

U-Th-Gesamtblei-Datierung von Zirkonen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde: Methodik und Anwendungsbeispiele

Polygenetische Zirkone aus dem Vånga-Granit in Südschweden sowie
aus dem Hammer-Granit und einem Gneis vom Grundgebirge
der dänischen Insel Bornholm

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

im Fachbereich Geowissenschaften

der Universität Hamburg



vorgelegt von

Thorsten Geisler-Wierwille

aus Hamburg

Hamburg

1999

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

aufgrund der Gutachten von Prof. Dr. H. Schleicher
und Prof. Dr. U. Bismayer

Hamburg, den 7.7.1999

Prof. Dr. U. Bismayer
Dekan
des Fachbereichs Geowissenschaften

Vorwort

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1995-1998 am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg. All jenen, die in irgendeiner Weise zu deren Gelingen beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank geht an

- Herrn Prof. Dr. H. Schleicher für die Überlassung des Themas und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Er war ein fachkundiger und verständnisvoller Doktorvater, der mir stets den notwendigen Freiraum zugestand.
- Herrn Prof. Dr. U. Bismayer für die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten.
- Frau B. Cornelisen für ihre unermüdliche und geduldige Hilfe im Umgang mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde.
- Herrn Dr. W. Todt vom Max-Planck Institut in Mainz für die Durchführung von massenspektrometrischen Altersbestimmungen von Zirkonen aus Sri Lanka.
- Herrn P. Stutz für die Herstellung von Dünnschliffpräparaten.
- Herrn Prof. Dr. R. Vinx für die Überlassung der Gesteinsproben von Bornholm sowie für sein Wirken als unverdrossener Diskussionspartner.
- Herrn Dr. M. Niecke und Frau K. Ong vom 1. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg für die Erstellung von Elementverteilungsbildern mit Hilfe der Protonenstrahl-Mikrosonde.
- Frau V. Hachmann vom Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg für die Hilfe bei der Arbeit am Rasterelektronenmikroskop.
- Herrn Dr. V. Suominen vom *Geological Survey of Finland* in Espoo für die Überlassung von Zirkonpräparaten von finnischen Gesteinen.
- Herrn Dr. K. Suzuki vom *Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University* in Japan für die Überlassung des Pb-Zn-Silikatglas-Standards.
- Allen Mitarbeitern des Mineralogisch-Petrographischen Instituts, die mir während der drei Jahre zur Seite gestanden und geholfen haben, insbesondere Herrn Dr. C. Vellmer dessen Diskussionsbeiträge mir stets wertvoll waren.
- Meiner Familie, insbesondere meiner Frau, die auf vielfältige Art und Weise den Fortgang

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Arbeit im Rahmen des Projektes SCHL 285/9 über 3 Jahre.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Der Zirkon	3
2.1.1 Vorkommen	3
2.1.2 Kristallstruktur	3
2.1.3 Morphologie und Internstruktur	4
2.1.4 Chemische Zusammensetzung	5
2.1.5 Das U-Th-Pb-System	6
2.2 Methoden der chemischen Altersbestimmung	9
2.3 Quantitative Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik	13
3. Methodik	16
3.1 Problemstellung	16
3.2 Auswahl von radiometrisch datierten Referenzproben	17
3.3 Probenpräparation	20
3.4 Erkennung von U- und Th-reichen Zirkonen	21
3.5 Analytik	21
3.5.1 Allgemein geltende analytische Bedingungen	21
3.5.2 Beschleunigungsspannung, Strahlstrom und Zählzeiten	23
3.5.3 Methode zur Kalibrierung der Untergrundintensität	30
3.6 Datenreduktion und Fehlerabschätzungen	36
3.6.1 Bestimmung der Untergrundeichgeraden	37
3.6.2 Berechnung der U-, Th- und Pb-Konzentration sowie Abschätzung der Fehler	38
3.6.3 Berechnung der Nachweisgrenze	39
3.6.4 Prozedur zur Erkennung von analytischen Ausreißern	39
3.6.5 Statistische Auswertung und Altersbestimmung	40
3.7 U-Th-Gesamtblei-Datierungen von Zirkonen bekannten Alters	42
3.7.1 Zirkoneinkristalle aus Sri Lanka: Bestimmung empirischer Korrekturfaktoren	42
3.7.2 Zirkone aus den radiometrisch datierten Referenzproben: Calcium im Zirkon als Kriterium für diskordante Me punkte	52
3.7.3 Diskussion der Ergebnisse	59
3.8 Ausblick	61

4. Exkurs: Pb-Verlust aus Zirkon durch niedrig temperierte, wäßrige Lösungen	63
5. Anwendungsbeispiele der U-Th-Gesamtblei-Datierung von Zirkonen	76
5.1 Beispiel 1: Der Vånga-Granit, Südschweden	76
5.1.1 Einleitung und geologischer Überblick	76
5.1.2 Petrographie der Probe und Beschreibung der Zirkone	78
5.1.3 Ergebnisse	82
5.1.4 Diskussion	85
5.2 Beispiel 2: Der Hammer-Granit und ein Gneis von der Insel Bornholm, Dänemark	91
5.2.1 Einleitung und geologischer Überblick	91
5.2.2 Petrographie der Proben und Beschreibung der Zirkone	93
5.2.3 Ergebnisse	99
5.2.4 Diskussion	110
6. Zusammenfassung	113
7. Literaturverzeichnis	116

Anhang

Anhang A (Petrographische Charakterisierung der Referenzproben und die Beschreibung ihrer Zirkone)	A1
Anhang B (Fehlerrechnungen)	B1
Anhang C (EMS-Analysedaten)	C1
Anhang D (Ergebnisse der Isotopenanalysen (Zirkone SL-Z1 und SL-Z2))	D1

1. Einleitung und Zielsetzung

Eine der bedeutendsten Methoden zur Altersbestimmung von Mineralphasen ist die sogenannte U/Pb-Methode, die schon Anfang dieses Jahrhunderts auf Pechblende (Holmes 1911), später aber auch auf andere Minerale wie z.B. Zirkon angewendet wurde (z.B. Gottfried *et al.* 1956). Die U- und Pb- Konzentrationen wurden dabei chemisch bestimmt. Ein großes Problem bei der chemischen U/Pb-Methode ist, daß nicht zwischen gewöhnlichem und radiogenem Blei, das durch den Zerfall von Uran und Thorium entsteht, unterschieden und ein Pb-Verlust nicht erkannt werden kann. Mit der Entwicklung massenspektrometrischer Techniken wurde die chemische Altersbestimmung bedeutungslos, da mit ihnen die einzelnen Isotope oder deren Verhältnisse mit einer sehr hohen Präzision bestimmt werden können.

Die Möglichkeit einer präzisen, quantitativen chemischen Analyse von Spurenelementen in Mineralphasen mit Hilfe moderner Elektronenstrahl-Mikrosonden (EMS) belebte jedoch das Interesse an der chemischen U/Pb-Datierung zu Beginn der 90iger Jahre erneut (siehe hierzu Ramsden und French 1990, Merlet und Bodinier 1990, Robinson und Graham 1992). Im Gegensatz zu massenspektrometrischen Analyseverfahren ist die EMS ein Routineinstrument innerhalb der Geowissenschaften, das es erlaubt, Uran, Thorium und Blei in einzelnen Bereichen von Mineralphasen bei vergleichsweise niedrigen Kosten schnell und zerstörungsfrei zu analysieren. Das Interesse bei der chemischen Datierung konzentrierte sich im wesentlichen auf Monazit (Suzuki *et al.* 1991, Suzuki und Adachi 1991a, 1991b, Montel *et al.* 1994, Montel *et al.* 1996, Rhede *et al.* 1996, Cocherie *et al.* 1997, Finger und Helmy 1998), aber auch Uraninit (Bowles 1990), Xenotim (Suzuki und Adachi 1991a, 1991b) oder Zirkon (Suzuki und Adachi 1991a, 1991b, Geisler und Schleicher 1996, Geisler und Schleicher 1997) wurden mit Hilfe der EMS datiert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Datierung von Zirkonen, da diese im Gegensatz zu den anderen oben erwähnten Akzessorien nahezu in allen metamorphen und magmatischen Lithologien, aber auch in Sedimenten, regelmäßig vorkommen. Ein hohes primäres U-Pb-Verhältnis macht den Zirkon grundsätzlich zum idealen Mineral für eine hochpräzise Datierung mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden. Im Gegensatz zu Monazit liefern einzelne Zirkone jedoch in der Regel diskordante Isotopenverhältnisse. Die Altersdiskordanz wird hauptsächlich auf einen Verlust von Blei im Laufe der geologischen Geschichte zurückgeführt, obwohl der Mechanismus, der zum Pb-Verlust führt, immer noch nicht eindeutig geklärt ist (vgl. Gebauer und Grünenfelder 1979, Mezger und Krogstad 1997). Ein Pb-Verlust

kann jedoch auf der Basis einer einzelnen chemischen U-Th-Pb-Analyse nicht erkannt werden. Eine große Anzahl von U/Pb-Isotopendaten von Zirkonen, die mit Hilfe der Ionen-Mikrosonde bestimmt wurden, haben aber gezeigt, daß einzelne kogenetische Zirkondomänen neben konkordanten auch stark diskordante Isotopenverhältnisse besitzen (z.B. Black *et al.* 1986, Kinney *et al.* 1991, Pidgeon and Compston 1992, Nemchin and Pidgeon, 1997). Auf dem Hintergrund dieser Ergebnisse mußte daher sowohl mit konkordanten als auch mit diskordanten chemischen EMS-Altern gerechnet werden. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war daher die Suche nach strukturellen oder chemischen Kriterien, die möglicherweise objektiv auf ein gestörtes U-Th-Pb-System hinweisen.

Suzuki und Adachi (1991a, 1991b) waren die Ersten, die mit der EMS chemische Alter von Zirkonen bestimmt haben. Die von ihnen untersuchten Zirkone waren ungewöhnlich reich an Uran und Thorium (z.T. mehrere Gewichtsprozent), so daß Modellalter hinunter bis auf 200-300 Ma ermittelt werden konnten. Betrachtet man jedoch durchschnittliche Gehalte von 1330 ppm Uran und 630 ppm Thorium in Zirkonen aus granitoiden Gesteinen (Ahrens 1965) und geht von einer relativ hohen Nachweisgrenze für Blei aus, so erschien im Vorfeld dieser Arbeit eine routinemäßige chemische Datierung mit der EMS auf präkambrische Zirkone beschränkt zu sein. Aus diesem Grunde wurden für eine Vergleichsstudie nur alte Zirkone, d.h. Zirkone aus hauptsächlich proterozoischen Gesteinen ausgewählt, die schon mit anderen konventionellen radiometrischen Methoden datiert wurden (U/Pb Zirkon- und/oder Rb/Sr-Gesamtgesteinsdatierungen). Mit Hilfe dieser Referenzproben sollte eine analytische Strategie entwickelt werden, mit der eine Routinedatierung mit der EMS an Zirkonen in Dünnschliffen möglich ist. Die Methodik mußte sich dabei stark an der Diskordanzproblematik orientieren. Parallel sollte ein Computerprogramm erstellt werden, das die nötige Datenreduktion sowie die chemische Altersberechnung ermöglicht.

