die alle vier etwa 6100 – 6300 cal ^{14}C BP alt sind, sich auf ähnlich hohe Werte einstellen. Das würde selbstverständlich ganz neue Perspektiven eröffnen. Beim derzeitigen Stand sind es lediglich die D_E -Werte der Muschelschale K2694, die unabhängig von der Erhitzungsdauer von 14 h bzw. 38 h bei $150^\circ C$ innerhalb des Fehlers identische D_E -Werte zeigen und bei denen die resultierenden ESR-Alter innerhalb des Fehlers hervorragend mit dem kalibrierten ^{14}C -Alter einer aus derselben Sedimentlage stammender beidschaliger Muschel (Tab. 6: K2694/ Pa02-7b) übereinstimmen.

11. Möglichkeiten der ESR-Datierung holozäner und jungpleistozäner Muschelschalen – ein Resumée

Jede Altersbestimmungsmethode besitzt ihre spezifischen methodenimmanenten Probleme, die jeweils in der Fehlerberechnung berücksichtigt werden müssen. Aber selbst bei hoher analytischer Präzision („*precision*“) von z.B. ± 1 bis 2% können davon unabhängig sogar völlig „falsche“ Alter nicht ausgeschlossen werden. Ist bei der Ermittlung die „*precision*“ z.B. durch Wiederholungsmessungen noch relativ gut darstellbar und bei der Altersberechnung zu berücksichtigen, stellt dagegen die reale Datierungsqualität („*accuracy*“) eine sehr schwer faßbare Größe dar. Beispielsweise kann das zu datierende Material durch nicht mehr rekonstruierbare diagenetische Prozesse oder die Aufnahme und Abgabe von Isotopen („offenes System“) so verändert sein, dass ein völlig falsches „Modellalter“ ermittelt wird und das durchaus mit hoher analytischer Präzession. Die Ermittlung der tatsächlichen Datierungsqualität ist letztlich nur durch den direkten Vergleich mit Kontrolldatierungen durch unabhängige Datierungsmethoden möglich. Insofern ist die Datierung mehrerer altersgleicher Muschelschalen aus einer Sedimentlage ein wichtiger Kontrollmechanismus zur Be-

urteilung der tatsächlichen Qualität einer Altersbestimmungsmethode. Zudem können die anfallenden Unkosten von Kontrolldatierungen zum Beispiel durch die ^{14}C -Datierungsmethode ebenfalls deutlich reduziert werden, indem für diese Untersuchungen beidschalige Muscheln aus einer Sedimentlage benutzt werden. Da bei solchen Schalen gewährleistet ist, dass es *post mortem* zu keinen sedimentären Umlagerungen in ältere oder jüngere Sedimente kam, sind sie alle fast identischen Alters (s.o.). Für die Bestimmung des Alters einer solchen Kollektion von Muschelschalen reicht daher nur eine Datierung an einer Muschelschale aus.

Bei der ESR-Altersbestimmungsmethode liegen bei der Datierung von Muschelschalen die wesentlichen nicht exakt quantifizierbaren Fehlerquellen zum einen in den sog. „Dosimeter-Eigenschaften“ des ESR-Datierungssignals („Paläodosis“ bzw. „equivalent dose“, D_E), zum anderen in der Abschätzung der natürlichen Strahlenbelastung („jährliche Dosisleistung“ bzw. „dose rate“, D') der Proben *post mortem*. Da sich ein ESR-Alter als Quotient aus Paläodosis und jährlicher Dosisleistung darstellt, ist die Beschäftigung mit beiden Fehlerquellen unerlässlich für die Ermittlung chronostratigraphisch verwertbarer ESR-Alter.

