

### 3. Datierung von Zirkonen aus granitoiden Gesteinen

#### 3.1 Grundsätzliches

Zirkon ist neben Monazit das am besten geeignete Mineral für U/Pb- und Pb/Pb-Datierungen. Es kommt als Akzessorium in einer Vielzahl von Gesteinen vor und weist einige hundert bis einige tausend ppm U und Th auf. Im Allgemeinen werden Zirkone bei der Frühkristallisation von Magmen gebildet, in der Literatur sind aber auch metamorph und hydrothermal gebildete Zirkone beschrieben worden (KRÖNER et al. 1998; ARMSTRONG et al. 1995; SETH et al., in press). Auf Grund seiner hohen Schließungstemperatur bei ca. 900°C (MEZGER 1990) gibt das Zirkon-Alter einen verlässlichen Wert für den Zeitpunkt der Magmenkristallisation an, welche innerhalb der Fehlergrenzen der Platznahme des Plutonits bzw. des Vulkanits entspricht. Ferner ist Zirkon unempfindlich im Hinblick auf mechanische oder chemische Alteration und sogar nach hochgradig metamorphen Ereignissen ist bei den Zirkonen meist kein Verlust der Altersinformation und keine Isotopenhomogenisierung festzustellen.

Zirkon hat die chemische Mineralformel  $Zr [SiO_4]$ , gehört zu den Inselsilikaten und besitzt eine ditetragonal-dipyramidale Kristallstruktur. Der diadoche Austausch von  $Zr^{4+}$  (0.87Å) mit  $U^{4+}$  (1.05Å) und  $Th^{4+}$  (1.10Å) ist wegen der stark unterschiedlichen Ionenradien (entnommen aus FAURE 1977) nur beschränkt möglich. Wichtig für die Datierung ist jedoch, daß  $Pb^{2+}$  (1.32Å) viel zu groß ist und auch wegen seiner unstimmgigen Ladung kaum eingebaut wird. Demnach können bei der Kristallisation die ursprünglichen Gehalte an Pb im Zirkon nur sehr gering gewesen sein; das meiste des bei der Messung registrierten nicht radiogenen Bleis ist daher auf eine rezente Verunreinigung (mögliche Verschmutzung des Filamentes oder der Reinigungsflüssigkeiten) zurückzuführen und wird entsprechend korrigiert.

Beim radioaktiven Zerfall von  $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$ ,  $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$  und  $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$  kommt es durch die dabei emittierten  $\alpha$ -Teilchen, Elektronen und Positronen ( $\beta$ -Zerfall) zur fortschreitenden Zerstörung des Kristallgitters. Die Fernordnung wird aufgehoben und es bilden sich metamikte Domänen, amorphe Zonen, die als trübe Bereiche im Kristall in Erscheinung treten können. Metamikte Zirkone wirken undurchsichtig und zeigen neben einer - im Vergleich zu gut kristallisierten Zirkonen - schwächeren Kathodolumineszenz und abnehmender Licht- und Doppelbrechung auch eine Verminderung in ihrer Dichte (4.7 auf unter 4.0 g/cm<sup>3</sup>). Diffraktometeraufnahmen und Ramansondenspektren zeigen unscharfe Reflexe, die gegenüber ihrer ursprünglichen Position verschoben und verbreitert sind. Einen weiteren Grund für die Zerstörung des Kristallgitters sehen NASDALA et al. (1998) darin, daß es beim Aussenden von  $\alpha$ -Teilchen, Elektronen und Positronen zu einem Rückstoß-Effekt für den Emitter kommt. Auf Grund der unterbrochenen Atombindungen im Kristallgitter ergeben sich zahlreiche Diffusionsmöglichkeiten für die radiogen entstandenen Pb-Isotope, metamikte Bereiche sind somit anfälliger für Pb-Verlust. Man unterscheidet zwischen rezenten, also heutigen Pb-Verlust und Pb-Verlust, der zu Lebzeiten eines Zirkons stattfand. Da man davon ausgehen kann, daß das weggeführte Pb dieselbe Isotopenzusammensetzung aufweist wie das im Kristall verbliebene Pb, entspricht bei einem rezentem Pb-

Verlust der über die gemessenen Pb/Pb-Verhältnisse ermittelte Alterswert dem tatsächlichen Alter. Anders ist es, wenn ein Teil der Pb-Isotope zu Lebzeiten eines Zirkons verloren geht. Durch den weitergehenden radioaktiven Zerfall der U-Isotope im Zirkon kommen zu den im Kristall verbliebenen Pb-Isotope neue dazu; das heute gemessene Pb/Pb-Verhältnis ist entsprechend verfälscht und die Alter zu jung. Bei der Pb/Pb-Methode wird das gemessene Alter dabei aber weniger verfälscht als bei der konventionellen (multi-grain) U/Pb-Methode (frdl. Mitteil. Prof. em. J. Pilot; TU-Bergakademie Freiberg). Vorausgesetzt es hat kein mehrfacher Pb-Verlust stattgefunden, liefert die Pb/Pb-Methode insofern zuverlässige Alterswerte. Dennoch halten viele Geochronologen, die mit der konventionellen U/Pb-Methode arbeiten,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter lediglich für Minimalalter, da ein unabhängiger Beweis (z.B. eine Bestimmung der U-Isotope) für deren Konkordanz fehlt. Daß die mit der Einzelzirkon-Evaporationsmethode ermittelten Alterswerte konkordant sind wurde aber häufig nachgewiesen.

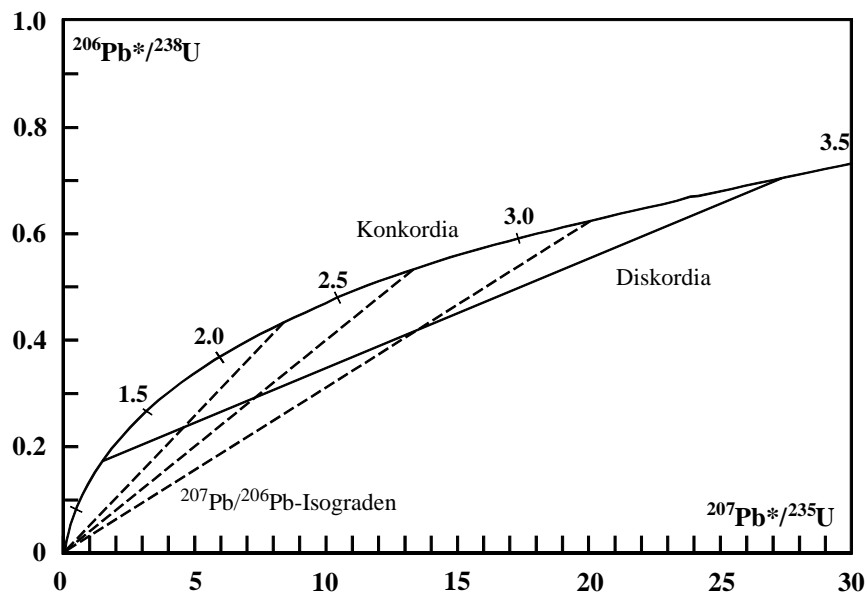


Abb. 3.1: Konkordia-Diskordia-Diagramm zur Darstellung von U/Pb-Isotopenanalysen (WETHERILL 1956). Blieb das Isotopensystem geschlossen ergeben sich aus den beiden Zerfallsreihen ( $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ ;  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ) identische Alterswerte und die Datenpunkte liegen auf der Konkordia, die auf Grund der unterschiedlichen Halbwertszeiten der beiden U-Isotope gekrümmt ist. Fand dagegen eine Störung des Isotopensystems statt, sind die Alterswerte nicht kongruent und die Datenpunkte liegen oberhalb (revers diskordant) oder unterhalb (diskordant) der Konkordia. Bei einer einmaligen Störung definieren die Analysenpunkte oftmals eine Diskordia. Die gestrichelten Linien sind Linien gleichen  $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*$ , der obere Schnittpunkt mit der Konkordia gibt meist das Bildungsalter der Zirkone an.

