

Die Datierung litoraler Ablagerungen (Korallenriffe, Strandwälle, Küstendünen) mit Hilfe der Elektronenspin-Resonanz-Methode (ESR)

*GERHARD SCHELLMANN¹⁾ & ULRICH RADTKE²⁾

Abstract

Dating of Littoral Deposits (Coral Reefs, Beach ridge systems, Coastal Dunes) by Electron Spin Resonance (ESR)

ESR dating has become an efficient tool in supporting geochronological studies on different kinds of littoral deposits (coral reefs terraces, beach ridge systems, eolianites) during the last ten years. Improvements on annual dose rate (D') estimations, and the newly developed approach for equivalent dose (D_E) determination (D_E - D_{max} plot procedure) increases the precision of ESR dating of Holocene and Pleistocene corals, and marine and terrestrial mollusk shells. This is strongly supported by comparing ESR dating results with other numeric dating methods like radiocarbon (^{14}C) and TIMS Uranium series analysis (TIMS $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) too. The ESR dating uncertainties of Holocene corals coincide with the variability of ^{14}C ages caused by the marine reservoir effect, and the dating of Pleistocene corals permits the differentiation between the main marine isotope stages (MIS) 5, 7, 9, 11, and 13 and also between sub-stages $5e_{3/2}$ and $5e_1$, 5c, and $5a_2$ and $5a_1$. The average error range of dating corals is between 5 to 8%. Also, the ESR dating of marine and terrestrial mollusc shells have yielded promising results, and permits the differentiation between MIS 1, 5, 7 and 9 with an average dating error range of 10 to 15%.

Zusammenfassung

In den vergangenen zehn Jahren konnte die Elektronenspin-Resonanz-Altersbestimmungsmethode (ESR) substantiell verbessert und standardisiert werden. Die ESR-Methode stellt inzwischen bei geo-

chronologischen Untersuchungen litoraler Ablagerungen wie z.B. von Korallenriffen, Strandwallsystemen oder Äolianiten eine wichtige Datierungsalternative dar. Die Schwerpunkte methodischer Verbesserungen bei der Datierung aragonitischer Korallen sowie mariner und terrestrischer Mollusken lagen in der Optimierung der Berechnung der durchschnittlichen jährlichen Dosisrate (D') wie auch der genaueren Bestimmung der Paläodosis (D_E); letzteres geschah u.a. mittels der neuen D_E - D_{max} Plot Prozedur ("D-DP procedure"). Die inzwischen deutlich verbesserte Qualität der ESR-Methode an Karbonaten zeigt der Vergleich mit der Radiokohlenstoff (^{14}C)- und der TIMS Uran-Serien ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)-Methode. Bei der ESR-Datierung holozäner Korallen können inzwischen Alter gemessen werden, deren Genauigkeit an die der ^{14}C -Methode nicht nur heranreicht. Durch den Umstand, dass ^{14}C -Alter mariner Karbonate durch den sogenannten "marinen Reservoirereffekt", der u.U. eine Altersverschiebung von bis zu 1.000 Jahren bewirkt und schwer zu quantifizieren ist, beeinflusst werden, ist die ESR-Technik sogar im Vorteil gegenüber der ^{14}C -Methode. Die Datierung pleistozäner Korallen ermöglicht darüber hinaus nicht nur eine chronostratigraphische Unterscheidung der marinen Isotopenstufen (MIS) 5, 7, 9, 11 und 13, sondern auch der Unterstufen $5e_{3/2}$ und $5e_1$, 5c, $5a_2$ und $5a_1$. Da die Th/U-Datierung aber maximal nur bis zum drittletzten Interglazial (Stufe 9) sinnvoll einsetzbar ist, zeigt sich auch bei diesem Vergleich von ESR und Th/U ein wichtiger Vorteil der ESR-Datierung. Der durchschnittliche Altersfehler von ESR-Datierungen an Korallen liegt bei etwa 5 bis 8%. Die zeitliche Auflösung von ESR-Datierungen an Muschel- und Landschnecken shells ist dagegen mit einem durchschnittlichen Altersfehler von 10 bis 15% deutlich geringer. Hier ist bisher nur die geochronologische Unterscheidung der marinen Isotopenstufen 1, 5, 7 und 9 möglich.

¹⁾ Gerhard Schellmann, Universität Bamberg, Lehrstuhl Geographie II – Physische Geographie, Am Kranen 1, D-96045 Bamberg
email: gerhard.schellmann@ggeo.uni-bamberg.de

²⁾ Ulrich Radtke, Universität zu Köln, Geographisches Institut, Albertus-Magnus-Platz, D-50923 Köln; e-mail: u.radtke@uni-koeln.de

* Korrespondenz

1. Einleitung

Obwohl bereits vor mehr als 25 Jahren IKEYA (1975) erstmalig die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) als Datierungsmethode bei Stalagmiten anwandte, ist aktuell das Potential dieser relativ neuen Datierungsmethode immer noch nicht vollständig ausgeschöpft. Nicht nur die Qualität von ESR-Spektrometern konnte deutlich verbessert werden, es wurden auch viele neue physikalische Erkenntnisse, wie z.B. über die Struktur und das Verhalten der zur Datierung verwendeten ESR-Signale, gewonnen.

Einen ausführlichen Einblick in die ESR-Altersbestimmungsmethode geben u.a. GRÜN (1989a, 1989b), RADTKE (1989), JONAS (1997) und RINK (1997). Die methodischen Fortschritte sollen aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass die ESR-Methode zwar bei der Datierung von Korallen, Molluskenschalen, und Stalagmiten inzwischen etabliert ist, die Entwicklung der Methode aber hinsichtlich der Untersuchung an-

derer Materialien als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden kann (u.a. SKINNER, 2000). Für die Akzeptanz einer neuen Datierungsmethode ist immer die "Kalibrierung" an unabhängig ermittelten Altersdaten eine essentielle Voraussetzung, von daher sind systematische Vergleichsuntersuchungen mit anderen numerischen Altersbestimmungsmethoden, wie z.B. der Radiokohlenstoff (^{14}C)- oder der ^{230}Th ium/ ^{234}U ran (Th/U)-Methode, angezeigt (vgl. u.a. SKINNER, 2000; RINK, 1997).

Ziel der hier vorgestellten Ausführungen ist es deshalb, Ergebnisse des direkten Vergleiches von ESR- ^{14}C - und TIMS Th/U-Datierungen an holozänen und jungpleistozänen marinen Muschelschalen, Land-schneckenschalen und Korallen vorzustellen. Zum besseren Verständnis der Untersuchungen werden zuvor aber noch einige wichtige methodische Verbesserungen bei der Durchführung der ESR-Altersbestimmung vorgestellt.

2. Fakten zur Methodik der ESR-Datierung aragonitischer Korallen und Molluskenschalen

Im Gegensatz zu den auf Isotopenzerfall beruhenden ^{14}C - und Th/U-Datierungsmethoden basiert die ESR-Methode (Abb. 1) auf der Messung strahlungs-induzierter Defekte im atomaren Gitterbau. Diese Defekte im Gittergerüst der Molluskenschalen und Steinkorallen sind das Resultat natürlicher radioaktiver Strahlung, die sich aus der internen Strahlung in dem Fossil selbst (D'_{int} , interne Dosisrate: i.w. Uran und Tochterprodukte), der Umgebungsstrahlung der Proben (D'_{ext} , externe Dosisrate: vor allem Uran, Thorium, Kalium) und aus der kosmogenen Strahlung (D'_{cos} , kosmogene Dosisrate) zusammensetzt. Die radioaktive Strahlung bewirkt den Transport von Elektronen auf höherenergetische Niveaus. Ladungsdefekte im atomaren Gitterbau, sogenannte "traps", führen dazu, dass ein Teil dieser Elektronen an Defektstellen im zwischenenergetischen Raum eingefangen wird.

Eine ausführliche Darstellung der physikalischen Details geben u.a. GRÜN (1989a; 1989b), JONAS (1997) und RINK (1997). Dabei repräsentiert die Höhe eines ESR-Signals die Anzahl der mit ungepaarten Elektronen besetzten Gitterdefekte. Jedes untersuchte Material weist ein charakteristisches ESR-Spektrum mit mehreren Einzelsignalen auf, aber nicht alle diese Signale sind für die Datierung geeignet. Es muss primär überprüft werden, ob das Signal gleichermaßen strahlungssensitiv und unter natürlichen Temperaturbedingungen auch thermisch

stabil ist. Bei aragonitischen Molluskenschalen und Korallen wurde ausschließlich das Signal bei $g=2,0007$ verwendet, da dieses Signal die vorge-nannten Bedingungen in ausreichendem Maße erfüllt (u.a. RADTKE & GRÜN, 1988; WALTHER et al., 1992; SCHELLMANN & RADTKE, 1999, 2001a).

Die ESR-Datierungsmethode beruht darauf, dass bestimmte Mineralien als natürliche Dosimeter funktionieren und Strahlenbelastungen "speichern" ("radiation induced dosimetric dating method"). Ein ESR-Alter ist damit eine Funktion der Strahlenbelastung und der dadurch über die Zeit erzeugten und mit ungepaarten Elektronen gefüllten atomaren Gitterdefekte. Das Alter berechnet sich aus der Division der im Laufe der Zeit akkumulierten Paläodosi (D_E) durch die jährliche Dosisrate (D') (Abb. 1).

Da die Anzahl und Füllgeschwindigkeit paramagnetischer Gitterdefekte individuenspezifisch ist, wird das Äquivalent der akkumulierten Paläodosi (D_E) über eine sogenannte "additive Dosis-Wirkungskurve" ("additive dose method") ermittelt. Dabei wird mit Hilfe künstlicher b- oder g-Bestrahlung für jede Probe eine individuelle künstliche Bestrahlungsaufbaukurve 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 ermittelt, die interne Dosisrate ($D'_{int.}$) i.d.R.

über die Bestimmung des Urangehaltes. Einige der zahlreichen potentiellen Fehlerquellen, die bei der Kalkulation der Paläodosisrate auftreten können, letztendlich nicht quantifizierbar sind und somit zu fehlerhaften ESR-Altern führen können, sind u.a. (Abb. 1).

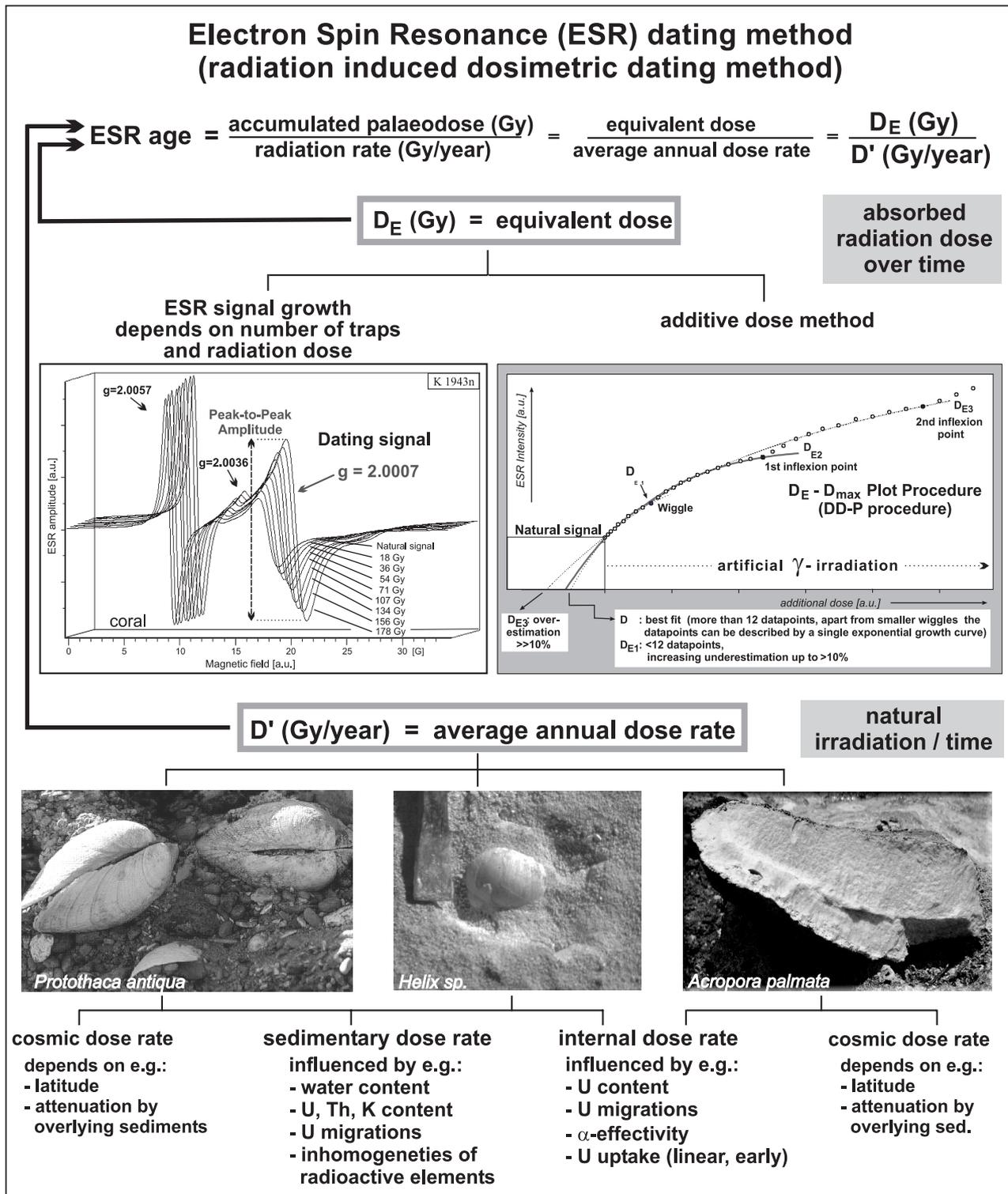


Abb. 1: Allgemeines Prinzip der ESR-Alterbestimmungsmethode an aragonitischen Molluskenschalen und Korallen.