Nicht nur schwankende Paläowassergehalte im Sediment, die einen Einfluß auf die Höhe der externen Strahlendosis zur Folge haben, auch die potentielle Zu- oder Abfuhr radioaktiver Elemente (im wesentlichen von Uran) sind in der Regel die beiden nicht quantifizierbaren Hauptfehlerquellen bei der Berechnung der Dosisrate D' über den Zeitraum seit der Ablagerung des Fossils. Hinzu treten aber auch Probleme bei der analytischen Bestimmung der im Sediment vorhandenen U-, Th- und K-Gehalte, aus denen zusammen mit der kosmogenen Strahlung die externe Strahlendosis berechnet wird. Systematische Vergleichsmessungen der U-, Th- und K-Gehalte des Sediments wie des U-Gehalts der Muschelschalen mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und Massenspektroskopie (ICP-MS) zeigten, dass bei der Bestimmung der U- und Th-Gehalte eindeutig massenspektrometrischen Analyseverfahren der Vorzug zu geben ist. Bei der Bestimmung der K-Gehalte scheint dagegen die NAA-Methode eher in der Lage zu sein, die jeweiligen Gesamtgehalte weitgehend vollständig zu erfassen. Doppelbestimmungen mit verschiedenen Analysemethoden sind aus diesem Grund grundsätzlich ratsam. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen zur externen Dosisrate, die sich aus den Isotopengehalten des Sedimentes innerhalb einer geschlossenen Muschelschale und der sie außen umgebenden Sedimentmatrix berechnet, haben dagegen wegen des relativ geringen Volumens der Sedimentfüllung innerhalb einer Muschelschale gezeigt, dass es ausreichend ist, die

Dosisrate des umgebenden Sediments allein zu berücksichtigen.

Die hohen Streuungen einiger ESR-Alter an altersidentischen Muschelschalen aus einer Sedimentlage zeigen aber deutlich auf, dass weiterhin große Probleme in der korrekten Bestimmung der gespeicherten Äquivalentdosis (D_E) bestehen. Dafür können eindeutig nicht Probleme bei der Bestimmung der Dosisrate D' verantwortlich gemacht werden, denn diese ist zumindest im Bereich der externen sedimentären Strahlenbelastung identisch. Die im Projekt durchgeführten umfangreichen systematischen ESR-Messungen haben zur Optimierung der D_E -Kalkulation geführt. Bei der Erstellung der Signalwachstumskurve konnte mittels des DDP-Verfahrens die Datierungsergebnisse holozäner und jungpleistozäner Muschelschalen insgesamt deutlich verbessert werden. Der Qualitätsmaßstab ist dabei die Reproduzierbarkeit der Altersidentität beidschaliger Muschelschalen aus einer Sedimentlage bzw. bei den holozänen Muschelschalen auch parallel vorgenommene ^{14}C -Datierungen. Auch wenn es bei einer Vielzahl von Proben zu guten Übereinstimmungen bzw. Reproduzierbarkeiten kommt, ist nicht zu übersehen, dass weiterhin auch signifikante Abweichungen von den zu erwartenden Altersergebnissen auftreten. Ursächlich hierfür können nur „Qualitätsmängel“ des verwendeten Datierungssignals bei $g = 2,0006$ sein. Diese „Mängel“ beruhen mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Überlagerung dieses Signals durch den sog. „A-Komplex“, wodurch das Wachstumsverhalten des Datierungssignals anscheinend individualspezifisch unterschiedlich stark gestört wird. Wie gezeigt wurde, bieten die in verschiedenen anderen Studien vorgeschlagenen „Erhitzungsverfahren“ vor der ESR-Messung aktuell keine Möglichkeit, die Überlagerung zu eliminieren. Im Gegenteil, je nach Temperaturwahl und Zeitdauer der Erhitzung können sehr unterschiedliche D_E -Werte und damit ESR-Alter erzeugt werden.

Die beschriebenen Überlagerungen des bisherigen Datierungssignals bei $g = 2,0006$ können wahrscheinlich nur dadurch deutlich reduziert werden, indem zukünftige ESR-Messungen nicht mit Hilfe der Multi-Aliquot-Methode an Pulverpräparaten einer Muschelschale durchgeführt werden, sondern an räumlich parallel orientierten Polykristallen, die entsprechend aus der Muschelschale zu präparieren sind. In diesem Zusammenhang schlug schon KATZENBERGER (1989) vor, dass durch Nutzung von Winkelabhängigkeiten bei der ESR-Messung zumindest Überlagerungen bei $g = 2,0019$ in ESR-Spektren von Muschelschalen vollständig oder weitgehend unterdrückt werden können. Diese Anregung wurde bis heute nicht weiterverfolgt, sollte aber in weitergehenden Studien dringend überprüft werden. Leider zeigte sich, dass der Vorschlag von BRUMBY & YOSHIDA (1994), das ESR-Signal bei $g = 2,0057$ unter An-