Die Ergebnisse der methodisch-analytischen Arbeit werden im Kap. 3 ausführlich beschrieben und sind die Voraussetzung für die Zuverlässigkeit und Interpretation der im Anschluß durchgeführten U-Th-Gesamtblei-Altersbestimmungen von Zirkonen aus dem Vånga-Granit in Blekinge, Südostschweden und aus granitoiden Gesteinen vom Grundgebirge der dänischen Insel Bornholm (Kap. 5).

2. Grundlagen

2.1 Der Zirkon

2.1.1 Vorkommen

Der Zirkon ist ein in nahezu allen magmatischen und metamorphen Lithologien weit verbreitetes Akzessorium. Er kommt vor allem in Gesteinen der Granit-, Syenit- und Alkalisyenitserie und in den entsprechenden Pegmatiten vor. In letzteren findet man ihn auch in mehreren Zentimeter großen Kristallen. In basischen Magmatiten hingegen kommt der Zirkon eher selten vor und ist hier eher in kontinentalen Tholeiiten zu finden, die an inkompatiblen Spurenelementen angereichert sind. Der Zirkon ist eine magmatische Frühausscheidung und wird daher häufig von anderen später gewachsenen Mineralen eingeschlossen.

Wie zahlreiche geochronologische Studien belegen, können Zirkone auch unter metamorphen Bedingungen neu wachsen (z.B. Söderlund 1996). Metamorphe Zirkone finden sich häufig als Mantelbildungen um ältere Zirkonkerne, können aber auch isoliert als flächenreiche Einzelkristalle mit rundlichem Habitus auftreten.

Auch unter hydrothermalen Bedingungen ist eine Zirkonbildung bereits zwischen 150 °C und 250 °C möglich (Mumpton und Roy 1961). Natürliche hydrothermale Zirkone wurden z.B. von Rubin *et al.* (1989) beschrieben.

Aufgrund seiner chemischen und mechanischen Resistenz überstehen Zirkone exogene Transportprozesse und reichern sich als Schwermineral in Seifen an bzw. kommen in diversen älteren Sedimenten vor.

2.1.2 Kristallstruktur

Der Zirkon (ZrSiO_4) kristallisiert ditetragonal-dipyramidal in der Klasse $I4_1/amd$ mit den Gitterkonstanten $a_0=6.59 \text{ \AA}$ und $c_0=5.94 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstanten natürlicher Zirkone schwanken jedoch je nach dem Grad der Metamiktisierung, d.h. nach der Stärke der strukturellen Fehlordnung durch den radioaktiven Zerfall von im Zirkongitter gelösten U- und Th-Atomen. Zirkonium ist im Zirkon in 8-er Koordination vom Sauerstoff in Form eines doppelten Disphenoid umgeben (Robinson *et al.* 1971). Diese Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten mit SiO_2 -

Tetraedern verbunden, so daß in Richtung der c-Achse [001] Ketten mit wechselnden Tetraedern und doppelten Disphenoiden entstehen. Diese sind wiederum untereinander über gemeinsame Kanten benachbarter ZrO_8 -Polyeder miteinander verbunden. Die Abstände der Sauerstoffatome vom Zirkonium-Zentralion sind unterschiedlich groß, wobei die Eckpunkte des einen Disphenoids $2.268 \pm 0.001 \text{ \AA}$ und die des anderen Disphenoids $2.131 \pm 0.001 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Die Silizium-Sauerstoffabstände in den SiO_2 -Tetraedern betragen $1.622 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

2.1.3 Morphologie und Internstruktur

Eine ganze Reihe von empirischen Arbeiten über die Morphologie von Zirkonen haben gezeigt, daß diese das petrochemische und petrophysikalische Milieu während der Kristallisation aber auch die postmagmatische Geschichte der Kristalle widerspiegelt (z.B. Poldervaart 1950, Hoppe 1962, Pupin 1980, Vavra 1990). Ohne hier näher auf diese Studien einzugehen, hat sich gezeigt, daß das Längen-Breiten-Verhältnis eines Zirkonkristalls, der Habitus, aber vor allem die Tracht von Zirkonen gute Indikatoren für das petrochemische als auch petrophysikalische Milieu einer Zirkonpopulation während der Kristallisation darstellen. Eine stark gerundete Kristallmorphologie hingegen kann als ein Hinweis auf eine metamorphe Überprägung oder einen sedimentären Transport gewertet werden.

Bedeutender für die Datierung von Zirkonen mit Hilfe von Mikrosonden, wie der EMS oder der Ionensonde, sind jedoch Informationen über die Internstruktur eines Zirkons. So kann eine metamorphe Überprägung eines magmatischen Zirkons komplexe Rekristallisationsdomänen erzeugen, wobei in der Regel auch das U-Th-Pb-Zerfallssystem zurückgesetzt wird (z.B. Vavra *et al.* 1996). Ferner finden sich in Zirkonen aus magmatischen Gesteinen häufig ererbte Kerne, die zum einen nicht aufgeschmolzene Relikte des Ausgangsgesteins der ehemaligen Schmelze aber möglicherweise auch Relikte aus assimiliertem Nebengestein darstellen. Die Datierung einzelner Domänen im Zirkon kann daher, neben dem Kristallisationsalter, auch Hinweise über die *Subsolidus*-Geschichte des Zirkons und damit des Gesteins liefern (z.B. Pidgeon 1992, Vavra 1990, Vavra *et al.* 1996). Die Datierung restitischer Kerne ermöglicht auch das Alter des Ausgangsgesteins zu bestimmen (z.B. Williams 1992, Paterson *et al.* 1992, Pidgeon und Compston 1992).

Ein chemischer Zonarbau ist häufig schon im mikroskopischen Durchlicht erkennbar, da aufgrund variabler Brechungsindizes einzelner Zonen Becke'sche Linien an den Zonengrenzen entstehen. Kern-Mantel- oder Rekristallisationsstrukturen aber auch ererbte Kerne sind hingegen vielfach nur durch die Ätzung einer polierten Kristalloberfläche mit Fluorwasserstoffsäure, durch

Rückstreuелеktronen- oder sehr gut durch Kathodolumineszenzabbildungen erkennbar. Diese Techniken haben daher gerade für die Mikrosonden-Datierung polygenetischer Zirkone eine große Bedeutung (vgl. Paterson *et al.* 1989, Vavra 1990, Hanchar und Miller 1993, Poller *et al.* 1997).

2.1.4 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung natürlicher Zirkone ist zum Teil sehr komplex. Natürliches ZrSiO_4 kommt nie rein vor. Görz (1974) konnte anhand einer ausführlichen Literaturzusammenstellung zeigen, daß neben dem mit Zirkonium geochemisch immer gekoppelten Hafnium weitere 52 Elemente sowie H_2O in zum Teil hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden. Innerhalb dieser Elemente muß zwischen den Elementen unterschieden werden, die Zr^{4+} oder Si^{4+} im Zirkongitter während der Primärkristallisation substituieren können und denen, die möglicherweise postgenetisch in den Zirkon gelangt oder aber an Mineraleinschlüsse gebunden sind, da ihre Ionengröße einen Einbau in das Zirkongitter strenggenommen nicht zuläßt. So ist nach der Goldschmidt'sche Regel eine Substitution nur möglich, wenn die Abweichung der Ionenradien kleiner $\pm 15\%$ ist, d.h. unter den häufig gefundenen Elementen erlaubt die Struktur des Zirkons prinzipiell nur den Einbau wechselnder Mengen von Hf^{4+} , Pb^{4+} , Mg^{4+} , Mn^{2+} sowie mit einem weniger günstigen Ionenradiusverhältnis noch Y^{3+} , U^{4+} , P^{5+} und die Ionen der Seltenen Erden Elemente (SEE). Von den letzteren sind die Ionenradien der schweren SEE aufgrund der Lanthanidenkontraktion eher vergleichbar mit dem Ionenradius von Zr^{4+} (0.84 Å) als die der leichteren SEE.

Einer gekoppelten Substitution von Zr^{4+} und Si^{4+} durch Y^{3+} und P^{5+} wird eine besondere Bedeutung beigemessen. Diese Elemente bilden vermutlich im Zirkon einerseits eine isotype Verbindungen mit YPO_4 (Xenotim) (Romans *et al.* 1975), können andererseits aber auch als Xenotim-Einschlüsse selbst im Zirkon vorliegen (Görz 1974).

Uran wird als U^{4+} in die Zirkonstruktur eingebaut (Fielding 1970) und überwiegt in natürlichen Zirkonen gegenüber Th^{4+} , dessen Ionengröße in 8er Koordination von 1.06 Å der Goldschmidt'schen Regel nicht genügt. Diese Beobachtung wird durch Untersuchungen der ternären Systeme $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-UO}_2$ und $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-ThO}_2$ unter hydrothermalen und trockenen Bedingungen belegt, aus denen sich unterschiedliche Grenzlöslichkeiten für USiO_4 und ThSiO_4 von 5 bzw. 1 mol % oberhalb von 1350 °C ergaben (Mumpton und Roy 1961).

Neben Th^{4+} genügen auch andere in Zirkonen häufig nachgewiesene Ionen der Goldschmidt'schen Regel nicht, wie z.B. Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} sowie auch Pb^{2+} . EPR-Unter-

suchungen an kimberlitischen Zirkonen ergaben jedoch Hinweise dafür, daß zumindest Fe^{3+} sowohl an Stelle von Silizium als auch von Zirkonium in die Struktur eingebaut werden kann (Vinokurov *et al.* 1972). Pb^{2+} besitzt im Gegensatz zu Pb^{4+} einen etwa 50 Prozent größeren Ionenradius als Zr^{4+} und es ist daher kaum mehr anzunehmen, daß das Pb^{2+} -Ion das Zr^{4+} -Ion substituieren kann. Dies wird auch dadurch belegt, daß bei der Zirkonsynthese nur wenig Blei im Zirkon gelöst werden kann (siehe Mezger und Krogstad 1997) bzw. natürliche Zirkone nur wenige ppm gewöhnliches, d.h. nicht radiogenes Blei enthalten. Blei wird jedoch durch den radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium im Laufe der geologischen Geschichte im Zirkon angereichert. Es besitzt aufgrund seiner schlechten Löslichkeit im Zirkon eine gute Mobilität (vgl. Kap. 2.1.5) und wird nicht selten an Korngrenzen und Mikrorissen in strahlengeschädigten Bereichen als PbS ausgeschieden (Sommerauer 1976). Es kann daher vermutet werden, daß der zweiwertige Ladungszustand der wahrscheinlichere ist.

Auf die Bedeutung der Fremdelementionen Al^{3+} und insbesondere Ca^{2+} wird hier nicht näher eingegangen. Im Kap. 4 werden derzeitige Erklärungsmodelle für den Einbau dieser Elemente in die Zirkonstruktur auf der Basis der während dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse neu diskutiert.