Diskordante Datenpunkte sind bei multi-grain Analysen recht häufig der Fall. Sind beispielsweise zwei verschieden alte, intakte Zirkon-Anteile in einer Probe vorhanden (ältere Kerne werden von jüngerem Zirkonmaterial umwachsen), liegen die U/Pb-Isotopendaten nicht auf der Konkordia sondern definieren eine Diskordia (in diesem Fall eine Mischungslinie). Bei einem episodischen Pb-Verlust, z.B. ausgelöst durch eine Metamorphose nach der primären Zirkonbildung, liegen die U/Pb-Isotopendaten ebenfalls

nicht auf der Konkordia. Verbindet man die einzelnen Datenpunkte mit einer Geraden (Diskordia), ergeben sich zwei Schnittpunkte mit der Konkordia. Der obere Schnittpunkt repräsentiert im günstigsten Fall den Zeitpunkt der Primärkristallisation und der untere Schnittpunkt das Alter der Metamorphose. Daß es für verschiedene Fälle aber auch sehr unterschiedliche Erklärungen gibt und daß die beiden Schnittpunkte in einzelnen Fällen keinem geologischen Ereignis zugeordnet werden können, ist sehr anschaulich in MEZGER & KROGSTAD (1997) ausgearbeitet.

Magmatisch gebildete Zirkonkristalle weisen in der Regel eine gleichmäßige, flächenparallel angeordnete, konzentrische Zonierung mit unterschiedlich stark lumineszierenden Wachstumsbändern auf, die nach VAVRA (1990) durch den oszillativen Einbau von Fremdatomen und Spurenelementen entstehen. SOMMERAUER (1974) wies nach, daß die Intensität der Kathodolumineszenz hauptsächlich von der Konzentration von Fremdatomen im Kristallgitter abhängt und bei geringem Fremdelementeintrag höher ausfällt. Charakteristisch für metamorph neu entstandene Zirkone oder Zirkonüberwachungen ist ein hoher U-Gehalt und ein entsprechend niedriges Th/U-Verhältnis sowie eine geringe Lumineszenz (WILLIAMS & CLAEISSON 1987). Bei metamorph überprägten oder tektonisch beanspruchten Zirkonkristallen sind oft Rekristallisationserscheinungen in Form von hell lumineszierenden, unterschiedlich dicken Zonen oder Bereichen zu beobachten. Haben die Zirkonkristalle einen oder mehrere sedimentäre Zyklen durchlaufen, ist ihre ursprüngliche Internstruktur durch die mechanische Beanspruchung häufig abgeschnitten. Metamikte Bereiche in den Zirkonen erscheinen meist strukturlos. Reliktische Kerne und deren Überwachungen unterscheiden sich häufig im Muster der Wachstumszonierung und sind oftmals durch eine leicht oder auch stärker gerundete Anlösungsfläche voneinander getrennt.

Da die relative Wachstumsrate von Kristallflächen zueinander von deren atomaren Aufbau sowie von äußeren Faktoren (z.B. von der Zirkoniumsättigung der Schmelze) abhängig ist, wurde von HARTMAN & PERDOCK (1955) eine Unterteilung der Kristallflächen in K, S und F-Flächen vorgenommen. K- und S-Flächen weisen im Gegensatz zu den F-Flächen mehr Stufenversetzungen auf; sie sind anfälliger für die Adsorption von Fremdatomen, die die Wachstumsrate hemmen können. Während F-Flächen bei Zr-Übersättigung schneller wachsen, wachsen K- und S-Flächen schneller bei Zr-Untersättigung (VAVRA 1990). Nach CARUBA & TURCO (1971) gehören die {100}, {110} und {101}-Flächen am Zirkon zu den F-Formen und die {211}-Fläche zu den S-Flächen. Als K-Fläche gilt die {111}-Fläche.

## **3.2 Vorbereitende Untersuchungen**

### **3.2.1 PUPIN-Klassifikationsschema**

Untersuchungen von SUNAGAWA (1984) haben gezeigt, daß die Ausbildung verschiedener Kristallformen und -flächen eines Minerals eng mit den vorherrschenden Bildungsbedingungen verknüpft ist. Zahlreiche experimentelle und empirische Versuche, die formgebenden Faktoren zu ermitteln und eine

entsprechende Kristallform als petrogenetischen Hinweis zu nutzen, sind durchgeführt worden (POLDERVAART 1956; PUPIN & TURCO 1972; CARUBA 1978; PUPIN 1980; SUNAGAWA 1987).

Die Zirkonmorphologie gilt als äußerst resistent bezüglich mechanischer und chemischer Einflüsse. Untersuchungen haben ergeben, daß die externen Merkmale der Kristalle auch hochgradig metamorphe Ereignisse und bis zu einem gewissen Grad auch sedimentäre Zyklen nahezu unbeschadet überstehen kann. PUPIN (1980) leitete auf Grund zahlreicher statistischer Auswertungen einen Zusammenhang zwischen der morphologischen Entwicklung einer Zirkonpopulation und dem petrogenetischen Magmentyp ab. Die wesentlichen Faktoren für die Kristallmorphologie des Zirkons sind seiner Meinung nach die Temperatur und das Verhältnis  $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$  im Magma. Während beispielsweise in Al-reichen und autochthonen (anatektischen) Magmen vorzugsweise die  $\{110\}$ - und  $\{121\}$ -Flächen entwickelt sind, zeigen alkaline Magmen aus einem niedrigeren Krustenniveau  $\{010\}$  und  $\{011\}$  als vorherrschende Kristallformen an. Entsprechend intermediäre Charakteristika sind bei Zirkonen aus kalkalkalinen Magmen zu beobachten. Im Vergleich zu S-Typ Gesteinen, bei denen die  $\{211\}$ -Pyramidenfläche gegenüber der  $\{101\}$ -Pyramidenfläche absolut dominant ist, tritt die  $\{211\}$ -Pyramidenfläche bei den I-Typ Gesteinen nur untergeordnet auf und fehlt bei A-Typ Gesteinen sogar ganz. Die Pfeile in Abbildung 3.2 bezeichnen die Morphotypen-Entwicklung in verschiedenen granitoiden Gesteinen (PUPIN 1980).