- a) schwankende Paläowassergehalte in der Matrix ("Umgebungsmaterial") der Proben,
- b) radioaktive Elementverlagerungen, insbesondere des relativ leicht wasserlöslichen Urans aus oder in die Probe,
- c) Elementmigrationen in der Matrix und dadurch entstehende radioaktive Ungleichgewichte,
- d) Veränderung der Tiefenlage der Probe durch Erosions- und Akkumulationsprozesse,
- e) eine nicht ausreichend genaue Bestimmung der sogenannte α -Effektivität, auch als k-Faktor bezeichnet (Details in JONAS, 1997). Auf experimentellem Wege unter Benutzung einer ^{241}Am α -Quelle bestimmten GRÜN (1985) sowie GRÜN & KATZENBERGER (1994) für Molluskenschalen einen k-Wert zwischen 0,07 bis 0,1. RADTKE & GRÜN (1988), GRÜN et al. (1990) sowie MALMBERG & RADTKE (2000) bestimmten für Korallen eine α -Effektivität, die zwischen 0,05 bis 0,07 liegt. Nach LYONS (1987, zitiert nach RADTKE & GRÜN, 1988) ist die tatsächliche α -Effektivität der Uran-Zerfallsreihe aber etwa 20-30% größer als der mit Hilfe einer monoenergetischen α -Quelle ermittelte Wert.

Alle hier vorgestellten ESR-Datierungen an marinen Muschel- und Landschneckenschalen wurden mit einem k-Faktor von $0,1 \pm 0,02$, alle Korallenalter mit einem k-Faktor von $0,05 \pm 0,01$ berechnet.

2.1. Fortschritte im Bereich der Quantifizierung der absorbierten Paläodoses (D_E)

Seit Mitte der 1990er Jahre konzentrierten wir uns bei der Optimierung der ESR-Datierung aragonitischer Molluskenschalen und Korallen insbesondere auf eine verbesserte Quantifizierung der absorbierten Paläodoses (D_E) (SCHELLMANN, 1997, 1998; SCHELLMANN & RADTKE, 1997, 1999, 2001a). Einen Schwerpunkt bildete dabei die Untersuchung des Wachstumsverhaltens des ESR-Signals $g=2,0007$ bei künstlicher g -Bestrahlung mit einer ^{60}Co -Quelle. Bereits KATZENBERGER & WILLEMS (1988) konstatierten, dass die Amplitude dieses Signals bei Molluskenschalen unter künstlicher γ -Bestrahlung nicht einfach exponential bis zu einem Sättigungswert wächst, sondern dass in der Regressionskurve sogenannte "Inflexionspunkte" (Abb. 1: "inflexion points") existieren, an denen das Signalwachstum sprunghaft zu- bzw. abnimmt. SCHELLMANN & RADTKE (2001a) konnten zeigen, dass nicht nur die Dosis-Wirkungskurven von Mollusken sondern auch die aragonitischer Korallen klare Inflexionspunkte besitzen können. Die physikalische Natur dieser Inflexionspunkte ist bisher nicht ab-

schließend geklärt. KATZENBERGER & WILLEMS (1988) sowie BARABAS et al. (1992) sehen sie als Ergebnis der Überlagerung des Datierungssignals durch ein weiteres Signal, dem sogenannten "A-Komplex", welcher bei γ -Bestrahlung ein zunehmend dominierendes Wachstumsverhalten gegenüber dem Datierungssignal bei $g=2,0007$ besitzen soll. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Inflexionspunkte auf atomare Gitterdefekte zurückzuführen sind, die durch die hohe künstliche γ -Bestrahlung erzeugt werden (GRÜN, 1990). Immerhin übersteigt die bei der künstlichen Bestrahlung verwendete Dosisrate die Werte, die bei der natürlichen 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. 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). 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, im Mittel wurden meist nur 5 bis 8 Aliquots pro Probe mit teilweise sehr hohen künstlichen Bestrahlungsschritten verwendet, sind nun viele enge Bestrahlungsschritte notwendig. Es werden i.d.R. 20, manchmal auch mehr Aliquots benötigt. Aus statistischen Gründen sind aber immer mehr als 12 Datenpunkte zur D_E -Berechnung zu verwenden (SCHELLMANN & RADTKE, 2001a). Es werden relativ geringe künstliche Bestrahlungsdosen appliziert, sie liegen beim ca. 2-3fachen des D_E -Wertes. Eine objektive, standardisierte Methode zur Berechnung des D_E -Wertes bietet ein "plateauscreening"-Verfahren (SCHELLMANN, 1997, 1998; SCHELLMANN & RADTKE, 1997), welches als D_E - D_{max} -Plot (DDP)-Prozedur bezeichnet wird (Abb. 1; SCHELLMANN & RADTKE, 1999, 2001a).

Alle bei unseren Untersuchungen verwendeten D_E -Werte wurden mittels o.g. Methode berechnet. Dazu wurden die Mollusken- und Korallenproben von Hand gemörsert; von der Fraktion 125-250 μm wurden dann 20 oder mehr Aliquots mit 0,2000 g Gewicht eingewogen. Alle Proben wurden unter der ^{60}Co -Quelle der Universitätsklinik Düsseldorf mit Dosisraten zwischen 0,8 und 2,5 Gy/min bestrahlt.

Die maximale Bestrahlungsdosis betrug etwa das Zwei- bis Dreifache der D_E . Typische ESR-Messparameter waren: 10 oder 25 mW Mikrowellenleistung, 0,5 oder 1,0-1,2 G Modulationsamplitude, 41,9 s Scan-Zeit, 40-50 G Scan-Breite, 5 bis 40 Scans. Alle D_E -Werte wurden mit Hilfe des Programms "Fit-sim" (Version 1993) und die ESR-Alter mit dem Programm "Data IV" (Version 1990) bzw. "Data V.6" (Version 1999) von RAINER GRÜN berechnet.

Es wird seit längerem diskutiert, inwieweit die Stabilität des Datierungssignals, und damit die Signalhöhe, nach einer künstlichen g-Bestrahlung durch sogenanntes "anomalous long-term fading" als Folge des Abbaues strahlungsinduzierter instabiler Komponenten an Intensität verliert. Fading würde dazu führen, dass je nach Zeitabstand der ESR-Messungen vom Bestrahlungstermin unterschiedliche D_E -Werte ermittelt würden. So begründen z.B. YOSHIDA & BRUMBY (1999) bei Wiederholungsmessungen an zuvor von GRÜN et al. (1992) datierten Korallen die von ihnen festgestellte bis zu 30%-ige Abweichung der D_E -Werte als Fading-Resultat.

Abb. 2 zeigt zahlreiche Wiederholungsmessungen an Korallenproben, die erstmalig im Jahr 1992 auf einem JEOL ESR-Spektrometer (Universität Cambridge) und dann erneut in den Jahren 1998 bis 2000 auf einem Bruker-Gerät ESP 300E (Universität zu Köln) gemessen wurden. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die D_E -Werte beider Messungen identisch, obwohl die Wiederholungsmessungen auf einem anderen Gerät mit etwas veränderten Geräteeinstellungen durchgeführt wurden. Ein anomales Fading dieser Proben ist nicht erkennbar. Auch weitere innerhalb von wenigen Monaten durchgeführte Wiederholungsmessungen an Korallenproben (Abb. 2: unten) geben keinen Hinweis auf eine signifikante Reduzierung des Datierungssignals.

Eine weitere Erkenntnis der letzten Jahre war das unerwartete Phänomen, dass rezente Muschelschalen bereits eine D_E von bis zu 2,8 Gy (bei 25 mW Mikrowellenleistung) besitzen können, was einem Alter von in etwa einigen hundert Jahren entsprechen würde (SCHELLMANN & RADTKE, 1999). Dieser Befund, der erstmals bei der Datierung von Mol-

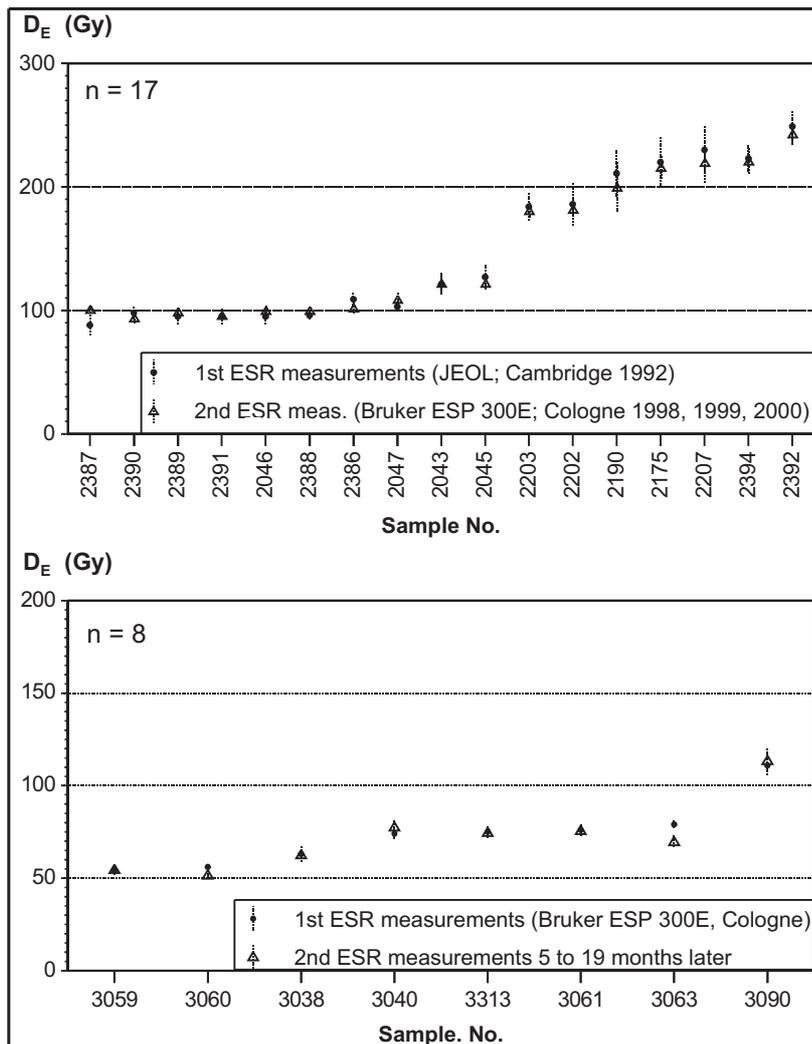


Abb. 2: D_E -Werte von Erst- und Wiederholungsmessungen an pleistozänen Korallen von Barbados.

lusken der patagonischen Atlantikküste gemacht wurde, ist natürlich für die Datierung holozäner Muschelschalen nicht unerheblich und muss entsprechend berücksichtigt werden. Weiterhin konnte für fossile aragonitische Landschneckenschalen der Gattung *Helix sp.*, geborgen aus Äolianiten an der Südküste Zyperns (s.u.), gezeigt werden, dass sie bei $g=2,0007$ ein ähnliches strahlungssensitives Datierungssignal besitzen wie aragonitische marine Mollusken. Bei ihnen hat ein sogenanntes "pre-heating"-Verfahren, mit dem versucht wird, sich instabiler Elektronen zu "entledigen", keinen signifikanten Einfluß auf vorhandene Inflexionspunkte oder auf die Größe der D_E -Werte (SCHELLMANN & KELLETAT, 2001).