2.1.5 Das U-Th-Pb-System

Akzessorische Zirkone haben aufgrund ihres verbreiteten Vorkommens in verschiedenen Lithologien sowie hoher primärer U-Pb-Verhältnisse eine große Bedeutung in der Geochronologie erlangt. Vinogradov *et al.* (1952) sowie Tilton und Aldrich (1955) führten die ersten isotopischen Altersbestimmungen an Zirkonen durch, die auf den Zerfall von Uran zu radiogenem Blei beruhen.

Natürliches Uran besteht aus den zwei Isotopen ^{235}U und ^{238}U ; natürliches Thorium hingegen nur aus nur einem radioaktiven Isotop ^{232}Th . Diese radioaktiven Mutterisotope zerfallen über eine Reihe kurzlebiger Zwischenprodukte nach folgendem Schema zu den drei Pb-Isotopen ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb , die im Zirkon akkumulieren:



Die Anzahl der jeweiligen Pb-Isotope, die innerhalb der Zeit t akkumulieren, stehen mit den heute meßbaren Konzentrationen von ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U in folgender Beziehung:

$${}^{208}\text{Pb} = {}^{232}\text{Th} \left[\exp(\lambda_{232} t) - 1 \right] \quad (2.2a)$$

$${}^{207}\text{Pb} = {}^{235}\text{U} \left[\exp(\lambda_{235} t) - 1 \right] \quad (2.2b)$$

$${}^{206}\text{Pb} = {}^{238}\text{U} \left[\exp(\lambda_{238} t) - 1 \right] \quad (2.2c)$$

wobei λ_{232} , λ_{235} und λ_{238} für die Zerfallskonstante des jeweiligen Isotops steht (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Von der I.U.G.S. (*Subcommission on Geochronology*) empfohlene Zerfallskonstanten (Steiger und Jäger 1977).

Isotop	Zerfallskonstante [a^{-1}]
${}^{238}\text{U}$	$1.55125 \cdot 10^{-10}$
${}^{235}\text{U}$	$9.84850 \cdot 10^{-10}$
${}^{232}\text{Th}$	$0.49475 \cdot 10^{-10}$

In dem von Wetherill (1956) begründeten Concordia-Diagramm ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ gegen ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ stellt die sogenannte Concordia die Entwicklungskurve des radiogenen Bleis in einem ungestörten U-Pb-System dar, die sich aus Gl. 2.2b und Gl. 2.2c ergibt (Abb. 2.1). Isotopenanalysen von Zirkonfraktionen aber auch Einkristallen liefern gewöhnlich diskordante Alterswerte, d.h. die ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ - und ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ -Werte ergeben ein unterschiedliches Alter und liegen im Concordia-Diagramm daher nicht auf der Concordia (Abb. 2.1). Wie einfache mathematische Betrachtungen zeigen, liegen jedoch die isotopischen U-Pb-Verhältnisse mehrerer Zirkonproben, die gleiches Primäralter t_0 besitzen und zur Zeit t_1 eine Öffnung des U-Pb-Systems erlitten haben, im Concordia-Diagramm auf einer Geraden (die sogenannte Diskordia), die die Concordia in den t_0 und t_1 entsprechenden Punkten schneidet. Es läßt sich daher in der Regel durch die Bestimmung der Isotopenverhältnisse mehrerer Zirkone oder Zirkonfraktionen ein Primäralter aus dem Schnittpunkt der linearen Anordnung mit der Concordia bestimmen (siehe hierzu Wendt 1986).

Zur Erklärung der Altersdiskordanz wurden im Laufe der Zeit verschiedene Modelle vorgeschlagen (vgl. Gebauer und Grünenfelder 1979). So wird sie durch einen episodischen oder kontinuierlichen Pb-Verlust nach der Kristallisation oder aber auch durch einen Mischungseffekt

von verschiedenen konkordanten Zirkonen oder Zirkonbereichen unterschiedlichen Alters erklärt. Das klassische Model des episodischen Pb-Verlustes (Abb. 2.1) deutet die Altersdiskordanz als Resultat eines kurzzeitig wirkenden thermischen Ereignisses (Metamorphose), das eine sekundäre U-Pb-Fraktionierung auslöst und dessen Alter durch das untere Schnittpunktalter der Diskordia markiert wird (Wetherill 1956, 1963). Die hieraus resultierende Diskordia ist grundsätzlich nicht von einer Discordia, die durch eine Mischung zweier konkordanter Endglieder entstehen würde, zu unterscheiden (Grünenfelder *et al.* 1964, Steiger und Wasserburg 1969). Tilton (1960) interpretierte die Altersdiskordanz als das Ergebnis eines Pb-Verlustes verursacht durch eine kontinuierliche Diffusion von radiogenem Blei während der gesamten Lebenszeit eines uranführenden Minerals (kontinuierlicher Pb-Verlust, Abb. 2.1). Eine signifikante Volumendiffusion von Blei findet nach Bleidiffusions-Experimenten von Shestakov (1972) und Sommerauer (1976) jedoch in nicht-metamikten Zirkonen (d.h. in Zirkonen, die noch keinen signifikanten Strahlenschaden durch die α -Teilchenstrahlung aus dem Zerfall von Uran und Thorium erfahren haben) erst oberhalb von 600°C statt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß dieser Mechanismus allein nicht die Ursache für diskordante U/Pb-Alter sein kann.

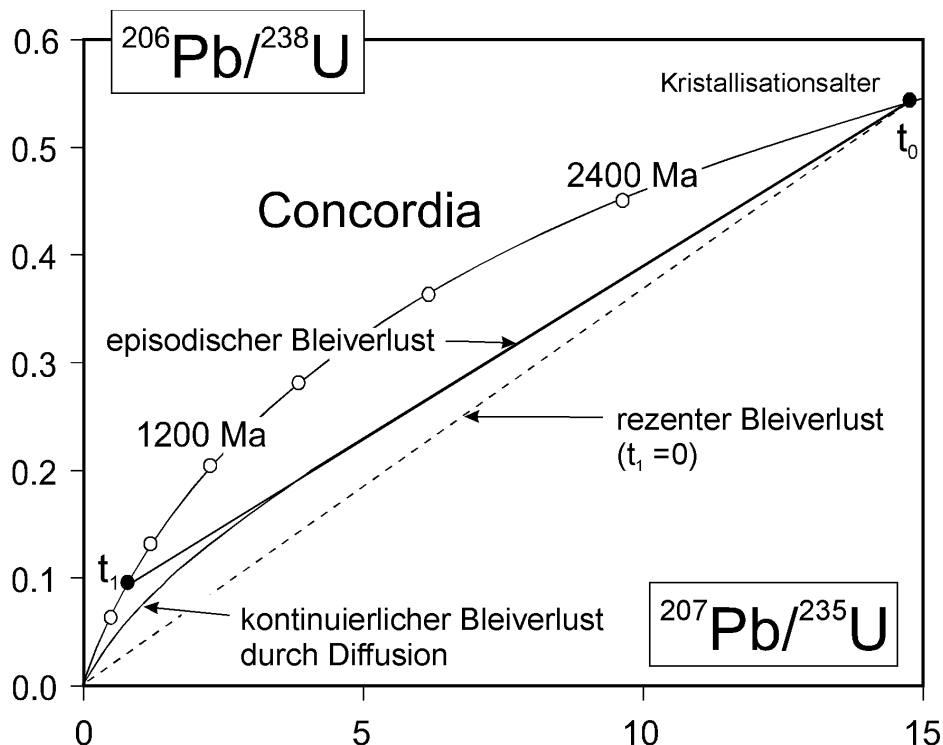


Abb. 2.1 Verschiedene Pb-Verlustmodelle im Concordia-Diagramm (vgl. Gebauer und Grünenfelder 1979).

Goldich und Mudrey (1972) haben vermutet, daß durch eine Druckentlastung aufgrund tektonischer Hebung und Erosion radiogenes Blei zusammen mit im Zirkongitter gelöstem Wasser aus metamikten Zirkonen entweichen kann, während Gebauer und Grünenfelder (1976) diskordante U-Pb-Alter schwach metamorph überprägter Zirkone durch ein *Low-Temperature Annealing* Model erklären, wonach Zirkone schon bei niedrigen Temperaturen rekristallisieren und dabei Blei verlieren können. Krogh und Davis (1973, 1975) konnten zeigen, daß im Gegensatz zu alterierten und hydratisierten Zirkondomänen, die leicht in Flußsäure löslich waren, nicht-alterierte Zirkondomänen nahezu konkordante Modellalter ergaben. Die Untersuchungen von Krogh und Davis unterstützen die frühe Vermutung von Stern *et al.* (1966), wonach auch niedrig temperierte, meteorische Wässer einen Pb-Verlust in strahlengeschädigten Zirkonen verursachen können. Letztere Prozesse sind vermutlich für den sogenannten rezenten Pb-Verlust verantwortlich, der auch bei nicht metamorph überprägten Zirkonen auftreten kann und sich in einer Diskordia äußert, die in Richtung auf den Ursprung von $T = 0$ weist (Black 1987).

2.2 Methoden der chemischen Altersbestimmung

Zirkone - aber auch Monazite und Xenotime - enthalten sowohl Uran als auch Thorium in gewöhnlich signifikanten Mengen, so daß der Beitrag von beiden Elementen zur Gesamtblei-Produktion bei der chemischen Altersbestimmung berücksichtigt werden muß. Obwohl der Zirkon während des Wachstums Uran und Blei stark fraktioniert, enthält er in der Regel geringe Mengen an initialem, gewöhnlichem Blei, $Pb^{initial}$. Für den Gesamtbleigehalt, Pb^{total} , zur Zeit t ergibt sich aus den Gl. 2.2a bis Gl. 2.2c folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}
 Pb^{total} = & Pb^{initial} + {}^{232}Th \left[\exp(\lambda_{232} t) - 1 \right] \\
 & + {}^{238}U \left[\exp(\lambda_{238} t) - 1 \right] + {}^{235}U \left[\exp(\lambda_{235} t) - 1 \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Vernachlässigt man in erster Näherung jedoch das gewöhnliche Blei, nimmt das heutige Verhältnis von ${}^{238}U$ zu ${}^{235}U$ von 137.88 (Steiger und Jäger 1977) und betrachtet die Konzentrationen von Uran, Thorium und Blei als Gewichtsprozent der Oxide, so kann Gl. 2.3 zu folgender transzendenten Zerfallsgleichung umgeschrieben werden (Suzuki *et al.* 1991) :

$$\frac{PbO}{W_{Pb}} = \frac{ThO_2}{W_{Th}} \left[\exp(\lambda_{232} t_s) - 1 \right] + \frac{UO_2}{W_U} \left[\frac{\exp(\lambda_{235} t_s) + 138 \exp(\lambda_{238} t_s)}{139} - 1 \right]
 \tag{2.4}$$

2. Grundlagen

Hier stehen W_{Pb} , W_{Th} und W_{U} für die Molekulargewichte der Oxide PbO, ThO₂ und UO₂, t_s für das scheinbare Alter und λ_{232} , λ_{235} sowie λ_{238} für die Zerfallskonstanten aus Tab. 2.1. Das scheinbare Alter kann aus Gl. 2.4 mit Hilfe des Newton'schen Iterationsverfahren berechnet werden. Man erhält mit der Näherung $\exp(x) = x + 1$ zu Beginn einen guten Startwert, so daß t_s schnell konvergiert.