wendung einer Erhitzung der bestrahlten Aliquots für 14 h bei 150°C als Datierungssignal zu benutzen, zumindest in der vorgeschlagenen Weise keinen Ansatz für eine Verbesserung der Qualität von ESR-Datierungen an holozänen und jungpleistozänen Muschelschalen darstellt. Inwieweit das von MARTINEZ et al. (2001) an Korallen getestete Erhitzungsverfahren von 3 Tagen bei 200°C bei Muschelschalen gute Ergebnisse liefern kann, bedarf weiterer Grundlagenstudien an holozänen, ¹⁴C-datierten Schalen.

Insgesamt konnte die Präzision und Genauigkeit der ESR-Datierung an Korallen bei den hier untersuchten aragonitischen Muschelschalen nicht erreicht werden. Wesentliche Gründe für die erfolgreichere Datierung der Korallen sind die „einfachere“ Bestimmung der jährlichen Dosisleistung (D'), da weitgehend neben der kosmischen Strahlung nur die U-Gehalte im Korallenstock die natürliche Strahlenbelastung bestimmen. Hinzu kommt, dass das Datierungssignal bei $g = 2,0006$ bei Korallen keine erkennbaren Überlagerungen durch den sog. „A-Komplex“ oder andere Signale besitzt. Sind bei der ESR-Datierung von Korallen beispielsweise die marinen Isotopenunterstufen MIS 5a, 5c und 5e altersmäßig deutlich zu trennen, kann bei pleistozänen Mollusken allein zwischen den marinen Hauptstufen 3, 5, 7 und >9 unterschieden werden. Insofern sind dringend weitere Optimierungen der ESR-Methode bei ihrer Anwendung an Muschelschalen notwendig, damit holozäne Schalen einmal so genau datiert werden können, dass die Methode eine tatsächliche Ergänzung zur ¹⁴C-Alterdatierung bilden und eine Rekonstruktion der Größenordnung und Veränderungen des ¹⁴C-Reservoireffektes ermöglichen kann.

Die Untersuchungen zur Optimierung zur ESR-Altersdatierung von Muschelschalen, die sich weitgehend auch auf andere aragonitische Molluskenschalen übertragen lassen, sind somit bei weitem noch nicht abgeschlossen. Eine Motivation für die hier durchgeführte Studie, wie aber auch für die Weiterbeschäftigung mit diesem Thema, resultiert daraus, dass es bis dato immer noch erhebliche Probleme bei der Datierung von Mollusken jung- und mittelpleistozäner Sedimente mittels der wenigen anderen zur Verfügung stehenden Methoden – Aminosäure-Razemisierungs- (AAR) und Uranreihendatierung (Th/U) – gibt. Zudem besteht hier ein großes Datierungspotential, denn molluskenführende Ablagerungen können bedeutende Fortschritte bei der Rekonstruktion des Paläoklimas, des Paläomeeresspiegels oder von tektonischen Bewegungen ermöglichen, sofern das genaue numerische Alter ermittelt werden könnte.

Danksagung

Für die zahlreichen AMS ^{14}C -Datierungen danken wir den Leitern und Mitarbeitern des ^{14}C -Labors im Physikalischen Institut der Universität Erlangen und für die Erstellung aller konventionellen ^{14}C -Alter dem Kollegen Dr. Bernd Kromer, Universität Heidelberg. Besonderen Dank für die gewährte finanzielle Unterstützung, ohne die diese Untersuchungen nicht möglich gewesen wären, gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Sche 465/2-1).