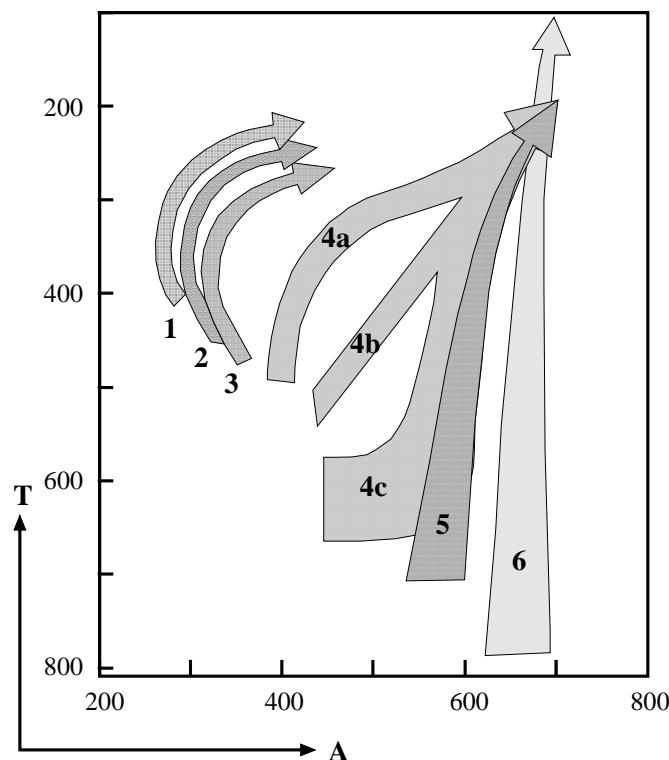


Abb. 3.2: TET (tendance d'évolution typologique)-Diagramm nach PUPIN (1980; aus ROTTURA et al. (1989)). Die Pfeile bezeichnen die Morphotypen-Entwicklung unterschiedlicher granitoider Gesteine.

1-3: alumine anatektische Granite; 4 (a,b,c): Granite kalkalkalischer Serien;

5: high-K Granite subalkaliner Serien; 6: Granite alkaliner Serien.

T und A geben die Koordinaten für die Temperatur bzw. für die Alkalinität an.

In seinem Typologien-Diagramm mit 64 Feldern sowie weiteren möglichen Unterteilungen kann aus dem Vorhandensein bestimmter Kristallflächen sowie deren relativen Größenproportionen zueinander auf die Alkalinität des Bildungsmagmas sowie die Bildungstemperatur geschlossen werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen Zirkonmorphologie und Kristallisations- bzw. Intrusionstemperatur wie er von PUPIN (1980) postuliert wird, wurde jedoch experimentell nie bestätigt und ist daher äußerst umstritten. VAVRA (1994) betont, daß das Morphotypen-Schema nach PUPIN (1980) lediglich eine künstliche Klassifikation ist und für genetische Interpretationen untauglich sei. Daß die Zirkonmorphologie nicht statisch ist und sich während einer späteren Magmendifferentiation ändern kann, zeigen die Resultate zahlreicher Arbeiten (KARNER & HELGESEN 1970; KÖHLER 1970; VAVRA 1990, 1993, 1994).

Für die an den Zirkonen der Granitoide aus dem RK vorgenommenen statistischen Kornanalysen ist die prozentuale Verteilung der beobachteten Morphologien im jeweiligen Klassifikationsdiagramm angegeben (s. Kapitel 4).

### **3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Um die vorhandenen Zirkon-Morphologien präzise beurteilen und um Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit der Zirkone machen zu können, wurden am Institut für Geologie und Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg/Sachsen REM-Aufnahmen (JSM-6400 Scanning-Electron-Microscope, JEOL) durchgeführt (A. Obst, U. Ebermann). Von den Proben wurde dazu eine repräsentative Zirkonauswahl auf einen mit doppelseitiger Klebefolie versehenen Probenträger montiert und mit Kohlenstoff bedampft.

### **3.2.3 Kathodolumineszenzaufnahmen (KL)**

Zu den zahlreichen physikalischen Prozessen, wie die Entstehung von Röntgenstrahlung, Rückstreuung (BSE)-, Sekundär (SE)- und Augerelektronen, die durch den Beschuß einer Mineraloberfläche mittels Elektronen hervorgerufen werden, gehört auch die Kathodolumineszenz (KL). Sie entsteht, wenn Elektronen von Atomen der Mineraloberfläche aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden und unter Emission von Photonen auf ein Niveau niedrigerer Energie zurückfallen. KL- und BSE-Untersuchungen sind geeignete Methoden, die Internstruktur von Zirkonen sichtbar zu machen und tragen wesentlich zur Beurteilung der Evaporationsdaten bei. Während für einheitlich magmatisch zonierte Zirkone sehr gut reproduzierbare Alterswerte erzielt werden, treten bei heterogen aufgebauten Zirkonen, d.h. solche mit älteren Kernen und jüngeren Rändern, sehr große Schwankungen im Alterswert auf. Zur Untersuchung der Internstruktur wurde eine Auswahl probentypischer Zirkone im kommerziellen Schleiflabor Dettmar (Bochum) in kleinen Vertiefungen eines Glaträgers in Harz eingebettet und auf die halbe Dicke herunterpoliert. Mit den anschließend kohlenstoffbedampften Präparaten wurden am REM die entsprechenden KL-Aufnahmen hergestellt (Dr. U. Kempe). Die Beschleunigungsspannung lag bei 20 kV und die Belichtungszeit für die Fotos betrug bis zu 640s.

Im Isotopenlabor der Bergakademie Freiberg wird u.a. daran gearbeitet, Zirkonkristalle auseinanderzusägen, von der einen Hälfte KL-Aufnahmen anzufertigen und die andere Hälfte gegebenenfalls mit der Evaporationsmethode zu datieren. Dadurch können die erhaltenen Daten noch besser interpretiert werden. Eine ebenfalls mit hohem präparativen Aufwand verbundene Methode wird von POLLER et al. (1997) durchgeführt, bei der geeignete Zirkone nach den KL-Aufnahmen aus dem Harz herausgelöst, gereinigt und einzeln mit der konventionellen U/Pb-Analytik datiert werden.

### 3.3 Radiometrischen Altersdatierung

#### 3.3.1 Allgemeine Grundlagen

Relative zeitliche Abfolgen wie Sedimentation, Deformation, Intrusion, Faltung und Erosion können durch das Anwenden stratigraphischer Prinzipien sowie durch die Beurteilung konkordanter bzw. diskordanter Kontaktverhältnisse bestimmt werden. So gelingt eine relative zeitliche Zuordnung von Gesteinsserien untereinander häufig schon durch eine sorgfältige Geländearbeit. Die genannten Prinzipien finden sowohl überregional (Fazieskorrelation, Plattentektonik) als auch makroskopisch und mikroskopisch (Kristallisationsabfolge, Korngrößendifferentiation, Ausbildung von Kontaktaureolen, Sekundärmineralisation) Anwendung. Ein absolutes Datum für ein geologisches Ereignis kann jedoch nicht erhalten werden, auch wenn man paläontologische Befunde sowie Überlegungen zur Bildungsdauer einbezieht. Hier greift die Geochronologie, die sich einen kontinuierlichen, irreversiblen physikalischen Prozeß, den radioaktiven Zerfall zunutze macht.