Auf der Basis dieser Beziehung beruhen mehrere Methoden zur chemischen Altersberechnung (Suzuki *et al.* 1991, Montel *et al.* 1994, Montel *et al.* 1996, Rhede *et al.* 1996). Suzuki *et al.* (1991) erweitern die Berechnung bei ihrer **Chemical U-Th-total Pb Isochrone Method (CHIME)** um eine iterative Prozedur, um den systematischen Fehler, der durch einen unbekanntem Anteil an initialem Blei entstehen kann, zu reduzieren. Bei dieser Methode wird aus Gl. 2.4 ebenfalls zunächst das scheinbare Alter ermittelt, aus dem dann durch folgende Beziehung für jeden Meßpunkt der Th- und U-Beitrag zur Gesamtbleiproduktion addiert und ein fiktives UO₂* berechnet wird:

$$\text{UO}_2^* = \text{UO}_2 + \frac{139 \text{ThO}_2 W_{\text{U}} [\exp(\lambda_{232} t_s) - 1]}{W_{\text{Th}} [\exp(\lambda_{235} t_s) + 138 \exp(\lambda_{238} t_s) - 139]} \quad (2.5)$$

Enthalten nun einzelne Bereiche individueller Zirkone einer kogenetischen Population den gleichen Anteil an initialem Blei, variable U- und Th-Gehalte und repräsentieren ein geschlossenes System, so sollten alle Analysedaten auf einer Geraden (Isochrone) mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt b liegen:

$$\text{PbO} = m \text{UO}_2^* + b \quad (2.6)$$

Das Kristallisationsalter t_0 ist proportional zur Steigung, m , und kann nach folgender Gleichung

$$m = \frac{W_{\text{Pb}}}{W_{\text{U}}} \left[\frac{\exp(\lambda_{235} t_0) + 138 \exp(\lambda_{238} t_0)}{139} - 1 \right] \quad (2.7)$$

berechnet werden kann. Die Geradenparameter werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Einbeziehung der Standardfehler der Meßdaten ermittelt (York 1969). Das zuerst berechnete t_0 kann durch Iteration verfeinert werden, indem man die scheinbaren Alter t_s in Gl. 2.5 durch t_0 ersetzt. Diese Prozedur wird dann solange fortgeführt bis eine gewünschte Genauig-

keit erreicht ist. Für den Achsenabschnitt wird angenommen, daß er den mittleren Anteil an gewöhnlichem Blei aller Meßpunkte repräsentiert.

Rhede *et al.* (1996) beschreiben eine weitere chemische Methode zur unabhängigen Berechnung von U/Pb- und Th/Pb-Altern aus EMS-Analysen von Monaziten. Betrachtet man die UO_2 -, ThO_2 - und PbO -Konzentrationen individueller Meßpunkte als Punkt im 3-dimensionalen Raum, so kann Gl. 2.4 als Ebenengleichung geschrieben werden:

$$\text{PbO} = a\text{ThO}_2 + b + c\text{UO}_2 \quad (2.8)$$

mit den Parametern

$$a = 0.848485 \left[\exp(\lambda_{232} t_{\text{Th/Pb}}) - 1 \right] \quad (2.9a)$$

$$c = 0.816367 \left[\exp(\lambda_{238} t_{\text{U/Pb}}) - 1 \right] + 0.0059475 \left[\exp(\lambda_{235} t_{\text{U/Pb}}) - 1 \right] \quad (2.9b)$$

Die Berechnung der Ebenenparameter erfolgt ebenfalls mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Einbeziehung der Meßfehler. Aus den Parametern kann dann aus Gl. 2.9a und 2.9b unabhängig voneinander ein Th/Pb- und U/Pb-Alter berechnet werden. Der Parameter b repräsentiert auch hier den mittleren Anteil an gewöhnlichem Blei aller Meßpunkte. Diese Methode hat den Vorteil, daß eine U/Pb- oder Th/Pb-Altersdiskordanz erkannt werden kann; sie ergibt jedoch nur dann U/Pb- und Th/Pb-Modellalter vergleichbarer Präzision, wenn die U- und Th-Gehalte unkorreliert sind (vgl. Kap. 3.7).

Montel *et al.* (1994, 1996) haben chemische Alter von Monaziten bestimmt, indem sie zunächst die scheinbaren Alter aus der Gl. 2.4 für mehrere individuelle Punktanalysen und daraus ein mittleres Alter berechnet haben. In Fällen, wo statistisch signifikant verschiedene scheinbare Alter ermittelt wurden, wurden diese durch eine statistische Prozedur in unterschiedliche chronologische Gruppen separiert. Diese Methode setzt jedoch voraus, daß der Anteil an initialem Blei tatsächlich vernachlässigbar klein ist.

Ionensonden-Isotopendaten haben gezeigt, daß auch Altersdaten von Zirkonen nicht immer durch eine einfache unimodale oder mehrere signifikant voneinander abgegrenzte diskrete Verteilungen beschrieben werden können und auch strukturelle oder chemische Kriterien nicht immer vorhanden sind, um die einzelnen Analysen in Gruppen zu separieren (z.B. Sambridge und Compston 1994). In diesem Fall sind statistische Methoden notwendig, um die einzelnen Alterskomponenten aus einer Verteilung zu bestimmen (Sambridge und Compston 1994, Montel *et al.*

1996). Sambridge und Compston (1994) haben eine *maximum-likelihood*-Methode entwickelt, die die Bestimmung der Parameter der einzelnen sich überlagernden Altersverteilungen ermöglicht, die statistisch am wahrscheinlichsten sind. Vergleichsrechnungen haben gezeigt, daß diese Methode ähnliche Ergebnisse liefert, wie die Prozedur von Montel *et al.* (1996) auf die hier aber nicht näher eingegangen wird. Hier soll jedoch eine kurze Einführung in die *maximum-likelihood*-Methode gegeben werden, da sie auf Altersdaten von Zirkonen aus einem Gneis von Bornholm angewendet wurde (Kap. 5.2) und diese Methode auch potentiell eine große Bedeutung für die statistischen Auswertung chemischer U-Th-Pb-Alter besitzt. Die vollständige mathematische Herleitung wird ausführlich bei Sambridge und Compston (1994) wiedergegeben.

Betrachtet man eine Verteilung von n scheinbaren Altern, t_i , aus Gl. 2.4 mit den Standardfehlern σ_i ($i = 1, \dots, n$) und möchte die Anzahl der wahren Alterskomponenten, n_k , und deren Alter, T_j ($j = 1, \dots, n_k$), sowie die Anzahl der Messungen bestimmen, die zu jeder Alterskomponente, p_j , gehören, so kann das Problem gelöst werden, indem man folgende Gleichung unter der Voraussetzung, daß $\sum_{j=1}^{n_k} p_j = 1$ ist, maximiert:

$$\ln L = \sum_{i=1}^n \ln \left(\sum_{j=1}^{n_k} p_j f_{ij} \right) \quad (2.10)$$

Unter Verwendung der Methode der Lagrange Multiplikatoren erhält man ein Paar von nicht-linearen Gleichungen, die es zu lösen gilt:

$$p_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{p_j f_{ij}}{S_i} \quad (2.11a)$$

und

$$\sum_{i=1}^n \frac{p_j f_{ij}'}{S_i} = 0 \quad (2.11b)$$

wobei $S_i = \sum_{k=1}^{n_k} p_k f_{ik}$ und $f_{ij}' = (\partial f_{ij}) / (\partial t_j)$ ist. Im Falle gaußverteilter Fehler ist

$$f_{ij} = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \left[t_i - T_j \right]^2 / 2\sigma^2 \right) \quad (2.12)$$

und

$$T_j = \frac{\sum_{i=1}^n p_j t_i f_{ij} / \sigma_i^2 S_i}{\sum_{i=1}^n p_j f_{ij} / \sigma_i^2 S_i} \quad (2.13)$$

Das Alter T_j sowie der Anteil p_j können nun iterativ für jedes j ($j = 1, \dots, n_k$) bestimmt werden. Hierfür wird eine Anfangslösung für p_j und T_j gewählt und in Gl. 2.11a, 2.11b und 2.13 eingesetzt, um einen verbesserten Wert für p_j und T_j zu erhalten. Diese Prozedur wird bis zu einer vorher bestimmten Anzahl von Iterationen fortgesetzt oder aber solange wiederholt, bis die Änderung von T_j kleiner ist als ein gewünschter Grenzwert.

2.3 Quantitative Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik

Bei der EMS-Analytik wird eine Probe mit fokussierten Elektronen beschossen, die in der Probe sogenannte charakteristische Röntgenfluoreszenz-Strahlung (charakteristische Strahlung) erzeugen. Damit die charakteristische Strahlung eines Elementes erzeugt werden kann, muß die Energie der einfallenden Elektronen größer sein als die kritische Anregungsenergie der jeweiligen charakteristischen Strahlung. Die einzelnen Fluoreszenzbeiträge der in der Probe vorhandenen Elemente werden bei der wellenlängen-dispersiven Analytik mit Hilfe von sogenannten Analysatorkristallen über die Bragg-Beziehung in ihre einzelnen Energien zerlegt und die Intensitäten gewöhnlich durch einen Gasdurchflußzähler registriert.

Die in die Probe eindringenden Elektronen erzeugen neben der charakteristischen Strahlung jedoch noch die sogenannte Bremsstrahlung (kontinuierliche Strahlung), die durch das Abbremsen der Elektronen im Coulomb-Feld der Matrixatome entsteht und den Hauptbeitrag zur Untergrundintensität liefert. Die Untergrundstrahlung variiert als Funktion der Wellenlänge und wird gewöhnlich beiderseits der charakteristischen Linien bei Wellenlängen gemessenen, die frei von anderen charakteristischen Linien sind. Zwischen beiden Meßpunkten wird linear oder bei niedrigen Bragg-Winkeln häufig auch über Kurvenfunktionen auf die Peakposition extrapoliert. Die Nettointensität der emittierten charakteristischen Strahlung ergibt sich folglich aus der Differenz von Peak- und Untergrundintensität.

Die Nettointensität, I_A , einer charakteristischen Linie eines Elementes, A , ist in erster Näherung proportional zur Konzentration von A in der Probe. Vergleicht man die Nettointensität dieser Linie mit der Nettointensität von einem Standard, I_A (Std), bekannter Konzentration von A , C_A (Std), so kann zunächst eine scheinbare Konzentration in der Probe, C_A^S (Pr), aus

$$C_A^s(\text{Pr}) = \frac{C_A(\text{Std}) I_A(\text{Pr})}{I_A(\text{Std})} \quad (2.14)$$

berechnet werden.