Literatur

- BAHAIN, J.J., YOKOHAMA, Y., MASAUDI, H., FALGUÈRES, C. & LAURENT, M. (1994): Thermal behaviour of ESR signals observed in various natural carbonates. – *Quaternary Science Reviews*, 13: 671-674.
- BAHAIN, J.J., YOKOHAMA, Y., FALGUÈRES, C. & BIBRON, R. (1995): Datation par resonance de spin électronique (ESR) de carbonates marins quaternaires (coraux et coquilles de mollusques). – *Quaternaire*, 6 (1): 13-19.
- BARABAS, M. (1989): ESR-Datierung von Karbonaten: Grundlagen, Systematik, Anwendungen. – Inaug.-Dissertation; Universität Heidelberg.
- BARABAS, M., BACH, A., MUDELSEE, M. & MANGINI, A. (1992): General properties of the paramagnetic centre at $g = 2.0006$ in carbonates. – *Quaternary Science Reviews*, 11: 165-171.
- BLACKWELL, B.A.B. (2006): Electron Spin Resonance (ESR) dating in Karst environments. – *Acta Carsologica*, 35/2: 123-153; Ljubljana.
- BRUMBY, S. & YOSHIDA, H. (1994): ESR dating of mollusc shell: investigations with modern shell of four species. – *Quaternary Geochronology*, 13: 157-162.
- GRÜN, R. (1989a): Electron Spin Resonance (ESR) dating. – *Quaternary International*, 1: 65-109.
- GRÜN, R. (1989b): Die ESR-Altersbestimmungsmethode. – Heidelberg, Berlin (Springer Verl.).
- GRÜN, R. (1990): Dose response of the paramagnetic centre at $g = 2,0007$ in corals. – *Ancient TL*, 8: 20-22.
- GRÜN, R. (2007): Electron Spin Resonance Dating. – In: ELIAS, S.A. (ed.): *Encyclopedia of Quaternary science*, Vol. 2: 1505-1516; Amsterdam (Elsevier).

- IKEYA, M. (1993): New applications of Electron Spin Resonance. Dating, dosimetry and microscopy. – Singapore.
- IKEYA, M. & OHMURA, K. (1981): Dating of fossil shells with electron spin resonance. – *Geology*, 89: 247-251.
- HOFFMANN, D., WODA, C., STROBL, CH. & MANGINI, A. (2001): ESR-Dating of the Arctic sediment core PS1535 dose-response and thermal behaviour of the CO₂⁻ signal in foraminifera. – *Quaternary Science Reviews*, 20: 1009-1014.
- HUGHEN, K.A., BAILLIE, M.G.L. & 25 others (2004): Marine 04 Marine Radiocarbon Age Calibration, 0 - 26 Kyr BP. – *Radiocarbon*, 46 (3): 1059-1086.
- IDRISSI, S., CALLENS, F., MOENS, P., DEBUYST, R. & DEJEHET, F. (1996): An Electron Nuclear Double Resonance and Electron Spin Resonance Study of Isotropic CO₂⁻ and SO₂⁻ Radicals in Natural Carbonates. – *Japanese Journal of Applied Physics*, 35: 5331-5332.
- JONAS, M. (1997): Concepts and methods of ESR dating. – *Radiation Measurements*, 27: 943-973.
- KATZENBERGER, O. (1989): Experimentelle Untersuchungen zur ESR-Datierung von Mollusken-schalen. – *Sonderveröffentlichungen des Geologischen Institutes der Universität zu Köln*, 72: 72 S.; Köln.
- KATZENBERGER, O. & WILLEMS, N. (1988): Interferences encountered in the determination of AD of mollusc samples. – *Quaternary Science Reviews*, 7: 485-489.
- LEVIN, I. & KROMER, B. (2004): The Tropospheric ¹⁴CO₂ Level in Mid-Latitudes of the Northern Hemisphere. – *Radiocarbon*, 46: 1261-1272.
- LYONS, R.G., BOWMAKER, G.A. & O'CONNOR, C. J. (1988): Dependence of accumulated dose in ESR dating on microwave power: a contra-indication to the routine of low power levels. – *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 14: 243-251.
- MARTINEZ, M., WODA, C., WALTHER, R. & MANGINI, A. (2001): An analytical model for the SO₂⁻ centre, ESR signal at g = 2.0057 in carbonates. – *Applied Radiation and Isotopes*, 54: 995-1003.
- MIKI, T. & KAI, A. (1991) Thermal annealing of radicals in aragonitic CaCO₃ and CaHPO₄ · 2H₂O. – *Japanese Journal of Applied Physics*, 30: 404-410.
- MOLODKOV, A. (1988): ESR Dating of Quaternary Shells: recent advances. – *Quaternary Science Reviews*, Vol. 7, 477-484.