2.2. Fortschritte im Bereich der Quantifizierung der Paläo-Dosisrate (D')

Neben Verbesserungen bei der Quantifizierung der D_E -Werte erfolgte auch eine Optimierung der Dosisratenabschätzung. So wurde z.B. bei den überwiegend beidschalig geborgenen Muschelschalen die jährliche Paläodosisrate separat über die U-, Th-, K-Gehalte des innerhalb der Muschel eingeschlossenen Sedimentes wie aber auch der des

umgebenden Sedimentes bestimmt und in die Dosisratenberechnung einbezogen (SCHELLMANN, 1997, 1998; SCHELLMANN & RADTKE, 1997).

Die interne Dosisrate aragonitischer Molluskschalen und Korallen wird fast ausschließlich von dem dort eingebauten Uran bestimmt. Die Urangelte liegen bei subrezentem, holozänen und auch pleistozänen Korallen im Mittel bei 3 bis 3,2 ppm. Auch mit steigendem Alter der Koralle ist keine Zunahme der Urangelte ersichtlich (Abb. 3), d.h., dass das aragonitische Skelett von Steinkorallen entweder bereits zur Lebenszeit oder kurz nach dem Absterben Uran in entsprechender Menge aus dem Meerwasser aufgenommen hat.

Sofern anschließend noch Uranverlagerungen stattfinden, sind diese nicht altersabhängig, sondern werden allein von individuellen diagenetischen Veränderungen, wie z.B. der Umkristallisation des Aragonits zu Calcit, gesteuert. Damit bestätigen sich entsprechende Befunde von RADTKE & GRÜN (1988). Extrem hohe Urangelte von bis zu 5 ppm und extrem niedrige Gehalte von unter 2,5 ppm einzelner Korallen sind wahrscheinlich individuelle Besonderheiten, über deren genaue Ursache nur spekuliert werden kann.

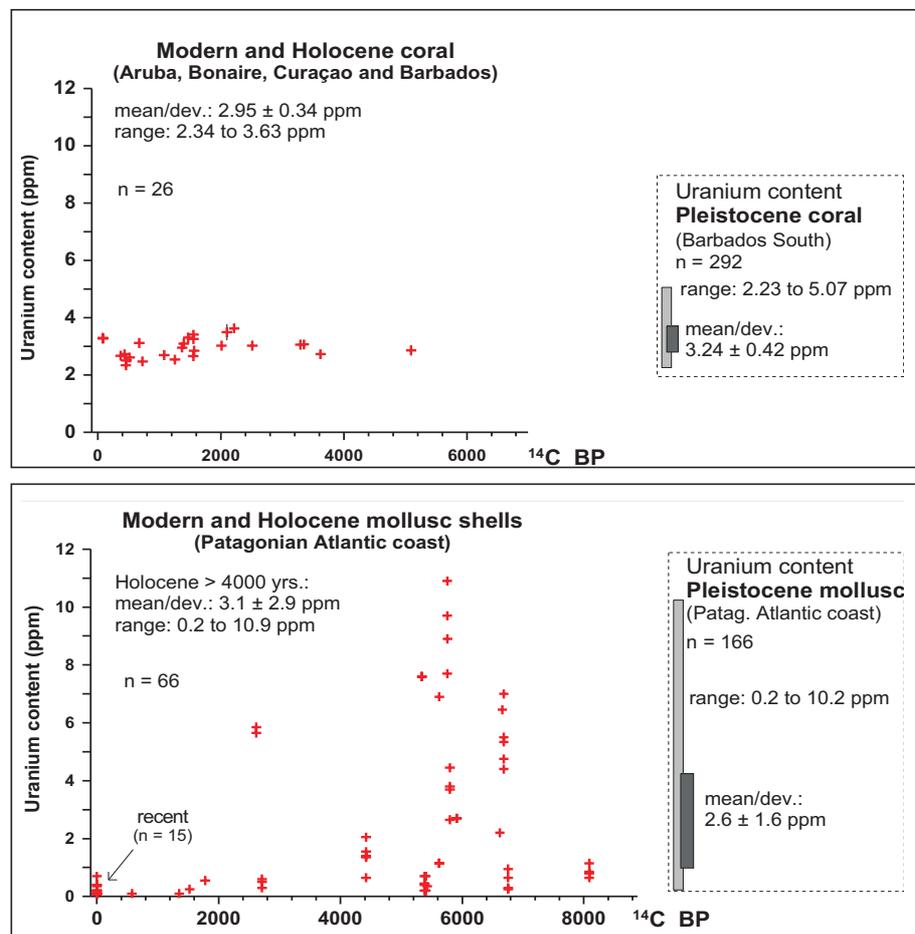


Abb. 3:

Urangelte (ppm) rezenter, holozäner und pleistozäner Steinkorallen und Muschelschalen.

Für die Berechnung von ESR-Altern an Korallen ist also von einer frühen Uranaufnahme und damit von einer direkt einsetzenden hohen internen Strahlenbelastung auszugehen. Das ist insofern bedeutungsvoll, da ESR-Alter, die auf der Grundlage einer frühen Uranaufnahme (Modell des "early uranium uptake") berechnet werden, wesentlich jünger ausfallen, als wenn man von einer linearen Uranaufnahme (Modell des "linear uranium uptake") ausgehen würde.

Anders verläuft dagegen der Einbau des Urans in Muschelschalen (SCHELLMANN 1997, 1998). Wie aus Abb. 3 deutlich wird, sind die Urangehalte rezenter Muschelschalen an der patagonischen Atlantikküste extrem niedrig und liegen fast ausschließlich bei 0,1 bis 0,2 ppm. Der bisher von uns gemessene maximale Urangehalt einer rezenter Muschelschale liegt bei 0,7 ppm. Deutlich höhere Gehalte von z.T. weit über 2 ppm Uran konnten dagegen in mehr als 2.500 Jahre alten Muschelschalen nachgewiesen werden. Ihre Urangehalte erreichen bereits eine Größenordnung, wie sie auch in pleistozänen Muschelschalen häufig vorkommt. Würde man statt dieses relativ frühzeitigen jung-holozänen Einbaues von einer allmählichen Akkumulation des Urans während des gesamten Holozäns wie auch des Pleistozäns ausgehen, wäre die Altersberechnung von Mollusken mit einem gravierenden zusätzlichen Fehlermoment versehen. So ist aber bei der Berechnung von ESR-Altern pleistozäner Muschelschalen der zeitlich nur leicht verzögert stattfindende post mortem Uraneinbau vernachlässigbar; allein bei der Datierung jüngerer holozäner Muschelschalen muss er entsprechend Berücksichtigung finden.

Da die internen Urangehalte einen relativ bedeutenden Einfluss auf die ESR-Datierung haben, wurden sie i.d.R. mittels Doppel- oder gar Dreifachbestimmungen durch die INAA-Methode ("induced neutron activity method") abgesichert, eine Methode, die bisher weit verbreitet bei der Bestimmung von Paläodosistraten im Rahmen von Altersbestimmungsmethoden eingesetzt wurde, die mit Strahlungsdefekten arbeiten (ESR, TL, OSL, IRSL).

Im Zuge systematischer Urangehaltsbestimmungen an holozänen Korallen wurde aber deutlich, dass sich die Urangehalte, je nachdem welche der beiden zur Verfügung stehenden hochauflösenden Analysemethoden INAA oder ICP-MS ("inductive coupled plasma mass spectrometry") angewendet wurden, signifikant unterschieden (Abb. 4) (RADTKE et al., 2003). Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen sind die mit Hilfe der INAA-Methode ermittelten Urangehalte systematisch um etwa 10-15% niedriger als die an denselben Proben durchgeführten Urananalysen mit der ICP-MS-Methode. Die INAA-Methode ist anscheinend nicht in der Lage, das gesamte in einer Steinkoralle gespeicherte Uran analytisch nachzuweisen. Sollten sich diese systematischen Unterschiede bestätigen, wäre die INAA-Methode zur Bestimmung des Urangehaltes nur sehr bedingt geeignet und sollte somit nicht bei der Berechnung von Paläodosistraten herangezogen werden. Die Abweichungen im Urangehalt können bei der ESR-Datierung holozäner Korallen zu Altersüberschätzungen von einigen Jahrhunderten führen. Alle hier vorgestellten ESR-Alter holozäner Korallen wurden daher ausschließlich anhand von Doppelbestimmungen des Urangehaltes mittels der ICP-MS-Methode berechnet.

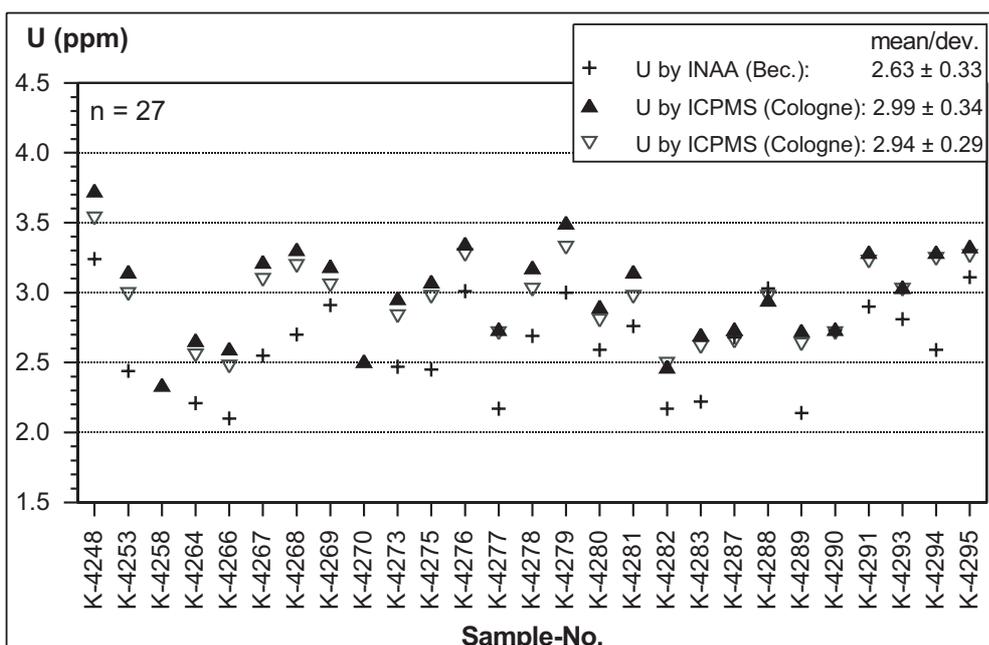


Abb. 4: Vergleich von Urangehalten in subrezenten und holozänen Korallen von Aruba, Bonaire und Curaçao nach der INAA- (Fa. Becquerel, Australien) und der ICP-MS-Methode (H.-U. Kasper, Universität zu Köln).

3. Reichweite und Qualität von ESR-Datierungen aragonitischer Muschel- und Landschnekkenschalen sowie Steinkorallen an ausgewählten Beispielen

Jede Altersbestimmungsmethode besitzt ihre spezifischen methodischen Probleme, die in der Fehlerberechnung berücksichtigt werden müssen. Selbst bei hoher analytischer Präzision können fehlerhafte Alter nicht ausgeschlossen werden. Bei der Ermittlung der sogenannten "precision" ist die Berücksichtigung der sogenannten "Laborfehler" noch relativ transparent nachvollziehbar und dementsprechend bei der Altersberechnung zu berücksichtigen. Dagegen stellt die sogenannte "accuracy", die sich z.B. bei später nicht mehr rekonstruierbaren diagenetischen Prozessen im untersuchten Material verändern kann, eine schwer fassbare Größe dar. Die Ermittlung der "accuracy" ist nur durch den Vergleich mit Kontrolldatierungen unabhängiger Datierungsmethoden möglich.

Bei der ESR-Methode liegen die nicht exakt quantifizierbaren Fehlerquellen weniger in den sogenannten "Dosimeter-Eigenschaften" des ESR-Datierungssignals, da es sich hierbei um eine relativ stabile Komponente handelt. Vielmehr ist die Abschätzung der natürlichen Strahlenbelastung der Proben in der Vergangenheit problematisch. Schwankende Paläowassergehalte im Sediment, die eine Veränderung der externen Strahlendosis zur Folge haben, sowie die potentielle Zu- oder Abfuhr radioaktiver Elemente (i.w. Uran) sind die beiden Hauptfehlerquellen für die korrekte Berechnung der Paläodosistrates. Diese Berechnung ist für die überwiegend in sehr heterogen zusammengesetzte Sande und Kiese eingelagerten Muschelschalen wesentlich problematischer als eine Berechnung für Landschnekkenschalen in relativ homogen aufgebauten Äolianiten. Am wenigsten fehlerträchtig ist die Ermittlung der Paläo-Dosisraten von Steinkorallen. Bei ihnen ist neben der kosmischen Dosisrate i.w. nur das in der Koralle eingebaute Uran "strahlungsrelevant" (Abb. 1).

Das Problem sich verändernder Paläowassergehalte in unmittelbarer Umgebung der Probe existiert bei Korallen z.B. nicht und auch die erosiven oder akkumulativen Prozesse, die zur Veränderung der Lagetiefe und somit zu einer veränderten Berücksichtigung der kosmischen Dosisrate führen würden, spielen bei fossilen Korallenriffen nur eine untergeordnete Rolle.