Die Höhe der Intensität einer charakteristischen Strahlung hängt jedoch neben der Konzentration des betrachteten Elementes in der Probe noch von der Energie der einfallenden Elektronen, von der Höhe des Strahlstroms, von der Elektronenkonfiguration der angeregten Atome, aber auch von anderen in der Probe vorhandenen Elementen ab. Betrachtet man $I_A(\text{Pr})$ und $I_A(\text{Std})$ bei gleichen analytischen Parametern, so verursachen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Probe und Standard, die sogenannten Matrixeffekte, gewöhnlich eine Abweichung von der Proportionalität in Gl. 2.14. Folgende Phänomene sind für diese Abweichung verantwortlich: (1) Absorption der angeregten charakteristischen Strahlung in der Probe, (2) Erhöhung der charakteristischen Strahlung durch energiereichere Fluoreszenzstrahlung anderer Elemente sowie durch die Bremsstrahlung, (3) Verlust von charakteristischer Strahlung aufgrund von Elektronen, die von der Probe zurück gestreut werden, (4) Variation in der Effektivität der Erzeugung charakteristischer Strahlung, die durch die Interaktion von einfallenden Elektronen mit den Atomen in der Probe erzeugt wird (*stopping power*).

Diese Matrixeffekte müssen bei der Quantifizierung berücksichtigt werden. Die scheinbare Konzentration steht daher mit der „wahren“ Konzentration in der Probe, $C_A(\text{Pr})$, in folgender Beziehung:

$$C_A^s(\text{Pr}) = \frac{f_a(\text{Std}) f_b(\text{Std}) f_f(\text{Std}) f_s(\text{Std})}{f_a(\text{Pr}) f_b(\text{Pr}) f_f(\text{Pr}) f_s(\text{Pr})} C_A(\text{Pr}) \quad (2.15)$$

wobei f_a , f_b , f_f und f_s den Faktor für die Absorptions-, für die Rückstreuielektronen-, für die Fluoreszenz- bzw. *stopping power*-Korrektur von Standard, Std, und Probe, Pr, repräsentieren. Die Korrekturfaktoren f_b und f_s werden in der Literatur häufig auch unter dem Begriff „Atomnummerkorrektur“ zusammengefaßt.

Aus dieser Notwendigkeit heraus wurden seit Beginn der EMS-Analytik verschiedene semiempirische Modelle für die mathematische Beschreibung der einzelnen Korrekturen publiziert, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann (z.B. Reed 1975, Pouchou und Pichoir 1984). Eine Diskussion über die Genauigkeit der derzeit etablierten Korrekturmodelle wird bei Riveros *et al.* (1992) gegeben.

Die Präzision der Registrierung röntgenspektrometrischer Signale wird bei der EMS-Analytik im wesentlichen durch die zeitabhängige Natur der Emission von Photonen bestimmt, die einer Poisson-Verteilung folgt. Bei der Poisson-Verteilung stimmen Varianz und Erwartungswert überein, d.h. der Fehler einer Zählrate entspricht der Wurzel aus der Zählrate. Für die Schätzung der Varianz von $C_A(\text{Pr})$, $\text{var}(C_A(\text{Pr}))$, müssen alle einzelnen Intensitätsmessungen berücksichtigt werden, d.h. die Varianz setzt sich aus der Summe der Varianzen von Peak- und Untergrundintensität, I_P bzw. I_B , zusammen, die sich aus den Messungen von Probe und Standard ergeben:

$$\sigma^2(C_A(\text{Pr})) = C_A^2(\text{Pr}) \left[\left(\frac{I_P/T_P + I_B/T_B}{(I_P - I_B)^2} \right)_{\text{Pr}} + \left(\frac{I_P/T_P + I_B/T_B}{(I_P - I_B)^2} \right)_{\text{Std}} \right] \quad (2.16)$$

Hierbei stehen T_P und T_B für die jeweiligen Peak- bzw. Untergrund-Zählzeiten. Aus der Gl. 2.16 folgt, daß für eine Verringerung der Standardabweichung von C_A um den Faktor 2, alle Zählzeiten um den Faktor 4 erhöht werden müssen.

Die Genauigkeit der Analyse wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, die gerade bei der Analyse von Spurenelementen sorgfältig beachtet werden müssen. So können systematische Fehler auf folgende Weise entstehen (vgl. auch Ziebold 1967):

- Schlechte Politur der Probenoberfläche.
- Zerstörung der Probe durch die eindringenden Elektronen.
- Diffusion von Elementen in der Probe durch eine Temperaturerhöhung aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie.
- Falsche Position der Probe im Strahlengang, d.h. die Oberfläche der Probe liegt nicht im Fokus des Elektronenstrahls.
- Fehler bei der Bestimmung des Untergrundes.
- Spektrometerdrift während der Messung.
- Systematische Fehler der Korrekturen, die durch eine ungenaue mathematische Beschreibung der physikalischen Vorgänge, durch falsche physikalische Parameter (z.B. Massenschwächungskoeffizienten, Rückstreuelektronen-Korrekturfaktoren) oder durch eine falsche Bestimmung der Probenzusammensetzung entstehen können.
- Verwendung inhomogener Standards oder systematische Abweichung zwischen deren bestimmter und ‚wahrer‘ chemischer Zusammensetzung.

3. Methodik

3.1 Problemstellung

Die Genauigkeit analytischer Methoden wird gewöhnlich anhand von homogenem Standardmaterial getestet, dessen chemische Zusammensetzung mit verschiedenen Analyseverfahren quantifiziert wurde. Da zu Beginn dieser Arbeit jedoch keine homogenen Zirkone mit gut definierten und ausreichend hohen U-, Th- und Pb-Konzentrationen zur Verfügung standen, sollten zunächst Zirkone aus konventionell datierten Gesteinen (U/Pb-Zirkonalter und/oder Rb/Sr-Gesamtgesteinsalter) als eine Art „Altersstandards“ zur Entwicklung der analytischen Methodik eingesetzt werden. Diese Vorgehensweise erlaubt zwar keine Aussagen über die Genauigkeit der mit der EMS bestimmten U-, Th- und Pb-Konzentrationen, der Vergleich der ermittelten chemischen Alter mit konventionellen Isotopenaltern kann jedoch grundsätzlich als Kontrolle der PbO- UO_2^* -Verhältnisse dienen. Eine Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die analysierten Zirkone als ein geschlossenes System betrachtet werden können, d.h. konkordante U-Th-Pb-Verhältnisse besitzen. Ein im Laufe der geologischen Geschichte gestörtes U-Th-Pb-System kann auf der Basis einer einzelnen U-, Th- und Pb-Analyse in der Regel nicht erkannt werden. Gewöhnlich werden aber mehrere Punktanalysen durchgeführt, so daß zumindest bei der in Kap. 2.2 beschriebene Methode von Suzuki *et al.* (1991a, 1991b) die Meßpunktanordnung Hinweise auf eine Störung des U-Th-Pb-Systems liefern kann. Im Falle mehrerer konkordanter Wachstumsgenerationen innerhalb einzelner Zirkone, was im Falle von Mehrkorn- aber auch Einzelkristall-Analysen auf jeden Fall diskordante $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - und $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ -Mischungswerte ergibt, müßten sich mehrere Isochronen ergeben, die sich im besten Falle signifikant voneinander unterscheiden lassen (z.B. Suzuki *et al.* 1991a).

Ein partieller Pb-Verlust ist jedoch nur dann erkennbar, wenn zum einen eine Reihe von Meßpunkten eine Isochrone bilden, und die vorhandenen diskordanten Meßpunkte sich von dieser signifikant abheben. Wie eine Reihe von Ionensonden-Messungen gezeigt haben, mußte aber in vielen Fällen eher mit einer variablen Altersdiskordanz gerechnet werden (z.B. Black *et al.* 1986, Kinny *et al.* 1991, Pidgeon und Compston 1992, Nemchin und Pidgeon 1997), die häufig auch mit den U-Gehalten korreliert ist (vgl. Silver 1963, 1991). Das Resultat wäre in solchen Fällen eine Punktvolke im Diagramm PbO gegen UO_2^* , woraus im besten Falle nur ein Minimalalter geschätzt werden könnte. Auch im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit der chemischen Datierung sollte daher ein wesentliches Augenmerk auf chemische Merkmale gelegt werden, die möglicherweise eine Störung des U-Th-Pb-Systems anzeigen. Chemische Verände-

rungen sind z.B. beim Prozeß der Metamiktisierung und Alteration zu erwarten (vgl. Kap. 2.1.4 und 2.1.5), aber auch eine Rekristallisation ist möglicherweise mit einer Änderung der Zirkonchemie verbunden (Pidgeon 1992). Die Auswahl der Referenzproben, aber auch die analytische Methodik, mußte sich folglich stark an der Diskordanzproblematik orientieren.

Auch aus diesem Grunde erschien es im Vorfeld der Arbeit notwendig zu sein, die analytische Methodik zusätzlich noch direkt anhand homogener Zirkone zu kontrollieren, deren U-, Th- und Pb-Gehalte mit anderen, etablierten und präziseren Methoden bestimmt wurden. Die Herstellung von synthetischen Zirkonen mit definierten und ausreichend hohen Pb-Konzentrationen ist nicht möglich, da die Löslichkeit von Pb im Zirkongitter sehr klein ist (vgl. Kap. 2.1.4). Da aus der Literatur bekannt war, daß homogene, alluviale Edelstein-Zirkone aus Sri Lanka als Standards für die Ionensonde benutzt werden (z.B. Pidgeon *et al.* 1994), sollten eine Reihe von Sri Lanka Zirkonen zunächst mit der EMS untersucht werden, um geeignete, chemisch homogene Zirkone ausfindig zu machen. Diese sollten massenspektrometrisch mit Hilfe der Isotopenverdünnungs-Analyse (ID: *isotope dilution*) am Max-Planck Institut in Mainz analysiert werden und dann zur Kontrolle der Genauigkeit der Messungen und bei eventuellen systematischen Abweichungen zur Bestimmung empirischer Korrekturfaktoren oder direkt als Standards dienen.

Die Analyse von Spurenelementen mit der EMS erfordert eine sorgfältige Bestimmung der analytischen Parameter. Dies gestaltet sich als eine Gradwanderung zwischen dem Wunsch nach einer möglichst hohen Präzision (bzw. einer niedrigen Nachweisgrenze), was durch die Wahl einer hohen Primärenergie des Elektronenstrahls und/oder durch lange Zählzeiten erreicht werden kann, und dem Risiko einer schlechteren Zuverlässigkeit der Analyse durch möglicherweise daraus entstehenden systematischen Fehlern (z.B. durch eine Zerstörung der Probe durch den Elektronenstrahl oder durch eine Erhöhung elektronischer Instabilitäten). In Kap. 2.3 wurden eine Reihe von weiteren systematischen Fehlerquellen aufgelistet, die bei der chemischen Analyse mit der EMS die Genauigkeit beeinflussen und denen daher bei der U-, Th- und Pb-Analyse eine besondere Bedeutung beigemessen werden mußte.