Ein Element besteht aus Atomen, die alle dieselbe Ordnungszahl  $Z$  (Anzahl der Protonen im Kern) aufweisen. Durch die Variation von  $N$  (Anzahl der Neutronen im Kern) und den daraus resultierenden unterschiedlichen Massenzahlen sind die Isotope des jeweiligen Elementes definiert. Die überwiegende Mehrzahl der Elemente und damit auch die meisten Elemente in den gesteinsbildenden Mineralen sowie in den Akzessorien haben verschiedene Isotope. Neben den sogenannten stabilen Isotopen (z.B.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}$ ) gibt es radioaktive Isotope, d.h. Radionuklide, deren Atomkern auf Grund eines ungünstigen Protonen/Neutronen-Verhältnisses instabil ist und dazu neigt, spontan zu einem Isotop des gleichen Elementes oder eines anderen Elementes zu zerfallen. Während neutronenreiche Radionuklide wie  $^{87}\text{Rb}$  unter Aussenden eines energiereichen Elektrons ( $\beta^-$ ) zerfallen, erfolgt der Zerfall protonenreicher Radionuklide wie  $^{40}\text{K}$  entweder durch Aussenden eines Positrons ( $\beta^+$ ) oder durch Einfangen eines Orbital elektrons ( $e^-$ ). Eine weitere Form des Kernzerfalls zeigt beispielsweise  $^{147}\text{Sm}$  durch das Aussenden eines  $\alpha$ -Teilchens, d.h. eines doppelt positiv geladenen He-Kerns.

Der radioaktive Zerfall kann ein einmaliges Ereignis sein wie z.B. beim Zerfall von  $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra}$ , bei dem das Mutterisotop direkt zum Tochterisotop zerfällt. Weitaus häufiger treten jedoch ein oder mehrere Zwischenprodukte auf (z.B.  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{231}\text{Th} \rightarrow \dots \rightarrow ^{211}\text{Po} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ), und zwar solange, bis am Ende

einer solchen Zerfallsreihe ein stabiles Isotop entsteht. Dabei weist jedes Element eine isotopenspezifische und, soweit bekannt, von chemischen und physikalischen Parametern unabhängige Zerfallskonstante ( $\lambda$ ) auf, welche die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls kennzeichnet. Es läßt sich nicht voraussagen, wann dieser radioaktive Zerfall eintreten wird; die Wahrscheinlichkeit aber, daß ein Kern in einem bestimmten Zeitraum zerfällt, ist konstant. Die Gleichung für das radioaktive Zerfallsgesetz lautet:

$$dN = -\lambda N dt \quad \text{also} \quad N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

wobei  $N$  die Anzahl der bei  $t$  noch nicht zerfallenen Mutterisotope ist,  $N_0$  die Zahl der Mutterisotope zum Zeitpunkt 0 und  $\lambda$  die Zerfallskonstante ist. Es hat sich gezeigt, daß praktisch jeder radioaktive Atomzerfall dieser Gleichung folgt, unabhängig davon wie langsam er vor sich geht oder welche Zerfallsprodukte dabei emittiert werden. Ausgehend vom radioaktiven Zerfallsgesetz läßt sich die Basisgleichung für die radiometrische Altersdatierung wie folgt herleiten:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{oder} \quad N_0 = N \cdot e^{\lambda t}$$

Ist  $D^*$  die Anzahl der radiogen entstandenen Tochterisotope nach der Zeit  $t$ , also

$$D^* = N_0 - N \quad \text{und somit} \quad D^* = N \cdot e^{\lambda t} - N \quad \text{oder} \quad D^* = N \cdot (e^{\lambda t} - 1).$$

Kann man nicht ausschließen, daß zur Zeit  $t=0$  bereits Tochterisotope vorhanden bzw. eingebaut waren, so gilt:

$$D = D_0 + D^*$$

Dabei ist  $D$  die Gesamtmenge des Tochterisotopen-Typs und  $D_0$  die Menge des Tochterisotopen-Typs zum Zeitpunkt 0. Damit folgt:

$$D = D_0 + N \cdot (e^{\lambda t} - 1).$$

Aufgelöst nach der Zeit  $t$  ergibt sich die Basisgleichung für die radiometrische Altersdatierung

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{D - D_0}{N} + 1 \right)$$

Die Zeit, in der die Anzahl der unzerfallenen Mutterisotope auf die Hälfte gesunken ist, wird als Halbwertszeit (oder Zerfallsrate)  $T_{1/2}$  bezeichnet

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Von den zahlreichen natürlichen Radioisotopen sind nur wenige für die Geochronologie geeignet. Ausschlaggebend ist die Halbwertszeit  $T_{1/2}$  die ähnlich der zu bestimmenden Zeitspanne (hunderte bis tausende von Millionen Jahren) sein sollte. Sie sollte einerseits lange genug sein, damit noch genügend Mutterisotope vorhanden sind, sie sollte andererseits aber auch „kurz“ genug sein, daß sich ausreichend Tochterisotope gebildet haben.

Beispiele:	$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ (und $^{40}\text{Ca}$ )	$T_{1/2} = 1.25 \cdot 10^9 \text{ Ma}$
	$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$	$T_{1/2} = 48.8 \cdot 10^9 \text{ Ma}$
	$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$	$T_{1/2} = 106.0 \cdot 10^9 \text{ Ma}$
	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	$T_{1/2} = 4.468 \cdot 10^9 \text{ Ma}$
	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	$T_{1/2} = 0.7038 \cdot 10^9 \text{ Ma}$
	$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	$T_{1/2} = 14.01 \cdot 10^9 \text{ Ma}$

Welches dieser Isotopensysteme für eine Altersbestimmung gewählt wird ist vom Probenmaterial, dessen Alter und dessen Genese abhängig. Daher sollten die Wirtsminerale und Wirtsgesteine für ein zu datierendes Ereignis sorgfältig ausgewählt werden. Das K/Ar-Isotopensystem beispielsweise ist ideal zum Datieren unalterierter tertiärer Basalte aber schlecht geeignet um einen archaischen, während des Paläozoikums hochgradig metamorphosierten Granit zu datieren, da das Ar während der Metamorphose entweichen kann (WILLIAMS 1998). Das K/Ar-Alter zeigt in diesem Fall den Zeitpunkt der Metamorphose an. Grundvoraussetzung für eine korrekte Altersdatierung ist ein geschlossenes System, bei dem keine Mutter- und Tochterisotope sowie Zwischenprodukte weg- oder zugeführt worden sind. Die meisten radiogenen Isotopensysteme erfüllen jedoch diese Voraussetzung nicht, da die Elemente in geologischen Zeiträumen gesehen chemisch mobil sein können. In vielen Fällen können jedoch begründete Korrekturmethode (Diskordia, Diffusionskorrekturen für spezielle Minerale u.a.) angewandt werden (frdl. Mitteil. Prof. em. J. Pilot, TU-Bergakademie Freiberg).

### 3.3.2 Grundlagen für die $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Analytik

Während in den gesteinsbildenden Mineralen der Anteil der für die Pb/Pb-Analytik relevanten Elemente U und Th immer gering ist, können die U- oder Th-Gehalte in den Akzessorien einige hundert bis einige tausend ppm erreichen. Beispiele dafür sind Oxide wie Uraninit  $\text{UO}_2$  und Thorianit  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , die Silikate Zirkon  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , Thorit  $\text{Th}[\text{SiO}_4]$ , Allanit  $(\text{Ca,Ce})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})\text{Al}_2[\text{O/OH/SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$  und Titanit  $\text{CaTi}[\text{O/SiO}_4]$  sowie die Phosphate Monazit  $\text{Ce}[\text{PO}_4]$ , Apatit  $\text{Ca}_5[\text{F}/(\text{PO}_4)_3]$  und Xenotim  $\text{Y}[\text{PO}_4]$ . Wie der folgenden Tabelle zu entnehmen ist, besitzt U mit  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{234}\text{U}$  drei natürliche radioaktive Isotope ( $^{234}\text{U}$  ist ein Zerfallsprodukt innerhalb der  $^{238}\text{U}$ -Kette). Th hat mit  $^{232}\text{Th}$  ein natürliches radioaktives Isotop (5 weitere sind kurzlebige Zwischenprodukte beim Zerfall von  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$ ).