Wie oben aber schon erwähnt, zeigt sich letztendlich, dass auch bei einer noch so sorgfältigen Fehleranalyse die Qualität, d.h. die Datierungsgenauigkeit und -reichweite einer Altersbestimmungsmethode nur durch begleitende Untersuchungen sichergestellt werden kann. Dieses gilt insbesondere für die relativ junge ESR-Methode. Erst durch

den Vergleich ihrer Datierungsergebnisse mit dem umgebenden stratigraphischen Kontext, durch die Durchführung multipler Datierungen von einer Lokalität wie aber auch von mehreren Lokalitäten aus derselben stratigraphischen Einheit, sowie durch den Vergleich mit den Ergebnissen anderer numerischer Datierungsmethoden ist eine seriöse Fehlerabschätzung möglich.

3.1. ESR-, TIMS Th/U- und ^{14}C - Datierungen holozäner und jung- bis mittelpleistozäner Muschelschalen von der patagonischen Atlantikküste

Seit den ersten systematischen Anwendungen von ESR-Datierungen an fossilen aragonitischen Muschelschalen (RADTKE et al., 1981; IKEYA & OMURA, 1981) zählen Mollusken neben aragonitischen Korallen zum wichtigsten Datierungsobjekt der ESR-Methode. Aus diesem Grund sollen als erstes Beispiel für die heutige ESR-Datierungsqualität die an holozänen sowie jung- und mittelpleistozänen Muschelschalen der patagonischen Atlantikküste ermittelten ESR-Alter vorgestellt werden. An dieser Küste existieren an zahlreichen Standorten in unterschiedlichen Höhenlagen ausgedehnte holozäne und pleistozäne Strandablagerungen, deren Datierung zur Zeit allein über die eingelagerten beidschaligen Muschelschalen (Abb. 1) möglich ist (SCHELLMANN, 1997, 1998). Abb. 5 zeigt beispielhaft die Verbreitung gehobener Strandwallsysteme in der Bucht von Bustamante und die Ergebnisse von ^{14}C -, TIMS Th/U- und ESR-Datierungen überwiegend beidschaliger Muscheln aus diesen Sedimenten (weitere Küstenlokalitäten in SCHELLMANN, 1998).

Die ESR-Datierungen bestätigen die morpho- und pedostratigraphische Differenzierung unterschiedlich alter Strandwallsysteme in diesem Raum. Die küstenfernen Strandwälle T4_[7] bis T2_[7] stammen danach aus dem vorletzten Interglazial vor etwa 220.000 Jahren. Die meerwärts gelegenen T3_[5]- bis T1_[5]-Strandwallsysteme wurden im letzten Interglazial gebildet. Entlang der heutigen Küste sind zudem mehrere unterschiedlich alte holozäne Strandterrassen erhalten. Insgesamt sind die ESR-Alter zu ungenau, um die innerhalb eines Interglazials gebildeten Strandwallsysteme, wie z.B. die T4_[7]- bis T2_[7]- und die T3_[5]- bis T1_[5]-Strandwallsysteme, altersmäßig zu trennen. Außerdem tendieren vor allem die holozänen und letztinterglazialen ESR-Werte zu Altersüberschätzungen. Zum Bei-

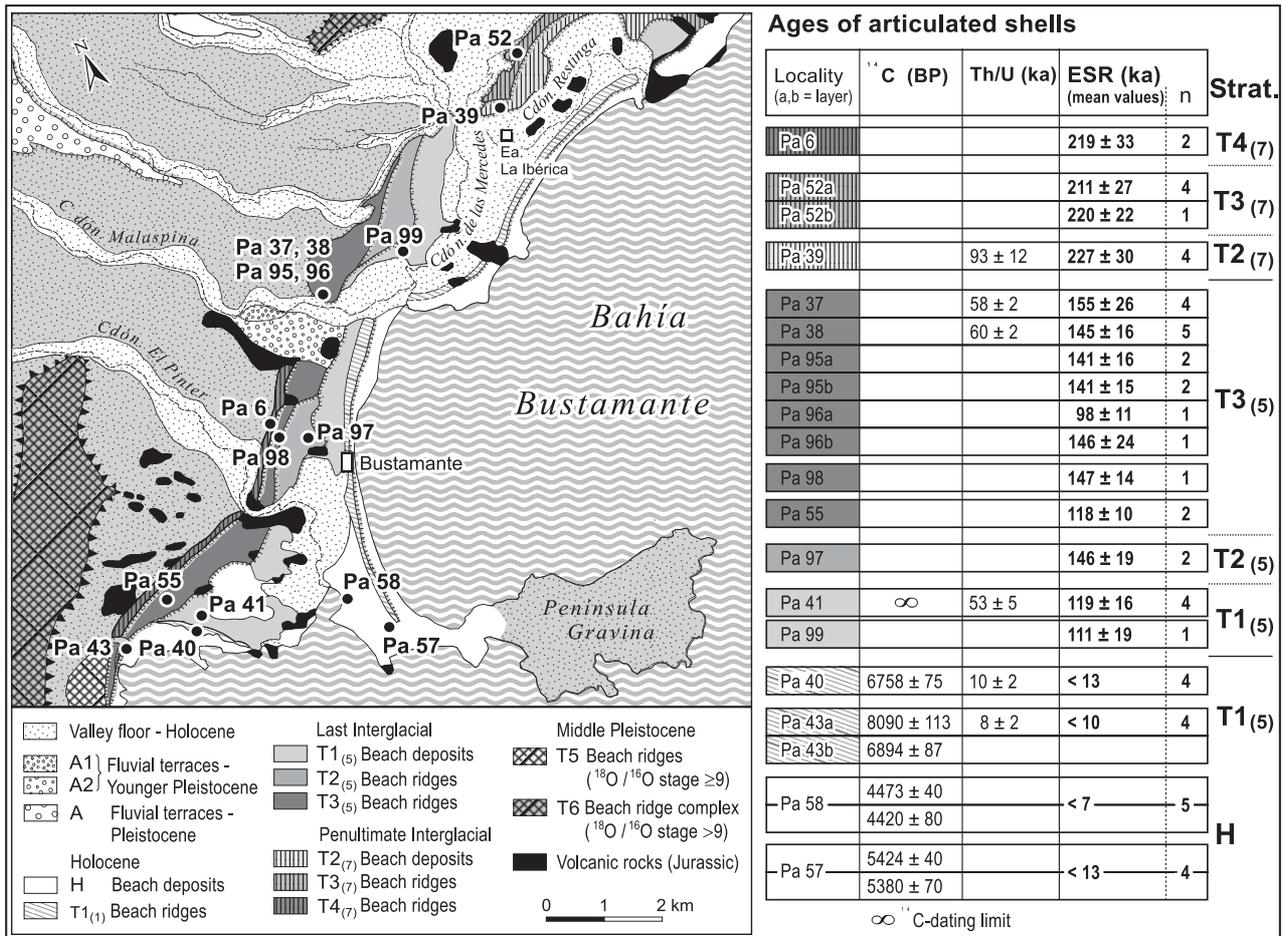


Abb. 5: ESR-, Tims Th/U- und ¹⁴C-Datierungen an holozänen und pleistozänen Muschelschalen aus Strandablagerungen an der patagonischen Atlantikküste bei Bustamante. Die Tims Th/U-Datierungen stammen von A. Rostami & A. Mangini (Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg); Details in SCHELLMANN (1997, 1998), sowie SCHELLMANN & RADTKE (2000).

spiel weiß man sehr genau, dass das letztinterglaziale Transgressionsmaximum etwa 130.000 bis 120.000 Jahre alt ist und damit deutlich jünger als 155.000 Jahre, die sich als maximaler Mittelwerte der ESR-Altersbestimmungen aus dem T3_[5]-System an der Lokalität Pa 37 ergeben. Die Ergebnisse der Tims Th/U-Datierungen sind dagegen alle viel zu jung, eine Unterscheidung von letzt- und vorletzinterglazialen Strandwallssysteme ist mit ihrer Hilfe nicht möglich.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch, wenn man alle bisher vorliegenden ESR- und Th/U-Datierungen an Muschelschalen von verschiedenen Lokalitäten an der patagonischen Atlantikküste betrachtet (Abb. 6). Nur die ESR-Datierungen erlauben, mit einem Fehler von ca. 10-15% eine geochronologische Unterscheidung letzt- und vorletzinterglazia-

ler Strandterrassen. Beim Vorliegen mehrerer Datierungen ist häufig auch noch eine geochronologische Differenzierung von Strandablagerungen der marinen Isotopenstufe 9 (MIS 9) möglich.

Es zeigt sich, dass auch bei der ESR-Datierung holozäner Muschelschalen durch eine Optimierung der Dosis-Wirkungskurven und dank eines modernen hochauflösenden ESR-Spektrometers deutliche Fortschritte erreicht werden können (SCHELLMANN & RADTKE, 1999). Die in Abb. 7 dargestellten ersten Ergebnisse derzeit laufender Untersuchungen verdeutlichen die Bedeutung einer korrekten additiven Aufbaukurve. Bei der Verwendung extrem niedriger künstlicher Bestrahlungsdosen (Abb. 7: Probe Pa 58*4) liegt eine "Reproduktion" der Ergebnisse von ¹⁴C-Datierungen an Mollusken im Bereich des Möglichen.

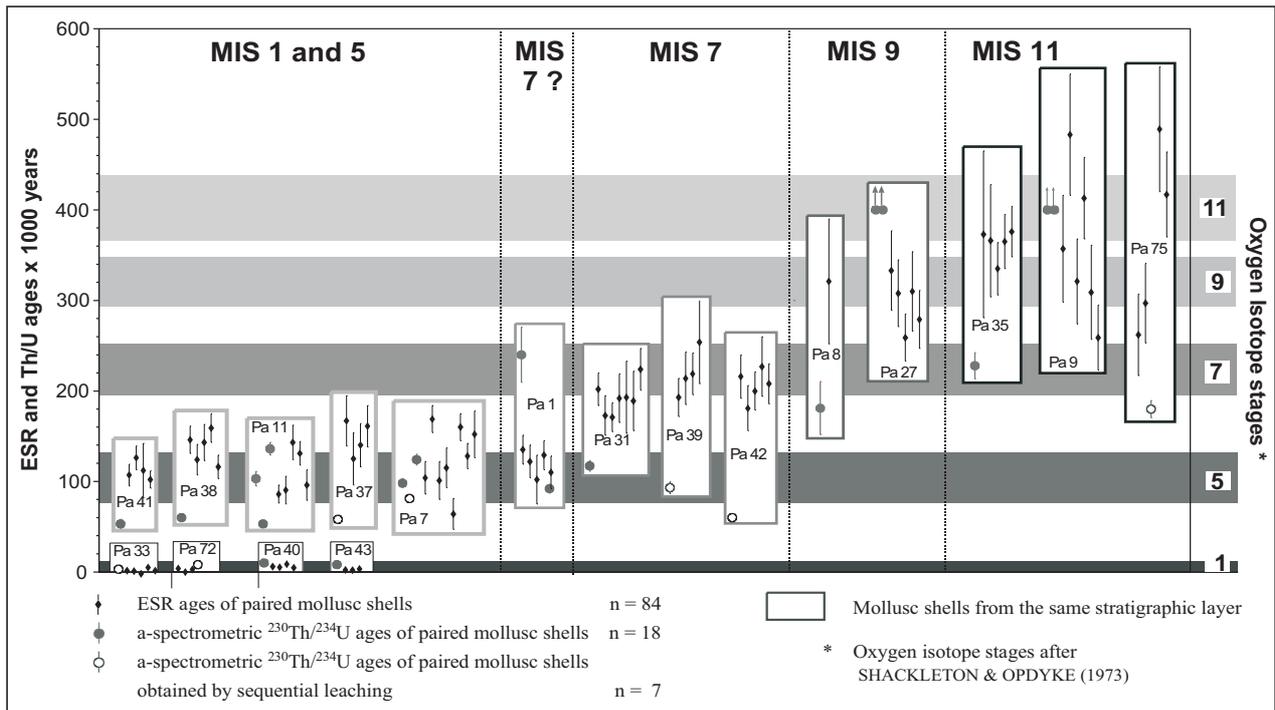


Abb. 6: ESR- und TIMS Th/U-Datierungen holozäner und pleistozäner Muschelschalen aus unterschiedlich alten Strandablagerungen an der patagonischen Atlantikküste. Die TIMS Th/U-Datierungen stammen von A. Rostami & A. Mangini (Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg); Details in SCHELLMANN (1998).