3.2 Auswahl von radiometrisch datierten Referenzproben

Während einer Exkursion zur Probennahme im Oktober 1995 nach Südnorwegen und Schweden wurden eine Reihe von Proben konventionell datierter Gesteine zusammengetragen, von denen ein Teil für die Vergleichsmessungen ausgewählt wurden (Tab. 3.1). Eine detaillierte petrographische Charakterisierung der ausgewählten Gesteinsproben sowie eine Beschreibung ihrer Zirkone findet sich im Anhang A.

Tab. 3.1 Konventionelle radiometrische Alter der in dieser Arbeit verwendeten Referenzproben.

Probe	Herkunft [‡]	Lithologie	Rb/Sr-Alter [Ma]	U/Pb-Alter [Ma]	Referenz
S1	Schweden	Granit	1770 [*]	1777 ^{+ 19} _{- 11}	Welin & Kähr (1980)
S2	Schweden	Granit	-	1783 ± 10	Jarl & Johansson (1988)
S4	Schweden	Granit	-	1807 ± 5	Stephens <i>et al.</i> (1993)
S6	Schweden	Qz-Monzonit	-	1699 ± 7	Stephens <i>et al.</i> (1993)
S8	Schweden	Granit	-	1769 ± 9	Jarl & Johansson (1988)
K169	Schweden	Rhyolith	-	1800 ± 8	Mansfeld (1996)
A764	Finnland	Granit	-	1576 ± 9	Suominen (1991)
N7	Norwegen	Granit	941 ± 62 [§]	-	Priem <i>et al.</i> (1973)
N12	Norwegen	Granit	888 ± 47 [§]	-	Brueckner (1972)
SL-Z1	Sri Lanka	alluvial	-	538 ± 7	diese Arbeit
SL-Z2	Sri Lanka	alluvial	-	567 ± 1	diese Arbeit
H1712	Ägypten	Granit	570	-655 [†]	El-Gaby <i>et al.</i> (1987)

* Rb/Sr-Referenzisochrone

§ Rb/Sr-Alter wurden mit ⁸⁷Rb-Zerfallskonstante von Steiger und Jäger (1976) neu berechnet.
Spannweite konventioneller radiometrischer Alter der jüngeren Granite (*pink granites*) der östlichen Wüste in Ägypten

‡ Die genauen Lokalitäten sind im Anhang A mit aufgeführt.

Die Auswahl konzentrierte sich hauptsächlich auf proterozoische Gesteine, da die von Ahrens (1965) bestimmten durchschnittlichen U- und Th-Gehalte von 1330 ppm Uran und 630 ppm Thorium in granitoiden Gesteinen vermuten ließen, daß eine routinemäßige chemische Datierung auf präkambrische Zirkone beschränkt bleiben würde. Aus der Tatsache, daß die Zirkone dieser Proben als Standards dienen sollten, ergaben sich einige Anforderungen an die Proben selbst. Es wurden zunächst nur Proben ausgewählt, bei denen sich (i) die Isotopendaten einfach interpretieren ließen, (ii) die U- und Pb-Gehalte der konventionellen Mehrkornanalysen oberhalb der vermuteten Nachweisgrenzen der EMS (ca. 100-200 ppm) lagen und/oder (iii) deren Petrographie und geologischer Rahmen keine hochgradige Metamorphose erkennen ließ. Eine starke metamorphe Überprägung könnte zu einer Rekristallisation und/oder zu einem Neuwachstum von Zirkon, aber auch zu einem partiellen Pb-Verlust geführt haben, was den Altersvergleich möglicherweise unnötig komplizieren würde. Dennoch lieferten die Zirkone aller ausgewählten U/Pb-datierten Proben diskordante Alterswerte.

Wenn genaue Probenlokalitäten in der Literatur angegeben waren, so wurden die Proben - wenn möglich - von diesen Lokalitäten genommen, um einen direkten Vergleich zu garantieren. Fünf Granite (Proben S1, S2, S4, S6 und S8), die alle mit Hilfe der konventionellen U/Pb-Methode datiert wurden, stammen aus dem Transskandinavischen Granit-Porphyr-Gürtel (TGPG), der typische geochemische und struktureologische Merkmale eines andinotypen Kontinentalbogens zeigt (siehe Gaál und Gorbachev 1987). Die Gesteine des TGPG sind gewöhnlich nur leicht deformiert, maximal grünschieferfaziell überprägt und ergaben Alter zwischen 1830 und 1650 Ma. Nur die Probe S1 besitzt eine deutliche Foliation und ist als Gneisgranit anzusprechen (siehe Anhang A). Eine weitere Rhyolithprobe (K169) stammt aus einem Rhyolithkomplex bei Ödetofta in Småland und gehört ebenfalls zum TGPG. Sie wurde freundlicherweise aus dem Probensatz von K. Schroeder zur Verfügung gestellt. Schroeder (1996) konnte zeigen, daß die Rhyolithe mit den sogenannten Rhyolithen vom Hörnebo-Typ ca. 15 km nordwestlich des Ödetofta-Vorkommens geochemisch äquivalent sind, die ein U/Pb-Zirkonalter von 1800 Ma ergaben (Mansfeld 1996).

Zwei weitere Proben (N7 und N12) stammen aus Südnorwegen und wurden mit der Rb/Sr-Gesamtgesteinsmethode datiert. Sie gehören zu einer Suite von spät- bis post-tektonischen Graniten und intrudierten am Ende der svekonorwegischen Orogenese zwischen 950 und 850 Ma (Brueckner 1972, Priem *et al.* 1973). Weiterhin wurden Zirkone von einem anorogenen Rapakivi-Granit von der Insel Åland, Finnland (Probe A764) von Herrn Veli Souminen zur Verfügung gestellt. Die Zirkone aus diesem Granit ergaben ein konventionelles U/Pb-Modellalter von 1576 Ma (Suominen 1991). Den unteren Altersbereich innerhalb der Vergleichsproben markiert ein I-Typ Granit aus einem Bereich der östlichen Wüste Ägyptens im Arabisch-Nubischen Schild (Probe H1712). Dieser Granit gehört zu einer Suite von spät-tektonischen Graniten (*pink-granites*) (Bessette *et al.* 1996), die Alter zwischen 655 und 570 Ma ergaben (El-Gaby *et al.* 1987). Die Probe selbst stammt von Ries (1998), der im Rahmen einer Diplomarbeit Untersuchungen zur Morphologie von Zirkonen aus granitoiden Gesteinen der östlichen Wüste Ägyptens durchgeführt hat. Obwohl dieser Granit nicht datiert ist, haben die Ergebnisse von einem Zirkon dieser Probe eine besondere Bedeutung für die Interpretation diskordanter Alter. Der enge derzeit etablierte Altersbereich der *pink-granites* in Ägypten läßt aber auch eine Einschätzung über die Richtigkeit des ermittelten chemischen Alters zu.

Im Laufe der Arbeit wurden eine große Anzahl von Zirkonen aus Sri Lanka zunächst mikroskopisch mit Hilfe des Polarisationsmikroskops bzw. Stereomikroskops und dann mit der EMS untersucht, um unter ihnen homogene Zirkone mit ausreichend hohen U-, Th- und Pb-Konzentrationen zu finden. Die Zirkone wurden von Herrn J. Schlüter aus der Sammlung des

Mineralogischen Museum der Universität Hamburg zur Verfügung gestellt. Mikroskopisch zunächst homogen erscheinende Zirkone besaßen jedoch häufig zu geringe U-, Th- und Pb-Gehalte oder EMS-Analysen zeigten, daß sie im μm -Bereich nicht ausreichend homogen waren. Erst gegen Ende dieser Arbeit wurden aus dem Probeninventar einer Diplomarbeit von Herrn M. Ulonska zwei Zirkone gefunden (SL-Z1 und SL-Z2), die mikroskopisch sowie nach EMS-Messungen zunächst homogen erschienen und ausreichend hohe U-, Th- und vor allem Pb-Gehalte besaßen. Die beiden Zirkonkristalle sind von grüner Farbe und waren mit etwa 0.7×0.5 cm groß genug, um von ihnen einzelne Bruchstücke mit Hilfe der ID-Methode massenspektrometrisch am Max-Planck Institut in Mainz zu analysieren. Die U/Pb-Isotopenalter dieser Zirkone sind in der Tab. 3.1 mit aufgeführt. Die Bedeutung für die Genauigkeit der U-, Th- und Pb-Analytik wird zusammen mit den isotopenanalytischen Ergebnissen in Kap. 3.7.1 diskutiert.

3.3 Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden sowohl separierte Zirkone (Probe S1, S4, S6, S8, K169, A764, H1712) als auch Zirkone in Dünnschliffen analysiert (Probe N7, N12 und S2).

Die Herstellung von Zirkonkonzentraten erfolgte nach dem üblichen Verfahren. Es wurden ca. 500 g Probenmaterial im Backenbrecher zerkleinert und in einer Stabmühle gemahlen. Das Mahlgut wurde in mehrere Korngrößen gesiebt. Die Korngrößen kleiner $< 63 \mu\text{m}$ wurden nicht weiter aufbereitet. Die Schwerentrennung der einzelnen Kornfraktionen erfolgte mit Natriumpolywolframat. Nachdem Magnetit mit einem Handmagneten aus dem Schwermineralkonzentrat entfernt wurde, konnten mit Hilfe eines Magnetscheiders ausreichend Zirkone separiert werden. Die so gewonnenen Zirkonkonzentrate wurden auf einem Glasträger in Araldit-D eingegossen und die Körner auf etwa die Hälfte ihrer Dicke herunter geschliffen. Die Herstellung von Gesteinsdünnschliffen erfolgte nach dem üblichen Standardverfahren. Die Gesteinsdünnschliffe und Körnerpräparate wurden zuerst mit Diamantine (Fa. Krantz) und abschließend mit einer $0.1 \mu\text{m}$ SiO_2 -Suspension (Final, Fa. Wirtz) poliert, gründlich gereinigt und mit einer ca. 300 \AA dicken Schicht von Kohlenstoff im Vakuum beschichtet.

Auf die Qualität der Politur wurde in beiden Fällen besonders großen Wert gelegt, um unkontrollierbare Absorbtionseffekte der charakteristischen Röntgenstrahlen durch eine unebene Oberfläche zu vermeiden. Durch Oberflächenunebenheiten ändert sich die Wegstrecke, die die Röntgenstrahlen gegenüber einer ebenen Oberfläche zurücklegen müssen. So bewirkt z.B. eine Unebenheit von $0.1 \mu\text{m}$ Höhe auf einem Zirkon der Dichte 4.8 eine Änderung der Intensität der Pb-M α -Linie von ~ 7 Prozent bei einem Massenschwächungskoeffizienten von 2000 und einem

take-off angle von 40°. Die Oberflächengüte wurde daher routinemäßig mit Hilfe des Interferenzkontrastverfahrens kontrolliert und möglichst Zirkone bzw. Bereiche innerhalb dieser mit ebener und fehlerfreier Oberfläche für die Messungen ausgewählt. Dennoch konnten bei der Analyse von schmalen Säumen Unebenheiten am Rand eines Kristalls, die durch die Härte­differenz von Zirkonen und einigen angrenzenden Mineralen bzw. dem Einbettungs­material beim schleifen entstehen, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der durch diese Unebenheiten möglicherweise entstehende systematische Fehler auf das PbO-UO₂*-Verhältnis und damit auf das chemische Alter wäre jedoch auf jeden Fall bedeutend kleiner, da neben der charakteristischen Pb-Intensität auch die charakteristische Strahlung von Uran und Thorium in gleicher Weise beeinflußt werden würde.

