

starker Störung groß ist. So zeigt z. B. CH_3J unter sonst gleichen Bedingungen in EPA einen wesentlich kleineren Effekt als in Eisessig (Bandenverhältnis in EPA bzw. Eisessig = 0,7 bzw. 2,5; $1,6 \cdot 10^{-4}$ Grammatome J in 1 cm^3 Lösungsmittel).

Experimentelles

5,6-Di(acetoxymercuri)-acenaphthen (I): 2 g Acenaphthen und 4,5 g Quecksilber(II)-acetat werden in einer Mischung von 10 cm^3 Äthanol und 2 cm^3 Eisessig auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach ca. 20 min beginnt I aus der Reaktionslösung auszukristallisieren, das nach insgesamt 3 Stdn. Reaktionsdauer noch in der Hitze abgesaugt wird (0,9 g). Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. $226 - 227^\circ$ (unkorr.). Charakteristische IR-Banden (KBr): 843, 809 cm^{-1} ($\gamma\text{-CH}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Hg}_2\text{O}_4$ (617,5):

Ber. C 28,62 H 2,10 Hg 59,75
Gef. C 28,61 H 2,17 Hg 59,53

⁹ R. ZWEIDINGER u. J. D. WINEFORDNER, Anal. Chem. **42**, 639 [1970].

3-(Acetoxymercuri)-thionaphthen (II): Darstellung analog I, Schmp. 212° (Lit.-Schmp² 208°).
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{HgO}_2\text{S}$ (392,8):

Ber. C 30,56 H 2,05 Hg 51,07
Gef. C 30,52 H 2,19 Hg 50,93

Alle Lumineszenzspektren wurden mit einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter, die Phosphoreszenzspektren unter Verwendung eines Aminco-Keirs-Phosphoroskops gemessen. Die Phosphoreszenzmessungen in Eisessig führte man mit einer rotierenden Küvette nach WINEFORDNER⁹ durch. — Die Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeute-Verhältnisse bestimmte man in der üblichen Weise¹⁰. Für die Bestimmung des Verhältnisses der Quantenausbeuten von Thionaphthen und II verwendete man Lösungen, die bei Raumtemperatur bei der Anregungswellenlänge gleiche Extinktionen aufwiesen.

Herrn K. BULLIK danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen, Herrn D. KAMPF bei der Herstellung der Präparate.

¹⁰ Vgl. l. c.¹, S. 129 ff.

Altersbestimmungen nach der Rubidium-Strontium-Methode an Biotiten aus Gesteinen des Schwarzwaldes

V. VENZLAFF

Abteilung für Massenspektroskopie und Isotopenkosmologie
am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)
Mainz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1372–1373 [1971]; eingegangen am 6. Juli 1971)

Im paläozoischen Grundgebirge des Schwarzwaldes, das aus Graniten, granitähnlichen Gesteinen und hochmetamorphen Gneisen aufgebaut ist, fehlen stratigraphische Zeitmarken fast völlig. Die Altersfolge der Petrogenese ist durch geologische Untersuchungen weitgehend geklärt worden, über ihr tatsächliches Alter herrscht aber noch Unsicherheit.

In der vorliegenden Arbeit wurden sechs Gesteine, die verschiedenen Phasen der Gebirgsbildung zugeordnet werden, zu Altersbestimmungen ausgewählt. Eine Beschreibung der Gesteine und ihrer Fundorte findet sich in Tab. 1. Von diesen Gesteinen wurde Biotit und in zwei Fällen auch Feldspat nach der Rubidium-Strontium-Methode datiert. Die gefundenen Alter sind in Tab. 2 aufgeführt, errechnet mit einer Zerfallskonstante von $1,47 \cdot 10^{-11}/\text{a}$. Die angegebenen Alter für die ersten vier Gesteine stellen Mittelwerte dreier unabhängig bestimmter Alterszahlen dar. Als ursprüngliches $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis wurde für die ersten vier Gesteine 0,708 angenommen. Dieser Wert wurde gewählt, weil alle Biotite dieser vier Gesteine in einem Nicolaysen-Diagramm auf einer Geraden liegen, deren Ordinatenabschnitt diesen Wert ergibt. Bei einem durchschnittlichen $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der untersuchten Biotite von 107 hat das Initialverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ jedoch keinen großen Einfluß auf das Alter. Bei den beiden Gesteinen Granit

Tab. 1.