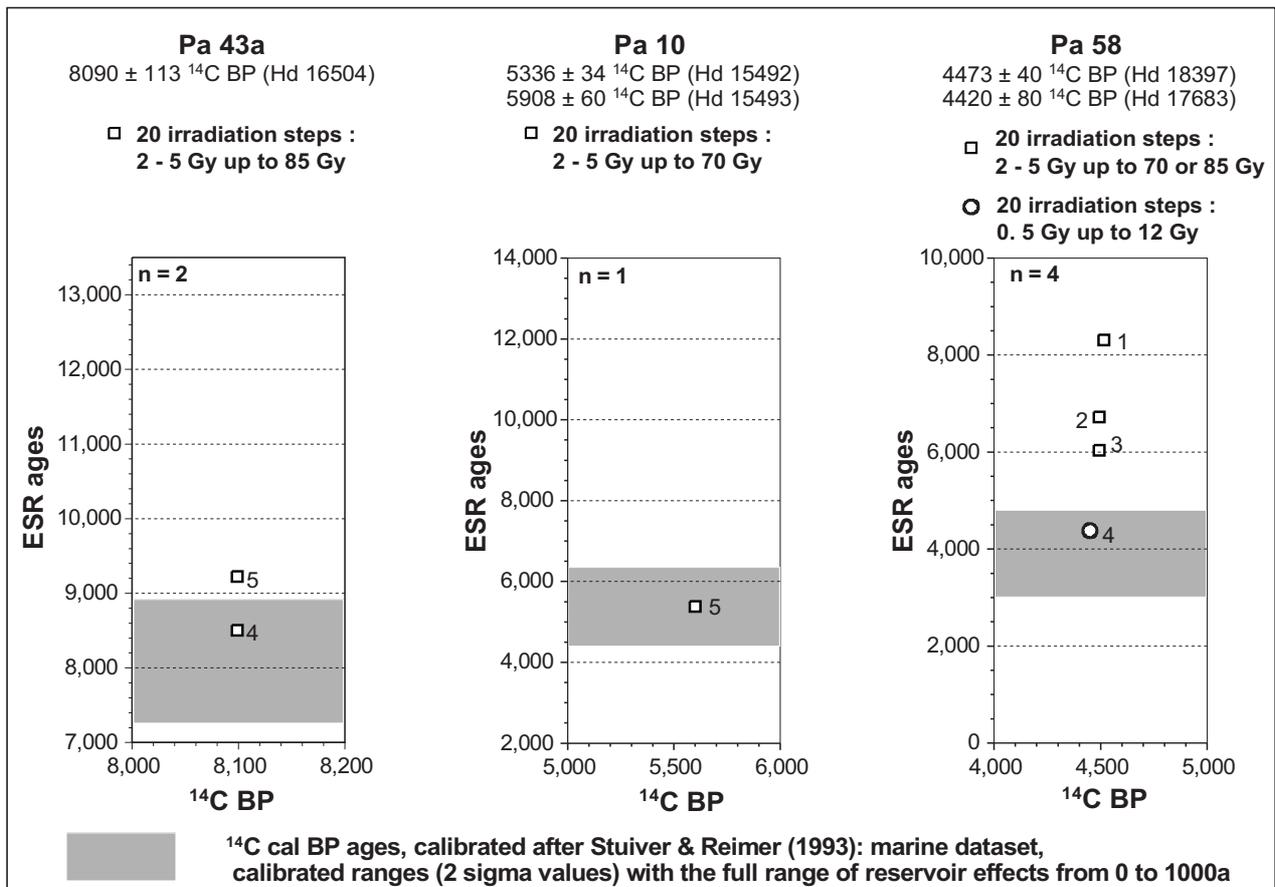


Abb. 7: Erste Ergebnisse eines weiter optimierten ESR-Datierungsverfahren an holozänen Muschelschalen von der patagonischen Atlantikküste im Vergleich mit ^{14}C -Datierungen an Muschelschalen aus derselben stratigraphischen Einheit (1,2,3,4 = diverse Muschelschalen; Lage der Pa-Lokalitäten in SCHELLMANN, 1998).

3.2. Reichweite und Qualität von ESR-Datierungen an jungpleistozänen Landschnecken- schalen der Gattung *Helix sp.* geborgen aus Äolianiten an der Südostküste von Zypern

Wie schon berichtet, lag seit dem Einsatz der ESR-Methode in der Geochronologie ein Schwerpunkt auf der Datierung aragonitischer Muschelschalen und Korallen. Dem Potential von ESR-Datierungen terrestrischer Landschnecken- schalen wurde dagegen bis heute nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt, obwohl bereits RADTKE (1985) und SKINNER & SHAWL (1994) erste ESR-Altersbestimmungen an terrestrischen Landschnecken- schalen durchführten. Ebenfalls sehr frühzeitig befasste man sich mit Untersuchungen zum ESR-Signalverhalten in Landschnecken- schalen (u.a. KATZENBERGER, 1989; MOLODKOV, 1993). Eine erste systematischen Studie zur ESR-Datierung an Landschnecken- schalen aus Äolianiten wurde von SCHELLMANN & KELLETAT (2001) vorgestellt.

Eine Besonderheit an der Südküste Zypern sind die dort verbreiteten jungpleistozänen Äolianitzüge, die zum Beispiel die Südostküste auf mehreren Kilometern Länge begleiten. Zwar sind sie dort an vielen Stellen durch die litorale Erosion kliffartig unterschritten, dennoch kann man an einigen Stellen deren ursprüngliche Wurzelzone mehrere Meter unter dem heutigen Meeresspiegel erkennen, wie z.B. an der Küste bei Nissi-Beach (Abb. 8). Da die Südküste Zyperns seit dem letzten Interglazial nur in schwacher Hebung begriffen ist (SCHELLMANN & KELLETAT, 2001), kann die Anwehung der küstennahen prä-holozänen Äolianite nicht während des mehr als 150 m tiefergelegenen letztkaltzeitlichen Meeresspiegels stattgefunden haben, sondern nur am Beginn oder am Ausgang des letztinterglazialen Meeresspiegelhochstandes als der damalige Meeresspiegel einige Meter tiefer lag als heute.

Die genaue geochronologische Einstufung ermöglichen die innerhalb der Äolianite bei Nissi-Beach und am Kap Greco (Abb. 8) begrabenen Schalen der Landschnecke *Helix sp.* So belegen die an ihnen durchgeführten ESR-Datierungen eindeutig, dass die Anwehung der Dünen- sände am Kap Greco vor etwa 66.000 bis 72.000 Jahren und im Raum Nissi-Beach vor etwa 84.000 bis 95.000 Jahren erfolgte. Insgesamt sind also die jüngsten Äolianitzüge am Ausgang des letzten Interglazials (MIS 5a) entstanden als der Meeresspiegel etwa 15 bis 25 m unter dem heutigen Niveau lag. Die an einigen Schnecken- schalen durchgeführten ¹⁴C-Datierungen sind dagegen als viel zu jung anzusehen und geochronologisch nicht zu verwenden. Es bestätigt sich hier wieder das altbekannte Phänomen, dass die

Datierungsobergrenze der Radiokohlenstoffmethode an Karbonaten schon bei etwa 25.000 bis 30.000 Jahren erreicht ist (RADTKE, 1988).

Diese ESR-Alterseinstufung der jüngsten prä-holozänen Äolianite auf Zypern an den Ausgang des letzten Interglazials wird eindrucksvoll am Kap Greco bestätigt, wo die Äolianite von Strandsanden aus dem letztinterglazialen Transgressionsmaximum unterlagert werden (Abb. 8). Die jüngsten ESR-Datierungen an eingelagerten Muschelschalen (Einzelschalen) ergaben letztinterglaziale Alter von 130.000 bis 137.000 Jahre. Dagegen sind die ESR-Alter der aus den auflagernden pleistozänen Äolianiten geborgenen Landschnecken- schalen deutlich jünger und datieren überwiegend in den Zeitraum zwischen 66.000 bis 72.000 Jahren, also an den Ausgang des letzten Interglazials (MIS 5a).

Insgesamt ermutigen diese ersten systematischen ESR-Datierungen terrestrischer Landschnecken- schalen zu entsprechenden weiteren chronostratigraphischen Arbeiten.

3.3. Reichweite und Qualität von ESR-Datierungen letztinterglazialer Korallen von Barbados

Aufgrund der relativ einfachen Bestimmung der Paläo-Dosisrate (Abb. 1) gestaltet sich die Datierung fossiler aragonitischer Korallen, wie oben bereits ausgeführt, als besonders erfolgsträchtig. Hier ist bisher die höchste zeitliche Auflösung bei den mittels ESR datierten Materialien erreicht worden. Erste erfolgversprechende Datierungsansätze stammen bereits vom Ende der 1980er Jahre (IKEYA & OMURA, 1983; RADTKE & GRÜN, 1988; RADTKE et al., 1988; RADTKE, 1989; GRÜN et al., 1992).

Seitdem ist die Qualität der ESR-Datierungen durch zahlreiche methodische Verbesserungen (s.o.) und dank stabilerer und hochauflösenderer ESR-Spektrometer weiter vorangeschritten. Mittlerweile ist es möglich, anhand der ESR-Datierung von Korallen nicht nur die großen Interglaziale bis vor etwa 500.000 Jahren zu unterscheiden, sondern selbst die Submaxima innerhalb des letzten Interglazials konnten altersmäßig getrennt werden. Voraussetzung ist aber weiterhin, dass mehrere Korallen von einer Lokalität und darüber hinaus im Idealfall auch noch jede stratigraphische Einheit an mehreren Lokalitäten datiert werden. Nur so können Einflüsse schwacher diagenetischer Veränderungen von Korallenproben und die daraus resultierenden Verzerrungen der ESR-Alter erkannt werden, bzw. aus der Streuung der erzielten ESR-Datierungen abgeleitet werden. Die insgesamt sehr hohe Qualität von ESR-Datierungen an Korallen wird insbesondere

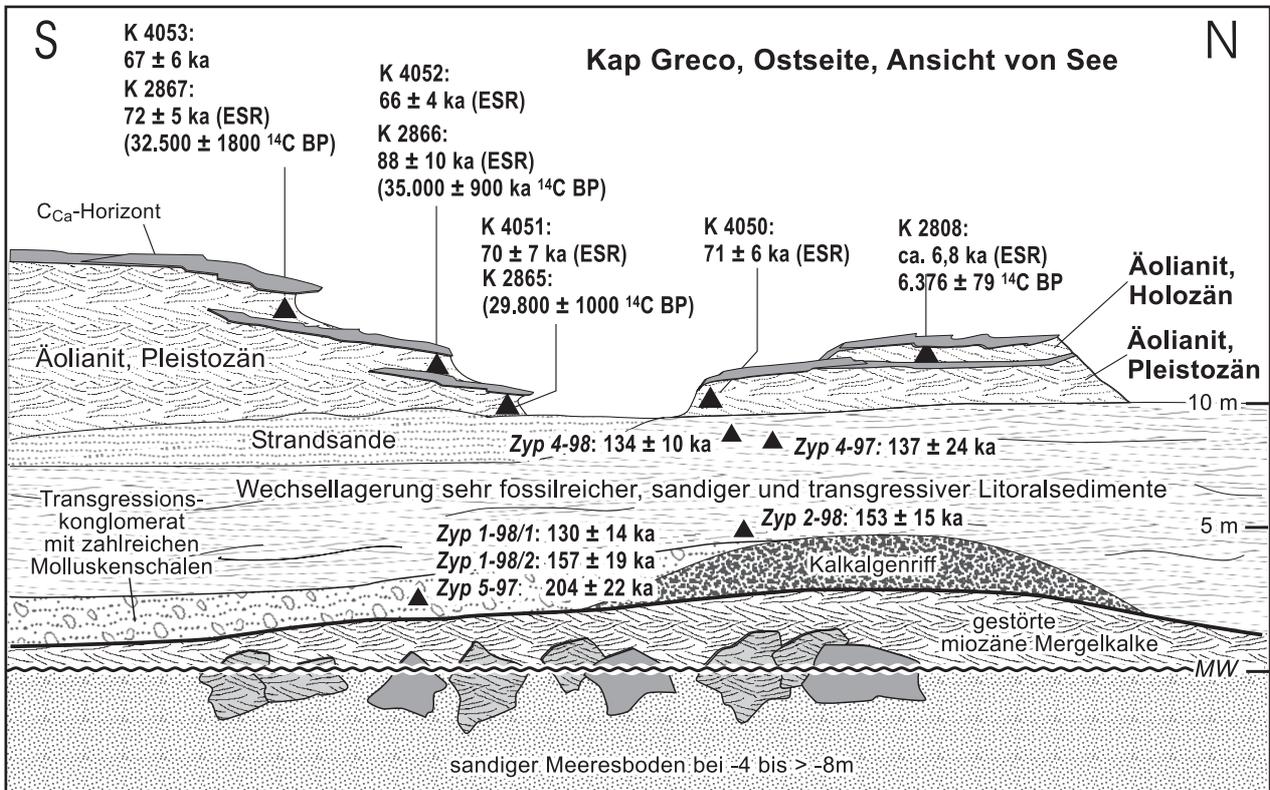
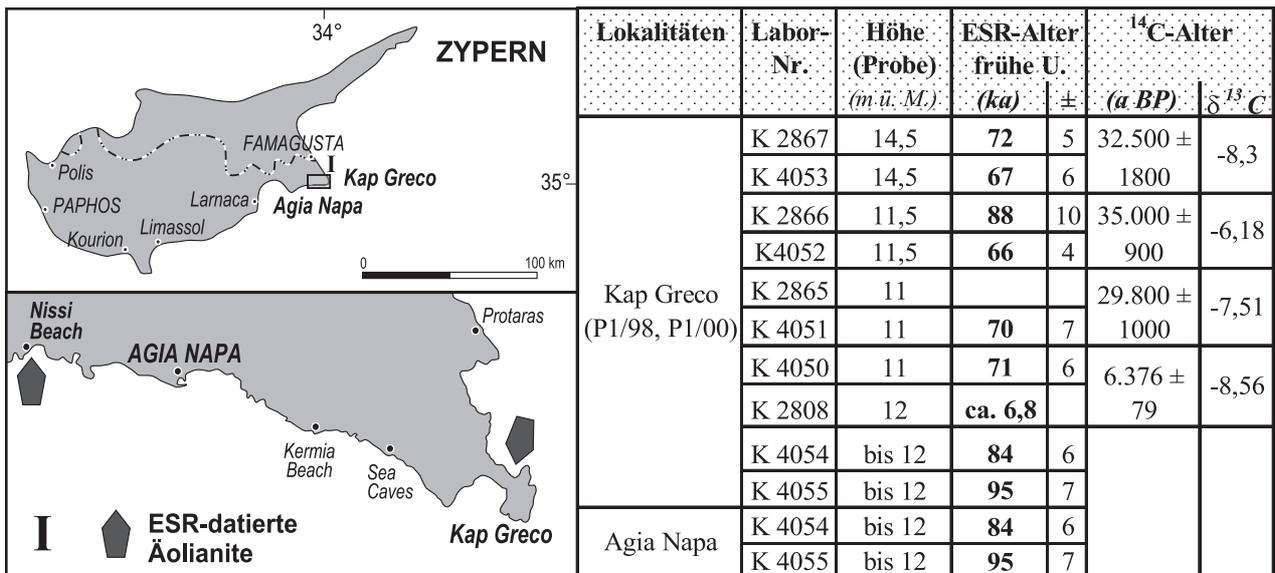