3.4 Erkennung von U- und Th-reichen Zirkonen

Während der EMS-Messungen wurde deutlich, daß die U- und Th-Gehalte nicht nur innerhalb einzelner Zirkone, sondern auch zwischen verschiedenen Zirkonen häufig stark variieren können. Um Meßzeit zu sparen, ist es günstig, wenn man vor der eigentlichen Analyse einfach und schnell Zirkone für die Messungen selektieren kann, die höhere U- und Th-Gehalte besitzen. Eine sehr einfache Methode ist die Beobachtung des Verhaltens des Elektronenstrahl auf der Zirkonprobe. Je nach der Zusammensetzung des angeregten Bereiches variiert die sichtbare Kathodolumineszenz-Intensität und erlaubt mit einiger Erfahrung häufig nach wenigen Analysen für eine gegebene Zirkonpopulation eine gute Einschätzung der U- und Th-Konzentration. So zeigen Bereiche mit geringen Spurenelementgehalten eine hohe Kathodolumineszenz-Intensität von blauer Farbe, während spurenelement-reiche Partien in der Regel eine geringere Kathodolumineszenz-Intensität erzeugen, d.h. hier ist der Strahl auf der Probe häufig kaum noch sichtbar (vgl. Sommerauer 1976).

3.5 Analytik

3.5.1 Allgemein geltende analytische Bedingungen

Die Messungen erfolgten mit einer Camebax Microbeam der Fa. CAMECA mit drei wellenlängen-dispersiven Spektrometern im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg.

Um die chemische Zusammensetzung einzelner Zirkonbereiche mit den scheinbaren Altern korrelieren zu können und möglichst akkurate Korrekturfaktoren zu erhalten, wurden routinemäßig neben Uran, Thorium und Blei, die beiden Hauptelemente Zirkonium und Silizium sowie eine Reihe von Neben- und Spurenelementen (Hf, Y, P, Ca, Al, Yb und in einigen Fällen Er) simultan für jeden einzelnen Meßpunkt analysiert. Die Spektrometer wurden hierfür in der Regel mit einem TAP-Kristall und zwei PET-Kristallen besetzt. In einigen Fällen wurde Eisen und Mangan nachträglich mit einem LIF-Kristall auf annähernd der gleichen Position gemessen.

Die $M\alpha$ -Linie wurde zur Analyse der Pb- und Th-Gehalte und die $M\beta$ -Linie zur Analyse der U-Gehalte benutzt. Die Pb- $L\alpha$ -Linie erschien nicht geeignet, da sie stark durch die Hf- $L\gamma$ -Linie überlagert wird und daher bei Hf-Konzentrationen in Zirkonen von gewöhnlich mehr als 0.5 Gew. % hohe Überlagerungskorrekturen notwendig wären. Für die U-Analyse wurde die U- $M\beta$ -Linie ausgewählt, um hier die Überlagerung durch die Th- $M\beta$ -Linie zu vermeiden. Die trotzdem verbleibenden geringen Überlagerungen der Y- $L\gamma$ - auf die Pb- $M\alpha$ -Linie und der Th- $M\xi$ auf die U- $M\beta$ -Linie wurden mit Hilfe der Prozedur von Åmli und Griffin (1975) korrigiert. Folgende Korrekturfaktoren wurden aus mehrmaligen Messungen im Laufe dieser Arbeit für die Elektronenstrahl-Mikrosonde am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg bestimmt:

$$100 \cdot I_{(Y-L\gamma \text{ auf Pb-}M\alpha)} / I_{(Y-L\alpha)} = 0.764 \pm 0.007 [\%]$$

$$100 \cdot I_{(Th-M\xi \text{ auf U-}M\beta)} / I_{(Th-M\alpha)} = 1.010 \pm 0.012 [\%]$$

Als Standard für die Pb-Analyse wurde ein Pb-Zn-Silikatglas mit 52.14 Gew. % Blei benutzt, das freundlicherweise von Herrn K. Suzuki zur Verfügung gestellt wurde. Die U-Kalibrierung erfolgte bei einer Probe mit Uranmetall (Probe S4)¹ ansonsten mit synthetischem UO_2 , die Th-Kalibrierung mit einem natürlichen Monazit mit 3.8 Gew. % Thorium. Die U-, Th- und Pb-Standards wurden während einer Meßphase in der Regel mehrmals gemessen und die mittleren Intensitäten zur Quantifizierung verwendet.

Die nach Abzug des Untergrundes erhaltenen Nettointensitäten wurden mit Hilfe des *PAP*-Algorithmus matrixkorrigiert (Pouchou und Pichoir 1984) und mit dem vor jeder Einzelmessung am Faradaykäfig registrierten Strahlstrom normalisiert. Letzteres ist notwendig, da der Strahlstrom während einer Meßphase teilweise bis zu ± 5 Prozent variierte. Da alle Standards in

¹ Die Quantifizierung erfolgte jedoch später nach der Meßphase mit Hilfe des UO_2 -Standards. Hierfür wurde das Verhältnis zwischen der U- $M\beta$ -Intensität vom U-Metall- und vom UO_2 -Standard bestimmt und dann die U- $M\beta$ -Intensität des UO_2 -Standards für die Meßperiode nachträglich berechnet.

ihrer Zusammensetzung stark von der Zirkonstöcheometrie abweichen, sind hohe Matrixkorrekturen notwendig (vgl. Kap. 3.7.1). Die so erhaltenen Konzentrationen wurden daraufhin mit Hilfe empirischer Korrekturkoeffizienten korrigiert, die unter Verwendung von massenspektrometrisch analysierten, homogenen Zirkonkristallen aus Sri Lanka bestimmt wurden. Auf diese Weise konnte die Genauigkeit der EMS-Analyse an die Genauigkeit der Massenspektrometrie gekoppelt werden (vgl. Kap. 3.7.1).

Während einer Meßkampagne wurden die Spektrometerpositionen regelmäßig kontrolliert, um systematische Fehler durch eine Drift der Spektrometer zu vermeiden. Der Abnahmewinkel (*take-off angle*) betrug bei allen Messungen 40° und der Strahldurchmesser ca. 1-2 μm . Eine Impulshöhendiskriminierung erfolgte routinemäßig im Differentialmodus.

Die allgemein geltenden analytischen Bedingungen für die einzelnen Elemente sind in der

Tab. 3.2 Allgemein geltende analytische Bedingungen

Element	Linie	Kristall	Standard	Untergrundoffset [\AA]
Zr	L α	PET	ZrO ₂	-0.0438 / +0.0438
Si	K α	TAP	Andradit	-0.1285 / +0.1285
Hf	M α	TAP	Hf-Metall	-0.5138 / +0.5138
Y	L α	PET	YAG	-0.0700 / +0.0700
P	K α	PET	Apatit	-0.2188 / +0.0788
Yb	M α	TAP	Yb ₂ O ₃	-0.3083 / +0.3083
Er	M α	TAP	Er ₂ O ₃	-0.3083 / +0.3083
Ca	K α	PET	Apatit	-0.0438 / +0.0438
Al	K α	TAP	Al ₂ O ₃	-0.2055 / +0.2055
U	M β	PET	UO ₂	-0.0700 / +0.0700
Th	M α	PET	Monazit	-0.0438 / +0.0438
Pb	M α	PET	Pb-Zn-Silikatglas	-0.0700 / +0.0700

3.5.2 Beschleunigungsspannung, Strahlstrom und Zählzeiten

Die Präzision einer Messung mit der EMS hängt stark von der verwendeten Beschleunigungsspannung und dem Strahlstrom ab, d.h. je höher die Anregungsenergie desto kleiner der Fehler aus der Zählstatistik. Hohe Anregungsenergien erhöhen jedoch auch die elektrische und thermische Belastung der Probe am Einschlagpunkt der Elektronen und beanspruchen das elektronische

System. Die Wahl der Beschleunigungsspannung sowie des Strahlstromes erschien daher im Vorfeld dieser Arbeit vor allem eine Gradwanderung zwischen einer zu starken thermischen und elektrischen Belastung sowie einer möglichst maximalen Präzision zu sein.

Cameron-Schimann (1978, in Smith *et al.* 1991) konnte zeigen, daß der Einfluß des elektrostatischen Feldes eines auf einen Zirkon treffenden Elektronenstrahls ausreichen kann, um radiogenes Blei diffusiv vom Einschlagpunkt der Elektronen zu entfernen. Dieser Effekt wurde z.B. auch für Na⁺-Ionen in Feldspäten nachgewiesen (siehe Reed 1975). Die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um Blei im Zirkon zu mobilisieren, hängt vermutlich stark von der strukturellen Beschaffenheit der Zirkone ab, d.h. daß Blei in metamikten, H₂O-reichen Zirkonen eher mobilisiert werden kann, als in strukturell ungeschädigten Zirkonen (vgl. Sommerauer 1976).

Die meiste Energie des Elektronenstrahls wird in Wärmeenergie umgewandelt. Aufgrund des kleinen Anregungsbereiches ist die Energiedichte lokal sehr hoch. Dies kann bei Proben mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit, wie Zirkon, zu einer starken lokalen Temperaturerhöhung führen. Die effektive Temperaturerhöhung, ΔT [K], ist neben der Wärmeleitzahl, λ [Wcm⁻¹K⁻¹], noch von der Beschleunigungsspannung, E_0 [keV], dem Strahlstrom, i [μ A], sowie dem Strahldurchmesser, d [μ m], abhängig und kann durch folgende Gleichung abgeschätzt werden (Reed 1975):

$$\Delta T = 4.8E_0i / \lambda d \quad (3.1)$$

Aus der Wärmeleitzahl für Zirkon von 0.042 Wcm⁻¹K⁻¹ (Weast 1973) ergibt sich bei 25 keV, einem Probenstrom von 50 nA und einem Strahldurchmesser von 1 μ m eine Temperaturerhöhung von 143 K und bei 100 nA von 286 K. Die Wärmeleitzahl für metamikte Zirkone ist noch weit geringer (vgl. Crawford 1965) und ΔT daher noch höher. Obwohl ein Teil der Wärmeenergie über die aufgedampfte Kohlenstoffschicht abgeleitet wird, mußte auf Basis dieser Berechnungen davon ausgegangen werden, daß bei natürlichen, d.h. zumeist mehr oder weniger metamikten Zirkonen lokal sehr hohe Temperaturen auftreten können, was zu einer Elementmobilisierung führen könnte. Es wurden daher für die ersten Messungen niedrige Beschleunigungsspannungen und Strahlströme gewählt. Diese ließen jedoch keinen Einfluß des Elektronenstrahls auf die U-, Th- und Pb-Konzentrationen mit zunehmender Meßzeit erkennen. Mehrere Langzeitmessungen bei unterschiedlichen Meßbedingungen belegen dieses Erkenntnis auch für höhere Anregungsenergien (Abb. 3.1). Dies bedeutet, daß das U-Th-Pb-System vom Zirkon nicht durch die auftretenden hohen Temperaturen beeinflusst wird, oder aber, daß aufgrund der wärmeableitenden Wirkung der Kohlenstoffschicht die Temperaturerhöhung deutlich geringer ist als die, die