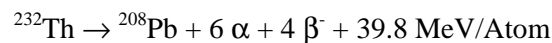
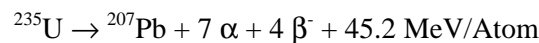
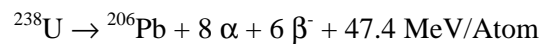


	%	Halbwertszeit	Zerfallskonstante
$^{238}\text{U}$	99.2743	$4.468 \cdot 10^9$	$1.55125 \cdot 10^{-10}$
$^{235}\text{U}$	0.7200	$0.7038 \cdot 10^9$	$9.8485 \cdot 10^{-10}$
$^{234}\text{U}$	0.0057	$2.47 \cdot 10^5$	$2.806 \cdot 10^{-6}$
$^{232}\text{Th}$	100.00	$14.01 \cdot 10^9$	$4.975 \cdot 10^{-11}$

(Quelle: STEIGER & JÄGER 1977; LEDERER et al. 1967)

Demgegenüber weisen die jeweiligen Zwischenprodukte nur geringe Halbwertszeiten auf. Daher ist der Zerfall von  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  für die ganze Kette geschwindigkeitsbestimmend.

Die für die U/Pb- und Pb/Pb-Datierung interessierenden Zerfallsreihen lauten:



Jede dieser Zerfallsreihen führt somit zur Bildung eines speziellen Pb-Isotops, keines dieser Pb-Isotope ist Teil von mehr als einer Zerfallsreihe.

Pb besitzt mit  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  und  $^{204}\text{Pb}$  vier natürliche Isotope.  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{206}\text{Pb}$  sind radiogen entstanden,  $^{204}\text{Pb}$  nicht.

Auf Grund der Basisgleichung für die radiometrische Altersdatierung

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{(D - D_0)}{N} + 1 \right)$$

gilt für  $^{206}\text{Pb}$  (und entsprechend abgeändert auch für  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$ ):

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left( \frac{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i}{(^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})} + 1 \right)$$

wobei die Division durch den Wert für das nichtradiogene  $^{204}\text{Pb}$  die Funktion eines stabilen Referenz-Isotops übernimmt. Mittels dieser Gleichungen kann man 3 voneinander unabhängige Alter berechnen. Wenn sich für das gemessene Mineral über beide U/Pb-Datierungsmethoden (evtl. sogar noch für die Th/Pb-Methode) das gleiche Alter berechnen läßt, spricht man von konkordanten Altern.

Die Alter sind konkordant und repräsentieren das Bildungsalter des Minerals wenn:

- das Mineral für U, Th, Pb und alle beim radioaktiven Zerfall entstandenen Zwischenprodukte ein geschlossenes System geblieben ist,
- eine vernünftige Abschätzung der initialen Pb-Verhältnisse durchgeführt wurde,
- korrekte Werte für die jeweiligen Zerfallskonstanten bekannt sind und
- für heute ein normal terrestrisches Isotopenverhältnis von  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  mit 137.88 (IUGS) vorliegt.

Weil die datierten Minerale vermutlich häufig kein geschlossenes System darstellen und demnach Pb, U und Th sowie die beim radioaktiven Zerfall entstehenden Zwischenprodukte verloren gehen bzw. eingefangen werden können, ergeben sich aus den beiden Datierungsmethoden oftmals unterschiedliche Alter. Im Wetherill-Diagramm (Abb. 3.1) plotten diese Datenpunkte dann nicht auf der Konkordia. Dieser durch „Bleiverlust“ verursachte Effekt kann minimiert werden indem man das auf dem radiogenen  $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*$ -Verhältnis basierende Alter berechnet. Die entsprechende Formel lautet:

$$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^* = \left( \frac{(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i} \right) = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \cdot \left( \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} \right)$$

Da das heutige  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis mit 137.88 (IUGS) bekannt ist, kann ein  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter berechnet werden ohne die Konzentration von U im Mineral zu kennen. Die Gleichung kann allerdings mit algebraischen Mitteln nicht nach t aufgelöst werden; die Berechnung des  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alters erfolgt daher durch iterative Näherungs-Methoden oder durch tabellarische Berechnung der  $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*$ -Werte für Alter zwischen 0 und 4500 Ma, aus der man dann - evtl. mit Interpolation - den Alterswert entnehmen kann.

### 3.3.3 Einzelzirkon-Evaporationsmethode

#### 3.3.3.1 Vorbereitung

Während für basische Gesteine meist ein größeres Probenvolumen erforderlich ist, hat sich eine repräsentative Probenmenge von 5-15 kg für saure und intermediäre Gesteine meist als ausreichend erwiesen, um eine entsprechende Anzahl von Zirkonen durch Mineralseparation zu erhalten. Das Probenmaterial sollte frisch sein, alle eventuell vorhandenen Verwitterungszonen und sekundäre Klüfte großzügig entfernt werden. Durch ein zeitaufwendiges Aufbereitungsverfahren (Backenbrecher, Walzenmühle bzw. Scheibenschwingmühle mit wenigen Sekunden Mahlzeit, Siebkolonne, Naß-Schütteltisch, Magnetscheider, Dichtentrennung mit Bromoform oder auch mit Methylenjodid) erhält man die geeigneten Schwermineralkonzentrate, aus denen unter dem Binokular dann die Zirkone separiert werden können. Dabei werden auch die für die Einzelzirkonanalytik nicht geeigneten Kristalle ausgelesen um Aussagen über die gesamte Zirkonpopulation machen zu können. Fremdmineral-Einschlüsse in den Zirkonen wie Sulfide oder Apatit können Probleme bereiten. Da diese Minerale bei der Evaporationsmethode mit überdampft werden, führt das zu einer stärkeren Korrektur und somit zu einer Verfälschung des tat-

sächlichen Alters wenn sie einen hohen Gehalt an natürlichem Pb aufweisen. Metamikte Zonen und Mikrorisse gelten als Wege für Bleiverlust oder Zufuhr von U, was ebenfalls zu einer massiven Verfälschung des tatsächlichen Alters führen kann. Sind in den Zirkonen noch reliktsche Kerne vorhanden, hat das berechnete Alter meist keine geologische Bedeutung, da es sich dabei um ein Mischalter handelt, das lediglich ein Mindestalter für den Kern und ein Maximalalter für die Überwachsung angibt.

Mit Hilfe des Binokulars lassen sich die Zirkone anhand ihrer Morphologie möglicherweise in verschiedene Populationsgruppen einteilen, wobei neben dem Habitus und der Tracht auch die Farbe ein Unterscheidungsmerkmal sein kann. Für eine statistische Auswertung wird eine genügend große Anzahl von Zirkonen, wenn möglich über 100 separiert und in das Klassifikationsschema von PUPIN (1980) eingetragen. Dort sind die unterschiedlichen Prismenproportionen in Zeilen und die unterschiedlichen Pyramidenproportionen in Spalten auf 64 systematisch angeordneten Feldern aufgeteilt.