Abb. 8: ¹⁴C- und ESR-Datierungen spät-letztinterglazialer Äolianite sowie letztinterglazialer Strandablagerungen (Kap Greco) an der Südostküste von Zypern (Details in SCHELLMANN & KELLETAT, 2001).

auch verdeutlicht durch die Vergleichsdatierung mittels der TIMS U/Th-Technik. Hierbei wurden jungpleistozäne Korallen aus unterschiedlich alten und verschieden stark herausgehobenen letztinterglazialen Korallenriffterrassen an der Südküste von Barbados systematisch mit beiden Datierungsmethoden untersucht (Abb. 9, 10). Dort sind in 21 bis 43 m über dem heutigen Meeresspiegel bis zu drei unterschiedlich hohe Korallenriffe aus dem letztinterglazialen Transgressionsmaximum MIS 5e und

in 4 bis 17 m ü.M. bis zu drei Korallenriffe aus dem spät-letztinterglazialen Submaximum MIS 5c. Zudem existieren in etwa 2 bis 3 m Höhe ü.M. zwei weitere Korallenriffterrassen: die am Ausgang des letzten Interglazials entstandenen MIS 5a₁ und MIS 5a₂-Unterstufen (Abb. 9; SCHELLMANN & RADTKE, 2002, 2003). Die zeitliche Stellung dieser verschiedenen letztinterglazialen Riffbildungen im Süden von Barbados ist über zahlreiche ESR- und einige TIMS U/Th-Datierungen relativ genau abgesichert

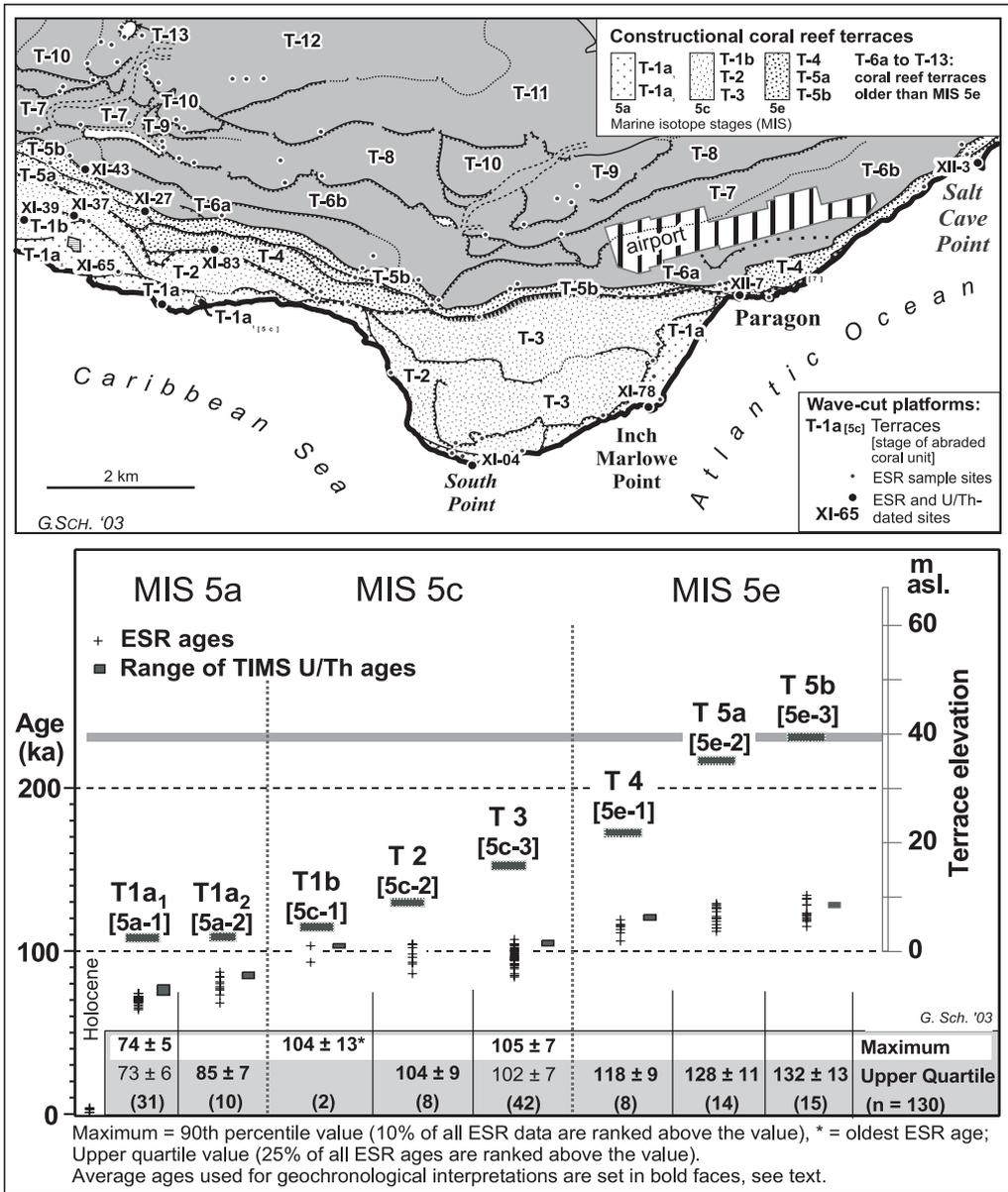


Abb. 9: Letztinterglaziale Korallenriffterrassen an der Südküste von Barbados mit Lage der ESR- und TIMS U/Th-datierten Korallen (XI-Nr. = datierte Lokalität). Die TIMS U/Th-Datierungen wurden von Frau E.-K. Potter (Australian Nat. University, Canberra) durchgeführt. Details in SCHELLMANN et al. (2004).

(Abb. 9; SCHELLMANN & RADTKE, 2001b, 2002; 2003). Die vergleichsweise starke Streuung der ESR-Datierungen innerhalb einer Korallenriffterrasse ist wahrscheinlich die Folge leichter diagenetischer Veränderungen, verbunden mit Umkristallisationen und/oder mit dem Einbau zusätzlichen Urans.

Dieses hat zur Folge, dass für einige der datierten Korallen "zu junge" ESR-Alter berechnet werden. Wegen der potentiellen Gefahr einer Altersunterstimmung durch Diageneseprozesse, die zum einen schwer nachweisbar sind und von Koralle zu Koralle sehr unterschiedlich ausgeprägt sein können bzw. auch ganz fehlen können, sollten immer nur die ältesten ESR-Alter, die innerhalb eines Korallenriffes ermittelt wurden, für chronostratigraphische Einstufungen verwendet werden. Bei dem Vorliegen von mehr als 20 ESR-Datierungen aus

einer Korallenriffterrasse verwenden wir den 90 Perzentilwert, bei weniger Datierungen den oberen Quartilwert aller ESR-Alter eines Korallenriffkörpers.

Es zeigt sich, dass insgesamt die Ergebnisse beider Datierungsmethoden, d.h. die "ältesten" ESR-Alter (90 Perzentil- bzw. Quartilwerte) und die Medianwerte der U/Th-Datierungen aus einer Korallenriffterrasse relativ gut übereinstimmen. Dieses verdeutlicht auch die hohe Korrelation der in Tabelle 1 zusammengestellten Medianwerte der TIMS Th/U- und die Quartilwerte der ESR-Altersdatierungen an letztinterglazialen Korallen der barbadischen Süd- und Westküste. Altersdifferenzen zwischen beiden Datierungsmethoden liegen im Mittel bei maximal 3.000 Jahren und damit innerhalb des Fehlerintervalls der ESR-Datierungsmethode.

Tab. 1:

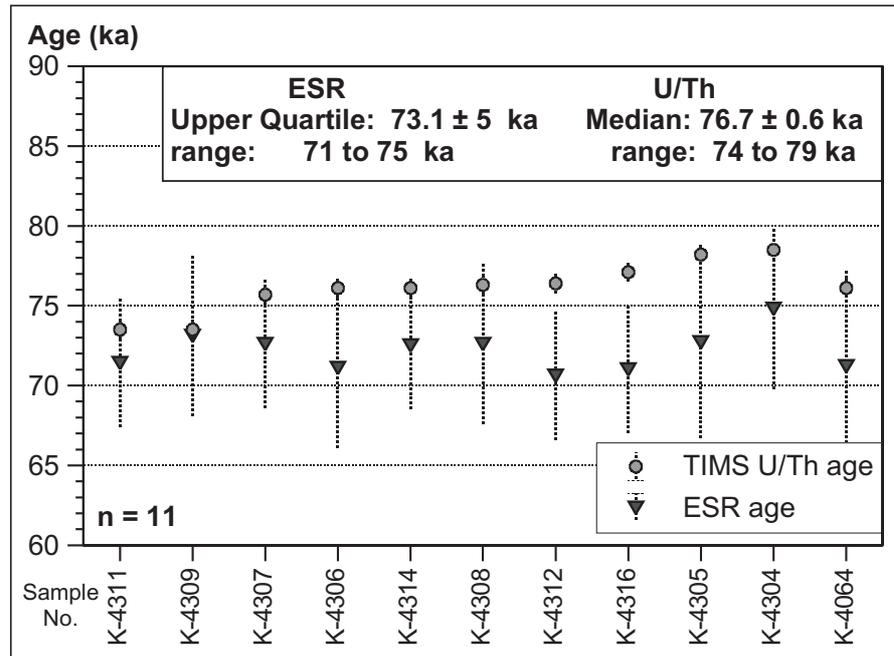
ESR- und TIMS U/Th-Alter letztinterglazialer Korallenriffstufen an der Süd- und Westküste von Barbados. Die TIMS U/Th-Datierungen stammen von Frau E.-K. Potter (Australian National University, Canberra); Details hierzu in SCHELLMANN et al. (2004).

Strat.	Terrace	Sample sites	ESR			U/Th			U/Th (all)		
			ka	±	n	ka	±	n	ka	±	n
MIS 5a-1	T1a-1	XI-04, XI-78	73.4	5	14	76.7	0.6	12	76.8	0.6	14
MIS 5a-2	T1a-2	XI-65	80.9	5	5	84.2	0.7	4	83.9	0.7	5
MIS 5a-2	N2	VIII-17	85.5	6	7	84.5	0.8	3	89.4	0.8	7
MIS 5c-3	T3	XII-03, XII-07	102.6	6	8	102.9	1	3	103.2	1	8
MIS 5c	N1 _[5c]	VIII-16	108.7	9	5	105.4	1	7	105.4	1	8

ESR = Upper quartile value (25% of all ESR ages are ranked above this value)
 U/Th = Median of U/Th data with initial delta ²³⁴U values between 141 and 157 permil
 U/Th (all) = Median of all U/Th data

Abb. 10:

ESR- und TIMS U/Th-Alter ($\delta^{234}\text{U} >141$ und $<157\text{‰}$) der T-1a, Korallenriffterrasse bei Inch Marlowe Point, Südküste von Barbados (Lokalität XI-78 in Abb. 9).