1. Paragneis-Anatexit vom Fundpunkt Lochmühle (H: 533786, R: 342548; Hoch- und Rechts-Werte der Gauß-Krügerschen Koordinaten). Feinklastische bis feinkonglomeratische Partie eines relikтив grauwackenartigen bis quartitzitischen Gneises. Der am Magnetschneider abgetrennte Biotit war zu etwa 15% chloritisiert.
2. Paragneis-Anatexit von Oberbiederbach (H: 534167, R: 342865). Feinkörniger bis dichter, relikтив grauwackenartiger Paragneis. Chloritanteil des abgetrennten Biotites etwa 30%.
3. Orthogneis-Anatexit von Todtnauberg (H: 530148, R: 341934). Kalifeldspat-reicher Orthogneis. Chloritanteil des Biotites etwa 5%.
4. Diorit vom Angenbach (H: 528896, R: 341990). Biotit-Hornblende-Quarzdiorit, teils quarzdioritischer, teils syenitischer Zusammensetzung. Der Biotit ist nicht chloritisiert.
5. Granit vom Albtal (H: 527678, R: 343157). Mittelkörniger Granit mit Kalifeldspat-Großblasten, zum Teil Biotitreich. Der abgetrennte Biotit war zu etwa 2% chloritisiert. Die Feldspatprobe wurde durch Isolierung eines einzelnen Kalifeldspats gewonnen.
6. Granitporphyr vom Steinbruch Etzenbach (H: 530364, R: 340722). Stockförmiges Ganggestein mit Einsprenglingen von Kalifeldspat, Plagioklas, Quarz und Biotit. Die Grundmasse besteht hauptsächlich aus Kalifeldspat und Quarz. Die Biotite sind in hohem Maße autometamorph chloritisiert. Die am Magnetschneider abgetrennte „Feldspat“-Probe besteht zu 75% aus Einsprenglingen und Grundmasse, zu 25% aus klarem Quarz.

Albtal und Granitporphyr Etzenbach wurde außer Biotit auch Feldspat analysiert. Für diese beiden Gesteine wurde der Alterswert angegeben, der aus dem Isochronen-Diagramm hervorgeht. Die statistischen Fehler der vorliegenden Altersbestimmungen liegen zwischen 1% und 4%. Nur für den Granitporphyr Etzenbach, eine inhomogene, größtenteils chloritisierte Probe mit relativ niedrigem Rb/Sr-Verhältnis, beträgt der statistische



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Fehler 15%. Bedingt durch die systematischen Fehler werden die Gesamtfehler der Bestimmungen jedoch stets größer als 4% sein.

Tab. 2. Rb/Sr-Alter Schwarzwälder Gesteine in Millionen Jahren.

1. Paragneis Lochmühle	320
2. Paragneis Oberbiederbach	308
3. Orthogneis Todtnauberg	316
4. Diorit Angenbach	315
5. Granit Albtal	314
6. Granitporphy Etzenbach	269

Fünf der untersuchten Gesteine ergaben Alter zwischen 308 und 320 Millionen Jahren. Sie sind also innerhalb der Fehlertgrenzen gleich alt. Nur die sechste Probe, der Granitporphy Etzenbach, scheint jünger zu sein. Während das niedrige Alter dieses Granitporphyrs den geologischen Erwartungen entspricht, ist ein Alter von 308–320 Millionen Jahren für die übrigen fünf Gesteine unerwartet, denn keines dieser Gesteine wurde bisher für oberkarbonisch gehalten. Sie stellen vielmehr Beispiele für verschiedene, ältere Phasen der Gebirgsbildung dar. Der Granit Albtal gehört zu einer für unterkarbonisch gehaltenen Granitgruppe. Der Diorit Angenbach bildet ein Beispiel für die älteren, hybriden, deformierten Intrusionen, für die ein noch höheres, nämlich unterkulmisches Alter erwartet wurde. Die Schwarzwälder Gneise schließlich bilden den ältesten Kern des Gebirges. Die letzte Anatexis dieser mehrphasig vergneisten Gesteine, deren Material vielleicht ursprünglich präkambrisch ist, wird für vorkarbonisch gehalten. Ein solches Alter hätten die Rb/Sr-Bestimmungen ergeben sollen. Die Biotite der Gneise Lochmühle, Oberbiederbach und Todtnauberg ergaben aber wiederum oberkarbonische Alterswerte.