### 3.3.3.2 Wirkungsweise und Aufbau eines Massenspektrometers

Mit Hilfe eines Massenspektrometers können geladene Atome und Moleküle beim Durchgang durch ein elektrisches und/oder magnetisches Feld getrennt werden. Die unterschiedlich starke Ablenkung ist abhängig von der Masse, der Ladung, der magnetischen Feldstärke und der Beschleunigungsspannung.

Ein Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus 3 Teilen, für die ein Hochvakuumbetrieb Voraussetzung ist: Je nach Art der *Ionenquelle* können gasförmige oder feste Proben analysiert werden. Während bei gasförmigen Proben das Probengas durch Beschuß mit Elektronen ionisiert wird, werden bei einer Feststoff-Probe (z.B. über Ionenaustauscher abgetrenntes Material oder auch Zirkonkristalle) durch elektrische Aufheizung des Ta-, Re- oder W-Filaments bei entsprechend hoher Temperatur im Dampf genügend Ionen erzeugt. Die vom Probenmaterial abgegebene, positiv geladene Ionenwolke wird mittels Hochspannung beschleunigt, über mehrere Schlitzblenden fokussiert und ins Trennrohr zum *Elektromagneten* geleitet. Die Pole des Elektromagneten sind so angeordnet, daß die magnetischen Feldlinien senkrecht zum Ionenstrahl stehen. Die Ionen werden auf eine gekrümmte Bahn gezwungen, deren Radius mit der Masse zu und mit der Ladung abnimmt. Schwere Ionen werden folglich weniger abgelenkt als leichte Ionen. Der aufgespaltene Ionenstrahl gelangt in der Analysenröhre zum *Kollektor*. Durch Variation der Beschleunigungsspannung in der Ionenquelle und/oder des magnetischen Feldes wird erreicht, daß der jeweilige Ionenstrahl einer Masse direkt im Kollektor (Faraday-Käfig, Sekundärelektronenvervielfacher) landet. Die restlichen Ionenstrahlen werden an einer dem Kollektor vorgeschalteten Schlitzplatte oder an den metallischen Wänden neutralisiert. Mehrere Durchlässe in der Schlitzplatte, wie sie bei Multikollektorsystemen vorhanden sind, ermöglichen eine Fokussierung auf mehrere Kollektoren und eine erhebliche Reduzierung der Meßzeit. Jeder Peak des Massenspektrums steht für eine diskrete Masse, die Peakhöhe ist proportional zur relativen Häufigkeit des Isotops. Der dem Ionenzähler vorgeschaltete Sekundärelektronenvervielfacher (im Isotopenlabor Freiberg: PHILIPS

6665) entspricht einer Verstärkung des Ionenstroms in der Größenordnung  $10^3$ . Über die angeschlossene Software werden die jeweiligen Intensitäten direkt in  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - und  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Isotopenverhältnisse sowie deren Fehler und Mittelwerte umgerechnet.

### 3.3.3.3 Durchführung der Messung

Die Zirkone wurden im Isotopengeochemischen Labor der TU Bergakademie Freiberg/Sachsen mit einem Finnigan MAT 262 Thermionen-Massenspektrometer nach der Evaporations-Methode (KOBEL 1986, 1987) analysiert. Die Eichung erfolgte über den internationalen Standard NBS 981. Durch das Messen von Standardzirkonen (Zirkonstandard 91500 mit einem  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter von  $1065.4 \pm 0.4$  Ma, WIEDENBECK et al. 1995; Zirkon S-2-87: Pb/Pb-Alter  $381.5 \pm 4$  Ma, Menham Monzonit, Geologischer Dienst Canada) wurde die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ständig überprüft. Vor Beginn der Messungen wurde am Gerät das Dunkelrauschen mehrere Minuten lang kontrolliert. Da der Wert immer  $< 1$  count/min lag, war keine Korrektur nötig. Mit einer laborinternen Pb-Vergleichslösung oder anhand des NBS 981 Standards wurde die Lage des jeweiligen Massepeaks überprüft und gegebenenfalls zentriert.

Für die Einzelzirkon-Evaporation wurden die am besten geeigneten Kristalle aus dem jeweiligen Schwermineralkonzentrat sorgfältig ausgewählt und in Immersionsflüssigkeit ( $\alpha$ -Bromnaphthalin,  $n=1.655$ ) eingebettet, um eventuell vorhandene Zonierungen bzw. Kerne sichtbar zu machen. Anschließend wurden die Zirkone mit Aceton und Methanol gewaschen und in ein speziell geformtes, gereinigtes Re-Bändchen (Evaporationsbändchen) einzeln eingeklemmt. Dabei war darauf zu achten, daß der Kristall möglichst überall Kontakt zum Bändchen hatte aber auch eine kleine Öffnung verblieb, aus der der Ionenstrom entweichen konnte. Diesem Evaporationsbändchen direkt gegenüber wurde dann auf dem Probenräger (Magazin) ein zweites, ebenfalls gereinigtes Re-Bändchen (Ionisationsbändchen) montiert und die Doppel-Filament Anordnung mit einer Schlitzblende abgedeckt.

Um mögliche Verschmutzungen auf dem Ionisationsbändchen zu beseitigen, wurde es bei der jeweiligen Meßposition im Massenspektrometer bei 5A (ca.  $1850^\circ\text{C}$ ) ausgeheizt und anschließend bei einer Temperatur von ca.  $1150^\circ\text{C}$  (ca. 1.7A) belassen. Das Evaporationsbändchen mit dem Zirkon darin wurde langsam auf  $1400^\circ\text{C}$  erwärmt, einer Temperatur bei der allgemein angenommen wird, daß sich das Blei aus den eventuell vorhandenen metamikten Bereichen des Zirkons und von der Zirkonoberfläche sowie den Mikrorissen löst und weggeführt wird. Ein Niederschlag dieser Ionen auf dem Ionisationsbändchen wurde zu diesem Zeitpunkt durch dessen hohe Temperatur verhindert. Diese Einstellung dauerte so lange, bis keine Impulse mehr registriert werden konnten. Das Ionisationsbändchen wurde abgekühlt und das Evaporationsbändchen langsam auf eine Temperatur um  $1600^\circ\text{C}$  erhitzt, eine Temperatur bei der das Blei aus den gut kristallisierten Bereichen evaporiert und das als Emitter benötigte Si ebenfalls mit überdampft wird (KOBEL 1986, 1987). Die Teilchen des fokussierten Ionenstrahls (Pb, Si-Gruppen, Spurenelemente) kondensierten auf dem gegenüberliegenden, kalten Ionisationsbändchen.

Größtenteils war bereits nach wenigen Minuten kein Signal mehr vorhanden und die Überdampfung abgeschlossen.

Nach dem langsamen Hochheizen des Ionisationsbändchens und der Justierung des entstehenden Ionenstroms über die verschiedenen Blenden konnte bei hinreichender Impulsanzahl die Messung gestartet werden. Auf Grund des geringen Probenvolumens und des damit verbundenen hohen Meßfehlers hat sich der Einsatz eines Sekundärelektronen-Vervielfältigers (SEM) mit Ionenzählung bewährt. Die Datensammlung beginnt jeweils mit dem Messen der Impulse für die  $^{207}\text{Pb}$ -Masse (4s Meßzeit), „peak hopping“ zur  $^{206}\text{Pb}$ -Masse (4s),  $^{204}\text{Pb}$ -Masse (8s),  $^{206}\text{Pb}$ -Masse (4s) und  $^{207}\text{Pb}$ -Masse (4s). Pro scan wurden je 2 Verhältnisse  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  und  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  berechnet und - sofern die Intensität des Ionenstroms hoch genug war - 5 Meßblöcke zu je 9 scans gemessen, so daß insgesamt 90 Verhältnisse ermittelt werden konnten.