Gemeinhin wird die TIMS U/Th-Altersbestimmung in dem hier betrachteten Datierungszeitraum des letzten Interglazials als eine sehr präzise Methode angesehen, der analytische Fehler wird mit unter 1% angegeben. Unsere Ergebnisse lassen diese Einschätzung aber in einem anderen Licht erscheinen. Es zeigt sich, dass die Qualität der TIMS U/Th-Daten höchstens unwesentlich genauer zu sein scheint als die mit der ESR-Methode ermittelten Werte. Dieses Ergebnis wird jedenfalls durch die ESR- und Th/U-Vergleichsdatierungen an letztinterglazialen Korallen an der Südküste bei Inch Marlowe Point (Abb. 10) und an der Westküste bei Batts Rock Bay (Abb. 11, Details in SCHELLMANN et al., 2004) impliziert.

An der Lokalität Inch Marlowe Point sind die ESR-Datierungen ca. 1000 bis 8000 Jahre jünger als die TIMS U/Th-Altersdaten – ohne dass ein systematischer Zusammenhang zwischen älteren und jüngeren Datierungsergebnissen beider Methoden ersichtlich ist. Die Ursachen für diese unsystematisch verlaufenden Altersdifferenzen zwischen

ESR- und U/Th-Datierungen müssen also verschieden sein. Die Unterschiede in den Einzeldatierungen relativieren sich jedoch deutlich, wenn man nur die ältesten ESR-Datierungen mit den Medianwerten der U/Th-Alter vergleicht. So liegt der obere Quartilswert aller ESR-Alter bei 73.100 Jahren, der Medianwert der U/Th-Datierungen bei 76.700 Jahren. Interessanterweise streuen die Ergebnisse beider Methoden, obwohl alle datierten Korallen aus einem Korallenstock stammen und wahrscheinlich annähernd zum gleichen Zeitpunkt (maximale Differenz wenige Jahrhunderte) aufgewachsen sind, mit einer Bandbreite von etwa 4.000 Jahren relativ stark.

Das bedeutet aber, dass die Qualität ("accuracy") von TIMS U/Th-Datierungen an Korallen, trotz hoher analytischer Präzision ("precision") mit Altersfehlern von unter 1%, derzeit nicht besser ist als die Qualität der mit einer analytischen Fehler von ca. 5-8% operierenden ESR-Datierungsmethode. Auch die an der Westküste von Barbados bei Batts Rock

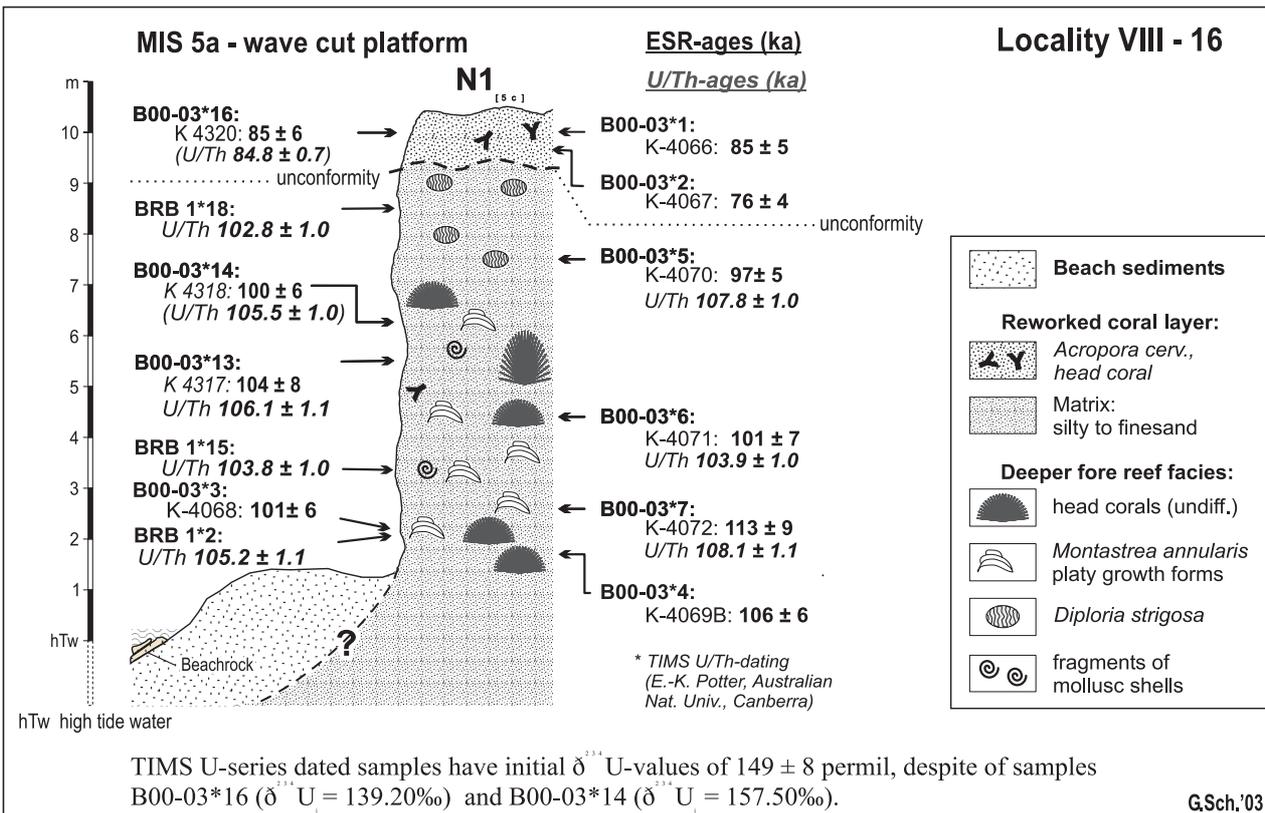
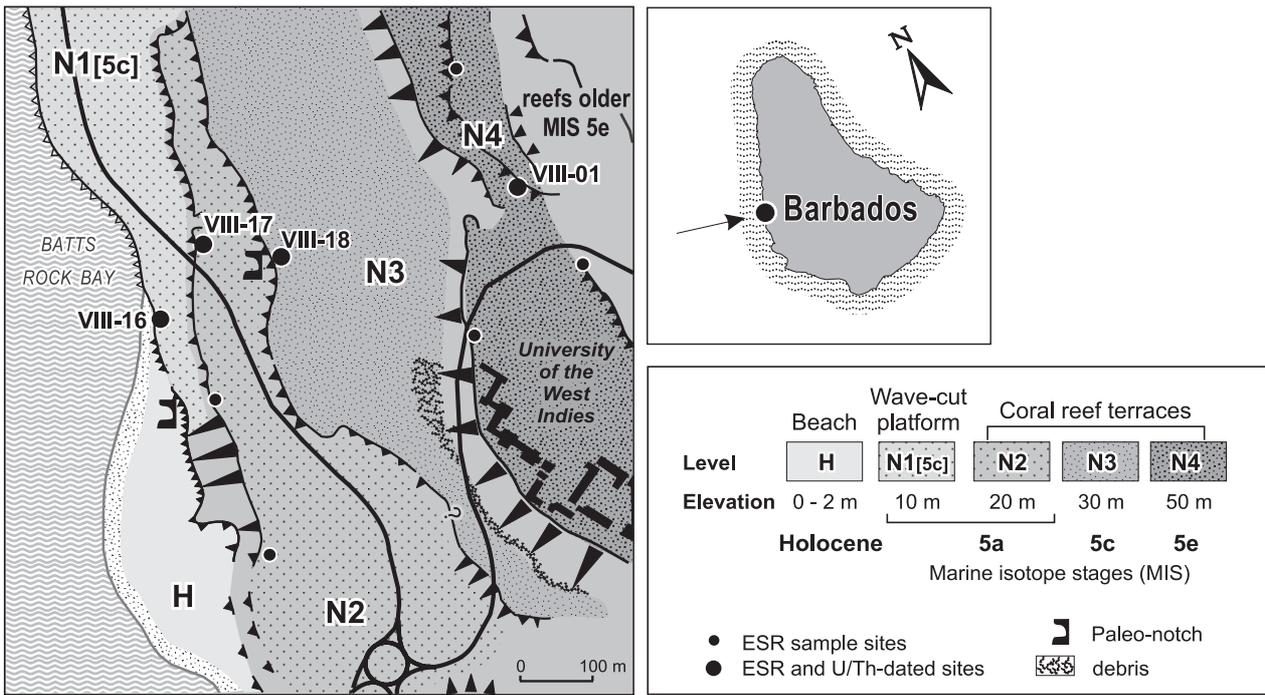


Abb. 11: ESR- und TIMS U/Th-Alter von MIS 5a- und MIS 5c-Korallenriffen bei Batts Rock Bay. Die TIMS U/Th-Datierungen wurden von Frau E.-K. Potter (Australian National University, Canberra) durchgeführt; Details in SCHELLMANN et al. (2004).

Bay mit beiden Methoden datierten Korallen aus den MIS 5c- und MIS 5a-Submaxima zeigen eine relativ hohe Streuung von einigen tausend Jahren

und belegen damit das aktuell mögliche und somit realistische zeitliche Auflösungsvermögen beider Datierungsmethoden.

3.4. Reichweite und Qualität der ESR-Datierung holozäner Korallen von den Niederländischen Antillen (Aruba, Bonaire, Curaçao)

Ein weiterer Schwerpunkt unserer ESR-Untersuchungen bildete die Beantwortung der Frage, inwieweit eine hochauflösende ESR-Altersbestimmung alternativ zur traditionellen Radiokohlenstoff (^{14}C)-Methode eingesetzt werden kann. Zur Klärung dieser Frage wurden insgesamt 21 ^{14}C -datierte subrezente, jung- und mittelholozäne Korallenproben von Tsunami-Ablagerungen auf Aruba, Bonaire und Curaçao (Niederländische Antillen) parallel mit der ESR-Methode datiert. In Tab. 1 und Abb. 12 sind die Ergebnisse beider Datierungstechniken gegenübergestellt. Bei der Interpretation der Daten ist zu beachten, dass im Gegensatz zur ESR-Methode die Ergebnisse von ^{14}C -Datierungen an marinen Karbonaten durch räumlich und zeitlich schwankende marine Reservoir-Effekte beeinflusst werden. Sie können zu Altersüberbestimmungen von wenigen bis hin zu 1.000 Jahren und mehr führen. Bisher ist es nicht möglich, die räumliche und zeitliche Variabilität mariner ^{14}C -Reservoir-Einflüsse der Vergangenheit zu quantifizieren und damit ^{14}C -Alter präzise zu korrigieren. Bei Berücksichtigung potentieller mariner ^{14}C -Reservoir-Einflüsse ist es somit nicht verwunderlich, dass die ESR-Datierungsergebnisse generell deutlich jünger ausfallen als die unkalibrierten ^{14}C -Alterswerte (Abb. 12: oben). Erstaunlich ist es aber schon, dass fast alle ESR-Alter in dem Bereich liegen, in dem die ^{14}C -Alter eigentlich anzusiedeln wären, wenn man sie mit einem marinen Reservoir-Effekt von 400 bzw. 800 Jahren korrigieren würde.

Ein Vergleich zwischen ESR- und kalibrierten ^{14}C -Altern (kalibriert = marin Reservoir- und atmosphärisch korrigierte ^{14}C -Alter) zeigt Abb. 12 unten. Die kalibrierten ^{14}C -Alter variieren zwischen 0 und 3644 Jahren, die ESR-Alter zwischen 9 und 3653 Jahren. Bis auf eine Probe, die als "Ausreißer" interpretiert werden muss, sind die ermittelten Alter beider Methoden innerhalb einer Fehlergrenze von 250 Jahren "kompatibel", wobei die ESR-Alter generell etwas älter ausfallen als die unter Annahme eines marinen Reservoir-Effektes von $\Delta R = -49$ (ca. 392 Jahre) korrigierten Radiokarbonalter. Sicherlich unterlag der marine Reservoir-Effekt in der Vergangenheit größeren Schwankungen mit zeitweilig höheren und zeitweilig niedrigeren ΔR -Werten als den hier angenommenen, so dass auch die kalibrierten ^{14}C -Alter nur bedingt die "wahren" Alter widerspiegeln können.