Bisher wurden neun Bestimmungen nach der Rb/Sr-Methode an Schwarzwälder Gesteinen veröffentlicht. Durch sie wird das junge Alter des Granitporphyrs

Etzenbach bestätigt¹. Zwischen den oberkarbonischen Graniten und denen der unterkarbonischen Hauptinvasion wird in diesen Arbeiten kein Altersunterschied gefunden. Vielmehr ergeben die Granite beider Gruppen Alter zwischen 310 und 320 Millionen Jahre^{1–5}. Untersuchungen an Gesteinen der älteren Bildungsphasen fehlten bisher.

Durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die noch älteren Magmatite und sogar die Gneise ebenfalls oberkarbonische Alter ergeben.

Die unerwartete Gleichalterigkeit der Gneise, der frühen und der späten Magmatite läßt sich schlecht so deuten, daß diese verschiedenen Gesteine tatsächlich zu gleicher Zeit gebildet wurden. Wahrscheinlicher erscheint, daß mit den Altersbestimmungen eine großräumige Abkühlung erfaßt wurde und der Alterswert von 315 ± 5 Millionen Jahren den Zeitpunkt bezeichnet, zu dem die Temperatur im ganzen Block den Wert unterschritt, zu dem die Biotite zu chemisch abgeschlossenen Systemen wurden. Dabei mag die Petrogenese der einzelnen Gesteinsgruppen zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben. Offen bleiben muß, ob hier das Ende einer langandauernden Erwärmung angezeigt wird, die während der ganzen mehrphasigen Orogenese anhielt, oder ob eine verhältnismäßig kurzfristige Erwärmung, die in Zusammenhang mit dem Aufstieg variskischer Granite steht, die Alterswerte der früher gebildeten Gesteine erniedrigt hat. Die Rb/Sr-Alter der vermutlich älteren Gesteine beruhen hier immer auf Bestimmungen an Biotit. Dieses Mineral reagiert auf Erwärmungen verhältnismäßig empfindlich mit erniedrigten Alterswerten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER für seine Hilfe und für seine vielfachen Ratschläge. Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. K. R. MEHNERT, der mich bei der Auswahl der Gesteinsproben beriet. Fr. I. RACZEK danke ich für ihre Hilfe im Labor.

¹ C. BROOK, I. WENDT u. W. HARRE, J. Geophys. Res. **73**, 6071 [1968].

² H. FAUL u. E. JÄGER, J. Geophys. Res. **68**, 3293 [1963].

³ P. HAHN-WEINHEIMER, H. JOHANNING u. W. SCHÜTZE, N. Jb. Mineral. Mh. **7**, 157 [1963].

⁴ K. R. MEHNERT, Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 105 [1958].

⁵ I. WENDT, H. LENZ, W. HARRE u. M. SCHOELL, Eclogae geol. Helv. **63**, 365 [1970].

Defects in Neutron-Irradiated ZnO (II)

K. LEUTWEIN * and J. SCHNEIDER

Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1373–1375 [1971]; received 2 July 1971)

By ESR, it was observed that fast neutron irradiation of iron- and copper-doped ZnO results in association of diamagnetic lattice defects with the 3d-impurity ions.

In the preceding communication¹, an ESR-analysis of several intrinsic paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in ZnO single crystals was reported. These centers were observed in nominally pure samples. We found that doping with 3d-impurity ions such as Fe^{3+} or Cu^{2+} greatly reduces the concentration of intrinsic paramagnetic lattice defects in ZnO. Instead, novel types of paramagnetic centers formed by

association of diamagnetic intrinsic, neutron-induced lattice defects with the 3d-impurity ions are observed by ESR. This may be taken as strong evidence that intrinsic lattice defects in ZnO are highly mobile at room temperature.

The main part of this note will be concerned with paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in iron-doped ZnO. The conditions of irradiation were the same as quoted in Ref. ¹. A typical X-band ESR spectrum observed for such samples at 77 °K, and under $H \parallel c$, is shown in Fig. 1 a. Apart from signals arising from Fe^{3+} ions on unperturbed zinc sites^{2,3}, two prominent lines labeled A_1 and A_2 are detected. Upon illumination with visible or near u.v. light they disappear completely and, instead, two new ESR lines, labeled B_1 and B_2 , appear, see Fig. 1 b. In Fe^{57} -doped samples, all ESR lines exhibit the characteristic doublet