Das im Evaporationsbändchen zurückbleibende Material besteht aus Zr-Oxid ( $\text{ZrO}_2$ ), ist milchig weiß, stark porös und zerbricht leicht beim Entfernen aus dem Filament. REM-Aufnahmen von Zirkonen, nachdem sie auf  $1620^\circ\text{C}$  erhitzt waren, zeigen eine ungleichmäßige, poröse, schaumig wirkende Oberfläche mit  $\mu\text{m}$  breiten Entgasungskanälen, die in den Kristall hineinführen sowie stellenweise ausgeheilte Texturen mit Tripelpunkten (ANSELL & KYSER 1993). Untersuchungen textueller sowie kompositioneller Änderungen von Zirkonen in Bezug auf Erhitzung ( $1400\text{-}1650^\circ\text{C}$ ) unter Vakuum im Massenspektrometer bei der Pb-Evaporation wurden von ANSELL & KYSER (1993) durchgeführt. Sie ergaben, daß bei niedrigen Temperaturen der Zirkon bevorzugt an den Rändern sowie entlang von Rissen und um Einschlüsse reagiert, die gut kristallisierten Bereiche im Zirkon dagegen erst bei höheren Temperaturen reagieren. KL-Aufnahmen dieser teilweise analysierten Zirkone belegen, daß es bei dieser Reaktion zum Zusammenbruch des Kristalls kommt und die Reaktionsfront mit zunehmender Temperatur nach innen fortschreitet. Die gut kristallisierten und allgemein als am wenigsten von Pb-Verlust betroffen geltenden Bereiche werden erst bei den hohen Temperaturen erfaßt; diese  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnisse zeigen somit am besten das wahre Alter, während die von niedrigtemperierten Heizschritten berechneten Werte oftmals auf Grund des höheren Gehaltes an  $^{204}\text{Pb}$  bzw. von Pb aus metamikten Zonen verfälscht sind (s.a. KOBER 1986, 1987; TICHOMIROVA & BOMBACH, in Vorb.).

Durch eine kurze Überdampfungszeit, anschließender Messung und jeweiliger Säuberung des Ionisationsbändchens nach der Messung hat man die Möglichkeit, den Zirkon schichtweise zu analysieren. Dies ist jedoch häufig mit Schwierigkeiten verbunden, da nicht genau bekannt ist, ob der Zirkon überall gleichmäßig am Evaporationsbändchen anliegt und somit von allen Seiten gleich viel abdampfen kann. Zudem müssen die vom Ionisationsbändchen weiter entfernten Bereiche erst durch die passierbaren Zonen hindurchdiffundieren. Da auch nicht bekannt ist wieviel vom Zirkon jeweils verdampft wurde, kann es bei heterogen zusammengesetzten Zirkonen sehr leicht zum Bestimmen von Mischaltern kommen.

Ein weiterer Nachteil ist der bei einer kurzzeitigen Überdampfung nur geringe Ionenstrom, der einen größeren Meßfehler bewirkt. Ferner sind in den äußeren Zirkon-Schichten häufig erhöhte Gehalte an  $^{204}\text{Pb}$  vorhanden, die eine Altersverfälschung mit sich bringen (TICHOMIROWA & BOMBACH, in Vorb.).

### 3.3.3.4 Auswertung des Datensatzes

Die Auswertung erfolgt über ein im Isotopenlabor Freiberg verwendetes, von K. BOMBACH geschriebenes Programm. Darin werden die pro Messung erhaltenen Pb-Isotopenverhältnisse im Hinblick auf die Eliminierung des in geringem Maße eingebauten gewöhnlichen Bleis mit den dazugehörigen  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnissen (des Bildungsalters) nach dem 2-Stufen-Modell von STACEY & KRAMERS (1975) korrigiert. Diese Autoren gehen in ihrem Modell davon aus, daß das Verhältnis von  $(^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})_0 = \mu = 7.192$  zum Zeitpunkt der Erdbildung sich bis zu einem Zeitpunkt vor 3.70 Ga infolge geochemischer Differentiation auf  $\mu = 9.735$  erhöht hatte und von da ab bis zur heutigen Zeit konstant geblieben ist. Die heutigen Isotopenverhältnisse für  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.700$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.628$  und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.63$  wurden anhand von Ozeanbodensedimenten und -vulkaniten sowie krustalen Graniten ermittelt (FAURE 1977).

Da das  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis im Vergleich zum  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis wegen der geringen Zählrate für die  $^{204}\text{Pb}$ -Masse mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist, hat es sich als günstig erwiesen, das gemessene  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis mit dem Wert einer über alle gemessenen  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnisse definierten Trendlinie zu korrigieren. Eine Korrektur von 0.1% je Masseinheit für die Fraktionierung sowie die gerätespezifische Korrektur und ein empirisch gefundener Wert für die altersmäßige Abweichung der Standardzirkone ist zusammengefaßt im Korrekturfaktor von 0.36% oder 0.0036 per amu. Die Berechnung des scheinbaren Alters erfolgt durch iterative Lösung des Gleichungssystems der Zerfallsgleichung für  $^{238}\text{U}$  zu  $^{206}\text{Pb}$  sowie  $^{235}\text{U}$  zu  $^{207}\text{Pb}$ . Der Fehler wird über das Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - und  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnisse berechnet, und ist in dieser Arbeit sowohl für die Einzelmessungen als auch bei den Mittelwerten der jeweiligen Proben mit  $2\sigma_{\text{mean}}$  angegeben.

$$2\sigma_{\text{mean}} = \frac{2 \cdot \text{Standardabweichung}}{\sqrt{\text{Anzahl der Messungen bzw. Einzelzirkone}}}$$

Für die Berechnung der Standardabweichung ( $\sigma$ ) lautet die Formel:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n - 1}}$ .

Hauptsächlich 2 Gründe sind zu nennen, wenn die Alterswerte der nach STACEY & KRAMERS (1975) korrigierten Pb-Isotopenverhältnisse sehr große Streubreiten aufweisen und eine vernünftige Mittelwertbildung nicht möglich ist. Entweder handelt es sich bei den Alterswerten um Mischalter, die auf ererbte Komponenten in den Zirkonen in Form von Kernen zurückzuführen sind, oder aber das Blei zeigt eine andere Signatur als die vom STACEY & KRAMERS (1975) Modell verwendete. Zum letzteren tragen beispielsweise sehr häufig die Fremdmineral-Einschlüsse in den Zirkonen bei.

Die Korrektur des gewöhnlichen Bleis kann dann über die sogenannte Regressionsmethode erfolgen indem die gemessenen  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Werte (x-Achse) und die gemessenen  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnisse (y-Achse) gegeneinander aufgetragen werden und diese Datenpunkte über eine Regressionsgerade verbunden werden. Der Schnittpunkt mit der y-Achse ( $^{204}\text{Pb}=0$ ) zeigt dann das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis an, welches dem um das gewöhnliche Blei korrigierte  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Modellalter entspricht (TICHOMIROVA et al. 1997). Für diese Art der Korrektur ist es vorteilhaft, wenn die einzelnen Datenpunkte eine große Variation aufweisen bzw. nahe an die y-Achse heranreichen.