Betrachtet man die erstaunlich hohe Übereinstimmung der ESR-Alter, 9 Jahre (= 1993 n.Chr.) und 284 Jahre (= 1718 n.Chr.), mit dem tatsächlichen

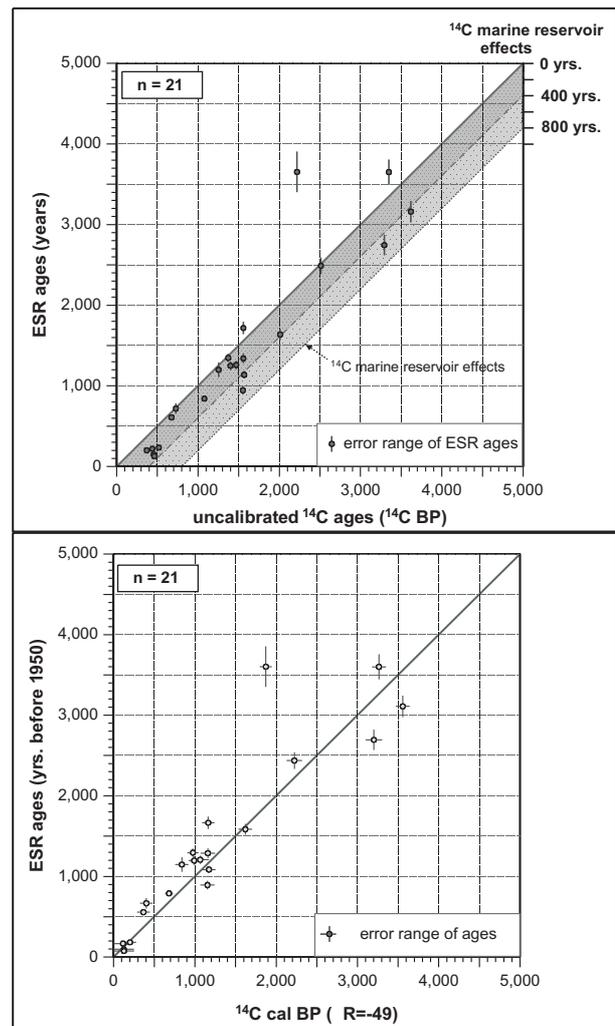


Abb. 12: ESR- und ^{14}C -Alter holozäner Korallen von Aruba, Bonaire und Curaçao (Niederländische Antillen). Oben: unkalibrierte ^{14}C -Alter; unten: kalibrierte ^{14}C -Alter (Marin Reservoir- und atmosphärisch korrigiert). Die ^{14}C -datierten Korallenproben wurden von D. Kelleter & A. Scheffers (Institut für Geographie, Universität Essen) zur Verfügung gestellt. Die Radiokohlenstoff-Datierungen inklusive ihrer Kalibrierung stammen von B. Kromer (Institut für Umwelphysik, Universität Heidelberg); Details in RADTKE et al. (2003).

Alter zweier 1920 n.Chr. als lebende Exemplare gesammelter Korallenproben, die vom Zoologischen Museum der Universität Amsterdam zur Verfügung gestellt wurden (RADTKE et al., 2003), dann ist die Verbesserung der Qualität der ESR-Methode offensichtlich, und es erscheint nicht als unwahrscheinlich, dass die doch relativ fehlerhafte ^{14}C -Datierung holozäner Korallen zukünftig übertroffen werden kann. Mittels der ESR-Datierungen könnte dann erstmals eine Korrektur des marinen Reservoir-Effektes, und damit eine zeitliche und räumliche Quantifizierung mariner ^{14}C -Reservoirschwankungen in der Vergangenheit, möglich werden. Die

Kenntnis dieser Schwankungen ist aber nicht nur für die ^{14}C -Datierung mariner Karbonate, sondern auch für das Verständnis der Atmosphäre - Ozean

- Kopplungsmechanismen von großer Wichtigkeit. Die Untersuchungen ermutigen sehr, auf dem eingeschlagenen Weg weiterzugehen.

4. Zusammenfassung

Es konnte demonstriert werden, dass die ESR-Altersbestimmungsmethode dank der in den letzten 10 Jahren erzielten methodischen Verbesserungen inzwischen ein weiteres wichtiges geochronologisches Verfahren zur Untersuchungen litoraler Formen und Ablagerungen wie Korallenriffe, Strandwallsysteme, Äolianite darstellt. Die deutlich gesteigerte Qualität von ESR-Datierungen an Karbonaten zeigt sich auch im direkten Vergleich mit den Ergebnissen anderer Altersbestimmungsmethoden, wie z.B. der Radiokohlenstoff (^{14}C)- und der TIMS Uranserien ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)-Methode. So erreicht die ESR-Datierung holozäner Korallen inzwischen eine Genauigkeit, die den Vergleich mit der ^{14}C -Methode nicht zu scheuen braucht. Da die ESR-Alter der marinen Karbonate nicht wie die der Radiokohlenstoffmethode durch marine Reservoir-effekte beeinflusst sind, besitzt die ESR- gegenüber der ^{14}C -Methode einen wichtigen Vorteil. Die Datierung pleistozäner Korallen ermöglicht darüber hinaus nicht nur eine chronostratigraphische Unterscheidung der marinen Isotopenstufen (MIS) 5, 7, 9, 11 und 13, sondern auch der Unterstufen $5e_{3/2}$ und $5e_1$, $5c$, $5a_1$ und $5a_2$. Der durchschnittliche Al-

tersfehler von ESR-Datierungen an Korallen liegt bei etwa 5 bis 8%. Letztinterglaziale Korallen können mit ähnlicher Qualität datiert werden, wie das derzeit nur mit der in diesem Zeitintervall relativ akkuraten TIMS U/Th-Datierungsmethode möglich ist. Der Vorteil der ESR-Methode ist aber der, dass ihre Datierungsobergrenze an Korallen bei 500.000 Jahren v.h. sicherlich noch lange nicht erreicht ist. Könnte man diagenetische Veränderungen ausschließen, wäre physikalisch betrachtet eine Datierung von einigen Millionen Jahre alten Korallenriffen möglich.

Die zeitliche Auflösung von ESR-Datierungen an Muschel- und Landschneckenschalen ist dagegen mit einem durchschnittlichen Fehler von 10 bis 15% deutlich geringer. Dennoch ermöglicht deren Datierung i.d.R. eine geochronologische Unterscheidung der marinen Isotopenstufen 1, 3, 5, 7 und 9.

Die Weiterentwicklung der ESR-Altersbestimmungsmethode sollte aber noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden; es gilt, durch weitere Anstrengungen ihr Potential noch besser auszuschöpfen.

Danksagung

Wir bedanken uns sehr bei der DFG (Ra 383/6-1 bis 6-3, Sche 465/2-1) und bei den Universitäten Bamberg, Köln und Essen für die in den vergangenen Jahren geleisteten finanziellen Unterstützungen. Besonderer Dank gebührt ebenfalls der Strahlenklinik an der Universität Düsseldorf für die großzügige Nutzung ihrer ^{60}Co -Strahlenquelle.

Literatur

- 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.
- GRÜN, R. (1985): Beiträge zur ESR-Datierung. – Sonderveröffentlichungen des Geologischen Institutes der Universität zu Köln, **59**: 1-157.
- GRÜN, R. (1989a): Electron Spin Resonance (ESR) dating. – *Quaternary International*, **1**: 65-109.
- GRÜN, R. (1989b): Die ESR-Altersbestimmungsmethode. – Heidelberg, Berlin (Springer Verlag).
- GRÜN, R. (1990): Dose response of the paramagnetic centre at $g = 2.0007$ in corals. – *Ancient TL*, **8**: 20-22.
- GRÜN, R. & KATZENBERGER-APEL, O. (1994): An alpha irradiator for ESR dating. – *Ancient TL*, **12** (2): 35-38.
- GRÜN, R., RADTKE, U. & OMURA, A. (1992): ESR and U-series analyses on corals from Huon Peninsula, New Guinea. – *Quaternary Science Reviews*, **11**: 197-202.
- IKEYA, M. (1975): Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. – *Nature*, **255**: 48-50.

- IKEYA, M. & OHMURA, K. (1981): Dating of fossil shells with electron spin resonance. – *Journal of Geology*, **89**: 247-251.
- IKEYA, M. & OHMURA, K. (1983): Comparison of ESR ages of corals from marine terraces with ^{14}C and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages. – *Earth and Planetary Science Letters*, **65**: 3438.
- JONAS, M. (1997): Concepts and methods of ESR dating. – *Radiation Measurements*, **27**: 943-973.
- KATZENBERGER, O. (1989): Experimentelle Untersuchungen zur ESR-Datierung von Molluskenschalen. – *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.
- LYONS, R. (1987): Alpha/gamma response of calcite speleothems as determined by nuclear accelerator techniques. – *Fifth Specialist Seminar on TL and ESR dating*, 6-10 July 1987, Abstract; Cambridge.
- MALMBERG, R. & RADTKE, U. (2000): The α -efficiency of corals and its importance for ESR-dating. – *Radiation Measurements*, **32**: 747-750.
- MOLODKOV, A. (1993): ESR-Dating of non-marine mollusk shells. – *Applied Radiation Isotopes*, **44**: 145-148.
- 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. (1985): Zur zeitlichen Stellung mariner Terrassen auf Fuerteventura (Kanarische Inseln). – *Kieler Geographische Schriften*, **62**: 73-95; Kiel.
- RADTKE, U. (1988): How to avoid useless Radiocarbon dating. – *Nature*, **333**: 307-308.
- RADTKE, U. (1989): Marine Terrassen und Korallenriffe - Das Problem der quartären Meeresspiegelschwankungen. Erläutert an Fallstudien aus Chile, Argentinien und Barbados. – *Düsseldorfer Geographische Schriften*, **27**: 245 S.; Düsseldorf.
- RADTKE, U. & GRÜN, R. (1988): ESR dating of corals. – *Quaternary Science Reviews*, **7**: 465-470.
- RADTKE, U., GRÜN, R. & SCHWARCZ, H.P. (1988): Electron spin resonance dating of the Pleistocene coral reef tracts of Barbados. – *Quaternary Research*, **29**: 197-215.
- 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. (1997): Andine Vorlandvergletscherungen und marine Terrassen – ein Beitrag zur jungkänozoischen Landschaftsgeschichte Patagoniens (Argentinien)". – *Habilitationsschrift Universität/GH Essen*, 254 S.; Essen.
- SCHELLMANN, G. (1998): Jungkänozoische Landschaftsgeschichte Patagoniens (Argentinien). *Andine Vorlandvergletscherungen, Talentwicklung und marine Terrassen*. – *Essener Geographische Arbeiten*, **29**: 216 S.; 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. (2001a): Progress in ESR dating of Pleistocene corals - a new approach for D_e determination. – *Quaternary Science Reviews*, **20**^F: 1015-1020.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2001b): Neue Ergebnisse zur Verbreitung und Altersstellung gehobener Korallenriffterrassen im Süden von Barbados. – In: SCHELLMANN, G. (Hrsg.): *Von der Nordseeküste bis Neuseeland – Beiträge zur 19. Jahrestagung des Arbeitskreises "Geographie der Meere und Küsten" vom 24. - 27. Mai 2001 in Bamberg*. *Bamberger Geographische Schriften*, **20**: 201-224; Bamberg.
- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2002) with a contribution by Fr. WHELAN: The coral reef terraces of Barbados - a guide. – *Barbados 2002 – International Conference on "Quaternary Sea Level Change" with field trips and 4th annual meeting of IGCP Project 437 "Coastal Environmental Change during sea level highstands: A global synthesis with implications for management of future coastal change"*. INQUA Commission on Coastlines, IGU Commission on Coastal Systems. 26. October - 2. November 2002, Barbados (W.I.); 118 pp. with numerous figures and tables. – Bamberg (Department of Geography).

- SCHELLMANN, G. & RADTKE, U. (2003): A revised morpho- and chronostratigraphy of Late and Middle Pleistocene coral reef terraces on Southern Barbados (West Indies). – *Earth-Science Reviews* (in press).
- 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* (in press)
- SCHELLMANN, G., RADTKE, U., SCHEFFERS, A., WHELAN, F. & KELLETAT, D. (2003): ESR dating of coral reef terraces on Curaçao (Netherlands Antilles) with estimates of Younger Pleistocene sea level elevations. – *Journal of Coastal Research* (in press).
- SKINNER, A.R. & SHAWL, C.E. (1994): ESR dating of terrestrial Quaternary shells. – *Quaternary Science Reviews*, **13**: 679-684.
- SKINNER, A.R. (2000): ESR dating: is it an 'experimental' technique ? – *Applied Radiation and Isotopes*, **52**: 1311-1316.
- WALTHER, R., BARABAS, M. & MANGINI, A. (1992): Basic ESR studies on recent corals. – *Quaternary Science Reviews*, **11**: 191-196.
- 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.