- MOLODKOV, A., DREIMANIS, A., ABOLTINŠ & RAUKAS, A. (1998): The ESR age of *Portlandia arctica* shells from glacial deposits of central Latvia: an answer to a controversy on the age and genesis of their enclosing sediments. – *Quaternary Geochronology*, 17: 1077-1094.
- PRESCOTT, J.R. & HUTTON, J.T. (1994): Cosmic ray contributions to dose rates for Luminescence and ESR dating: Large depths and long-term time variations. – *Radiation Measurements*, 23: 497-500.
- RADTKE, U. (1989): Marine Terrassen und Korallenriffe - Das Problem der quartären Meeresspiegelschwankungen erläutert an Fallstudien aus Chile, Argentinien und Barbados. – *Düsseldorfer Geographische Schriften*, 27; Düsseldorf.
- RADTKE, U., HENNIG, G.J., LINKE, W. & MÜNGERSDORF, J. (1981): $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ESR-dating of fossil shells in Pleistocene marine terraces (Northern Latium, Central Italy). – *Quaternaria*, 23: 37-50.
- RADTKE, U., SCHELLMANN, G., SCHEFFERS, A., KELLETAT, D., KASPER, H.U. & KROMER, B. (2003): Electron Spin Resonance and Radiocarbon dating of coral deposited by Holocene tsunami events on Curaçao, Bonaire and Aruba (Netherlands Antilles). – *Quaternary Science Reviews*, 22: 1309-1315.
- RINK, W. J. (1997): Electron Spin Resonance (ESR) Dating and ESR applications in Quaternary science and archaeometry. – *Radiation Measurements*, 27: 975-1025.
- SCHELLMANN, G. (1998): Jungkänozoische Landschaftsgeschichte Patagoniens (Argentinien). Andine Vorlandvergletscherungen, Talentwicklung und marine Terrassen. – *Essener Geographische Arbeiten*, 29; Essen.
- SCHELLMANN, G. & KELLETAT, D. (2001): Chronostratigraphische Untersuchungen litoraler und äolischer Formen und Ablagerungen an der Südküste von Zypern mittels ESR-Altersbestimmungen an Mollusken- und Landschneckenschalen. – *Essener Geographische Arbeiten*, 32: 75-98; Essen.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (1997): Electron Spin Resonance (ESR) techniques applied to mollusc shells from South America (Chile, Argentina) and implications for the palaeo sea-level curve. – *Quaternary Science Reviews*, 16: 465-475.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (1999): Problems encountered in the determination of dose and dose rate in ESR dating of mollusc shells. – *Quaternary Science Reviews*, 18: 1515-1527.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2000): ESR dating stratigraphically well-constrained marine terraces along the Patagonian Atlantic coast (Argentina). – *Quaternary International*, 68-71: 261-273.

- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2001): Progress in ESR dating of Pleistocene corals - a new approach for D_E determination. – *Quaternary Science Reviews*, 20: 1015-1020.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2003): Die Datierung litoraler Ablagerungen (Korallenriffe, Strandwälle, Küstendünen) mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz-Methode (ESR). – *Essener Geographische Arbeiten*, 35: 95-113; Essen.
- SCHELLMANN, G., RADTKE, U., POTTER, E.-K., ESAT, T.M. & MCCULLOCH, M.T. (2004): Comparison of ESR and TIMS U/Th dating of marine isotope stage (MIS) 5e, 5c, and 5a coral from Barbados - implications for palaeo sea-level changes in the Caribbean. – *Quaternary International*, 120: 41-50.
- SCHELLMANN, G., BEERTEN, K. & RADTKE, U. (im Druck): Electron Spin Resonance (ESR) dating of Quaternary materials. – *Eiszeitalter und Gegenwart, Quaternary Science Journal*; (Manuskript akzeptiert).
- WALTHER, R., BARABAS, M. & MANGINI, A. (1992): Basic ESR studies on recent corals. – *Quaternary Science Reviews*, 11: 191-196.
- YOKOYAMA, Y., BIBRON, R. & CONCÈLE, L. (1988): ESR dating of palaeolithic calcite: A comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing. – *Quaternary Science Reviews*, 7: 433-438.
- YOSHIDA, H. & BRUMBY, S. (1999): Comparison of ESR ages of corals using different signals at X- and Q-band: Re-examinations of corals from Huon Peninsula, Papua New Guinea. – *Quaternary Science Reviews*, 18: 1529-1536.