### 3.3.4 SHRIMP-Technik

Die U-Th-Pb-Messungen für die Zirkone von Granitoiden aus dem RK wurden an der SHRIMP II in der Research School for Earth Sciences der Australian National University (RSES-ANU) in Canberra unter Anleitung von Dr. I.S. WILLIAMS durchgeführt. Das Wort SHRIMP ist aus den Anfangsbuchstaben der Wörter **S**ensitive **H**igh-**R**esolution **I**on **M**icro**P**robe zusammengesetzt. Ein großer Vorteil dieser Technik ist es, in situ U-Th-Pb-Isotopen-Analysen an einem nur 20-30  $\mu\text{m}$  großen Meßpunkt durchzuführen und somit einzelne Bereiche komplex aufgebauter Zirkone separat zu analysieren. Darüberhinaus ermöglicht die hohe Auflösung an der SHRIMP II zahlreiche isobare Interferenzen zu umgehen. Bei einer Resolution von 8320 und einer Kollektorschlitzbreite von 280  $\mu\text{m}$  kann beispielsweise der  $\text{HfO}_2$ -Peak bei 208.78 sicher vom  $^{208}\text{Pb}$ -Peak bei 208.93 getrennt werden.

#### 3.3.4.1 Aufbau und Wirkungsweise

Da der Aufbau und die Wirkungsweise der SHRIMP in vielen Arbeiten (z.B. COMPSTON et al. 1992; WILLIAMS 1998) ausführlich dargestellt ist, soll im Folgenden nur kurz darauf eingegangen werden. Ionenquelle, Probenkammer, Elektrostatic-Analyser, Magnet und Kollektor sind die 5 Hauptbestandteile der SHRIMP. Als *Primärionenquelle* dient ein sogenanntes Duoplasmatron, ein Gemisch aus  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und  $\text{NO}_2^+$  im ungefähren Verhältnis von 4:0.1:1:0.1, da die Emission von Sekundärionen durch hohe Konzentrationen an Sauerstoff in unmittelbarer Nähe des Analysenpunktes ungleich höher ist. Der angeschlossene Wien-Massenfilter dient zur Minimierung des Eintrags von  $\text{OH}^+$ -Ionen und  $\text{NO}_2^+$ -Ionen (da diese zusammen mit den Zielatomen Hydride und Nitride bilden welche dann eine isobare Interferenz verursachen können) oder anderer Verschmutzungen im Primärstrahl. Die Köhler-Apertur wirkt unter anderem auch dem auftretenden radialen Gradienten im Primärionenstrahl entgegen, die Form des Meßkraters ist demnach trogförmig, und schichtweise Analysen sind möglich. Der durch elektrostatiche Deflektoren und Linsen auf einen Durchmesser von 20-30  $\mu\text{m}$  fokussierte Primärstrahl trifft in der *Probenkammer* auf die Probe und es kommt zum Herausschlagen von Sekundärionen. Durch die angelegte Hochspannung gelangen die Sekundärionen in den *Elektrostatic analyser (ESA)* wo sie nach ihrer Energie gefiltert werden. Eine Justierung des Ionenstroms wird vor jeder Messung an den Quadrupol-Linsen vorgenommen. Durch Variation der Feldstärke im *Elektromagneten* werden die Sekundärionen ihrer Masse nach getrennt, gelangen in den *Kollektor* und werden für eine festgelegte Zeit gezählt.

### 3.3.4.2 Vorbereitung

Als Standardzirkone werden *AS-3* (1099 Ma, U arm, Th reich, aus Gabbro im Duluth Complex in Minnesota) und *SL-13* (572 Ma, U reich, Th arm, aus Pegmatit in Sri Lanka) verwendet. Beim Monazitstandard *TM* handelt es sich um klare, 1766 Ma alte Einzelkristalle aus einem Pegmatit der Thompson Mine, Canada. Die Zirkone und Monazite werden zusammen mit den Standardzirkonen bzw. -monaziten auf eine Klebefolie montiert, die auf einem Glasträger aufgeklebt ist. In das darübergestülpte, gut eingefettete, formgebende Plastikteil wird anschließend das mit Härter vermischte Harz eingefüllt, die Anordnung beschwert und über Nacht auf einer Heizplatte getrocknet. Das Plastikteil und die Klebefolie werden vorsichtig entfernt, das Präparat seitlich beschriftet und auf die vorgegebene Dicke heruntergesägt. Die Zirkone werden mit laufender Kontrolle am Mikroskop auf die halbe Dicke heruntergeschliffen und poliert (1µm Diamantpaste). Die Probenträger werden gereinigt, getrocknet und mit Gold bedampft.

Die Minerale selbst oder auch die Bedampfung sowie das Harz, Schleif- oder Poliermittel können mit gewöhnlichem Pb kontaminiert sein. Durch das großzügige „Abrastern“ des jeweiligen Meßpunktes mit dem Primärstrahl wird eine mögliche oberflächliche Verschmutzung reduziert, Verunreinigungen können dabei aber auch tiefer in das Mineral gelangen (WILLIAMS P. 1979; WILLIAMS I.S. 1998).

### 3.3.4.3 Auswertung des Datensatzes

Es stellte sich heraus, daß die Anschliffe aus dem Schleiflabor in Bochum entweder im Glas, im Harz oder im Schleif- bzw. Poliermittel verunreinigt waren, denn die SHRIMP-Analysen zeigten erhöhte Gehalte für das  $^{204}\text{Pb}$ -Isotop an. Da sich die übrigen U-Pb-Isotope „normal“ verhielten, war eine isobare Interferenz von  $^{204}\text{Pb}$  mit einem ähnlich schweren Molekül wahrscheinlich und es mußte eine zusätzliche Korrektur vorgenommen werden, s. Kapitel 4.2.4.

Die Korrektur des gewöhnlichen Pb erfolgt nach den von COMPSTON et al. (1992) beschriebenen und in WILLIAMS (1998) ausführlich vorgestellten Methoden. Die Auswertung des Datensatzes der Zirkone aus dem RK wurde von Dr. I. S. WILLIAMS (Research School of Earth Sciences - The Australian National University) vorgenommen, die Darstellung erfolgt in Tera-Wasserburg-Diagrammen. Der Vorteil dieses Diagramms ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ) gegenüber dem herkömmlichen Konkordia-Diagramm ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} - ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) liegt darin, daß das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis direkt gemessen werden kann. Dadurch umgeht man Ungenauigkeiten aus der Konzentrationsberechnung für U. Es ist also zumindest in einem Verhältnis genauer als das herkömmliche Konkordia-Diagramm, allerdings nur, wenn man das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Verhältnis auch gut genug messen kann (frdl. Mitteil. Dr. U. Poller, Mainz), was aber sehr oft nicht der Fall ist. Die Korrektur des gewöhnlichen Pb erfolgte für den Erbstrom-Gneis, den Steinbacher Augengneis und den Schriftgranit (Tab. 7A-C im Anhang) mit der  $^{208}\text{Pb}$ -Methode, ihr  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ -Alter kann dementsprechend nicht berechnet werden (COMPSTON et al. 1992; WILLIAMS 1998).