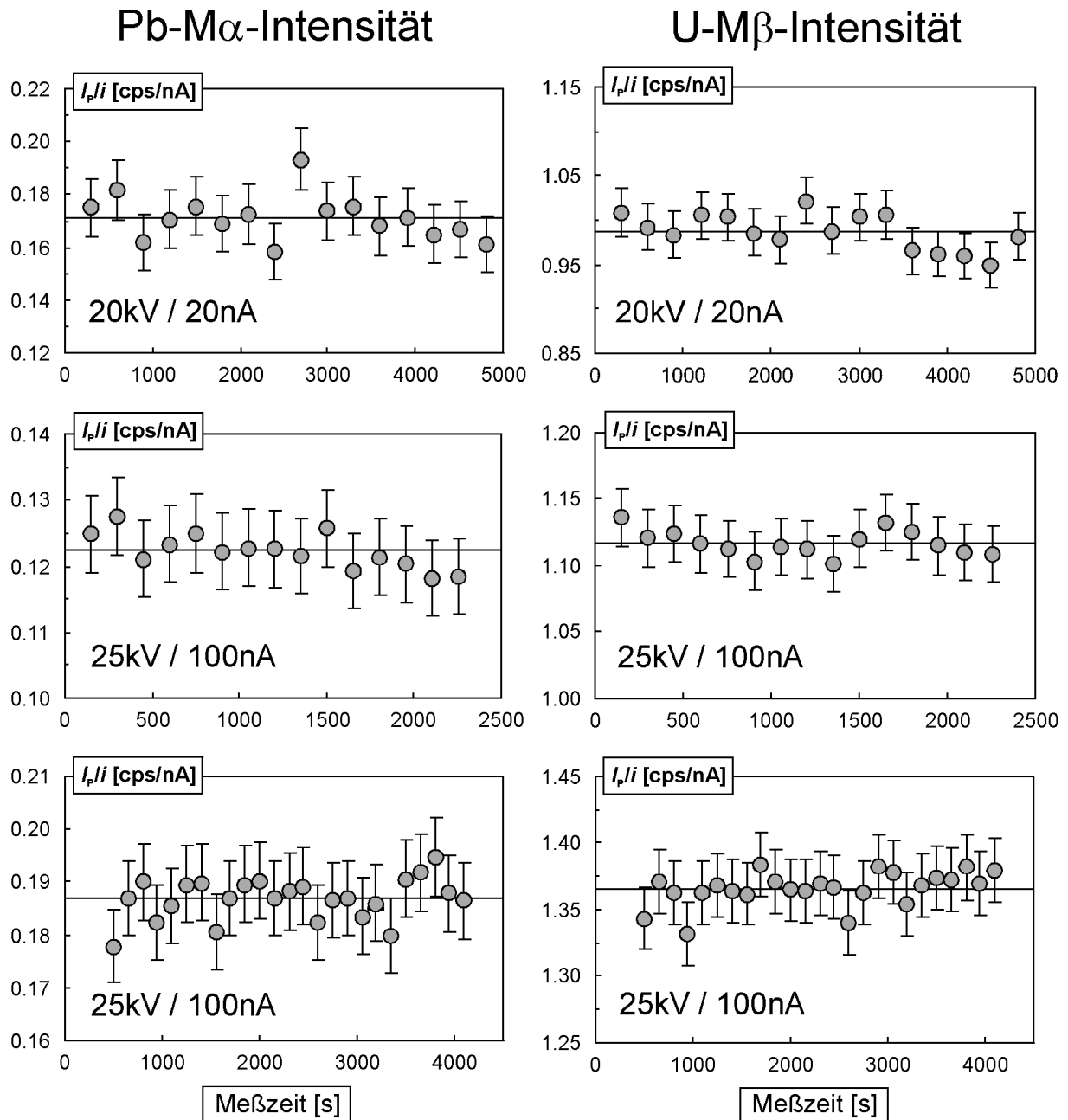


Abb. 3.1 Beispiele von Langzeitmessungen auf Zirkonen bei unterschiedlichen analytischen Bedingungen. Auffällig ist eine Korrelation zwischen der U- und Pb-Intensität (siehe Kap. 3.6.5), jedoch keine signifikante Abnahme der Intensitäten mit zunehmender Meßzeit. Für das untere Beispiel ergibt sich z.B. ein Korrelationskoeffizient von 0.536, der auf dem 95%-Vertrauensniveau signifikant ist. Fehlerbalken markieren den 2σ -Vertrauensbereich.

sich aus Gl. 3.1 ergibt. Die Beschleunigungsspannung wurde daher von anfänglich 15 keV auf 20 und 25 keV und der Strahlstrom von ~ 20 auf ~ 100 und ~ 120 nA erhöht, um ein höheres Peak-Untergrund-Verhältnis und damit eine höhere Präzision zu erreichen. Aus der Abb. 3.2 wird am Beispiel der Pb-Analyse deutlich, daß eine weitere Erhöhung des Strahlstroms nicht zu einer weiteren, signifikanten Erniedrigung des relativen Fehlers der Messung führt - ΔT jedoch weiter

linear ansteigen und das elektronische System noch stärker belastet würde. Andererseits bewirkt eine Erhöhung des Strahlstroms von 20 auf 100 nA eine deutliche Reduktion des relativen Fehlers.

Neben der Höhe Beschleunigungsspannung und des Strahlstroms wird die Präzision auch noch von der Zählzeit für den Peak und den Untergrund beeinflusst (Gl. 2.16). Aus Abb. 3.3 ist ersichtlich, daß bei einer Konzentration von mehr als 0.10 Gew. % UO_2 der relative Fehler für eine Messung bei 25 keV und 100 nA schon bei einer Zählzeit von 300 s kleiner als 5 % ist, während für typische Pb-Konzentrationen präkambrischer Zirkone zwischen 0.01 und 0.06 Gew. % eine Gesamtzählzeit von 1000 Sekunden für die Pb-Analyse benötigt wird, um bei einer Beschleunigungsspannung von 25 keV und 100 nA Strahlstrom einen relativen Fehler von # 15 Prozent zu erhalten.

Die Gesamtzählzeit pro Meßpunkt wurde im Laufe der Arbeit von 3 bis auf 12 Teilintervalle erhöht, wodurch es möglich war, für jede einzelne Punktanalyse eine mögliche Änderung der

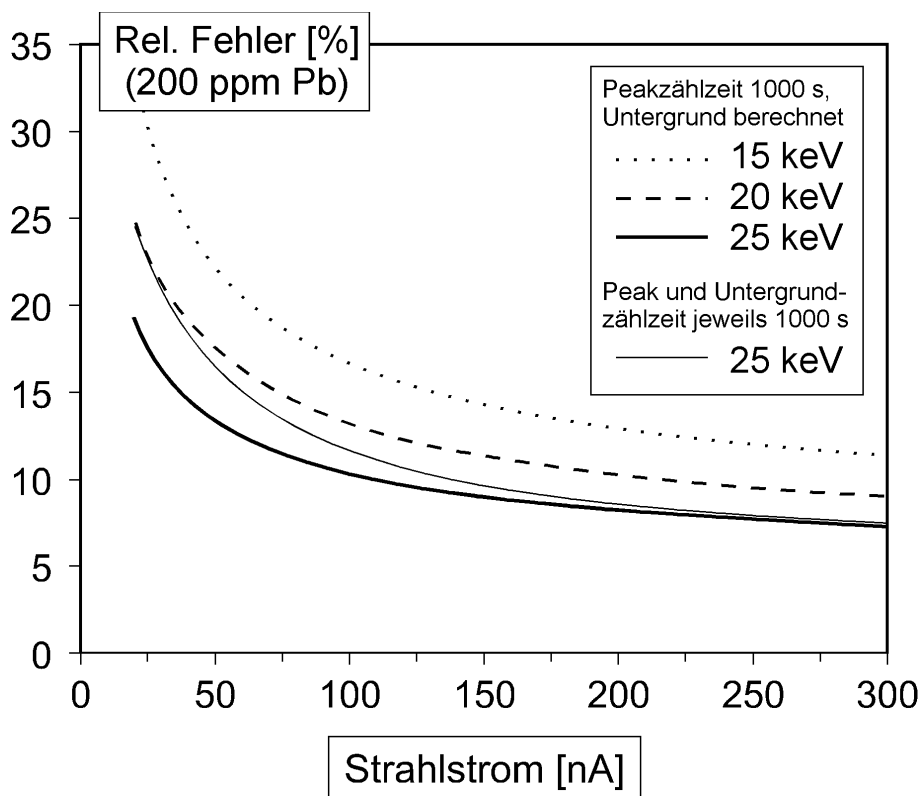


Abb. 3.2 Abhängigkeit des relativen Fehlers der Pb-Analyse vom Strahlstrom und der Beschleunigungsspannung bei Verwendung der Methode zur Kalibrierung der Untergrundintensität (vgl. Kap 3.5.3). Für die berechneten Untergrundintensitäten wurde ein konstanter, typischer relativer Fehler von 0.5 % für den gesamten Strombereich angenommen. Für eine Beschleunigungsspannung von 25 keV ist zum Vergleich auch die Fehlerkurve eingetragen, die sich ergibt, wenn der Untergrund mit gleicher Zählzeit gemessen wird.

Intensitäten mit zunehmender Meßzeit zu registrieren. Die dadurch entstehenden Meßpausen ermöglichen zudem eine Abkühlung der Probe und verringern daher auch die thermische Belastung. Ein wesentlicher Vorteil dieser Strategie liegt aber vor allem in der Tatsache, daß auf diese Weise systematische Fehler und Ausreißer leicht erkannt werden können. Sie ermöglicht ferner auch eine bessere Registrierung von Strahlstromschwankungen während langer Gesamtzählzeiten und somit auch eine genauere Stromkorrektur. Die Einzelzählzeiten für die anderen Elemente wurden dabei ständig so angepaßt, daß die jeweils optimale Spektrometersauslastung erreicht wurde (Tab. 3.3). Die Gesamtzählzeiten lagen zwischen 900 und 1200 Sekunden für Blei und 700 und 1200 Sekunden für Uran und Thorium bei Konzentrationen unter 0.5 Gew. %. Auf diese Weise resultierten Gesamtzählzeiten für Zirkonium und Silizium zwischen 50 und 100 Sekunden, für die anderen Elemente zwischen 50 und 300 Sekunden (Tab. 3.3).

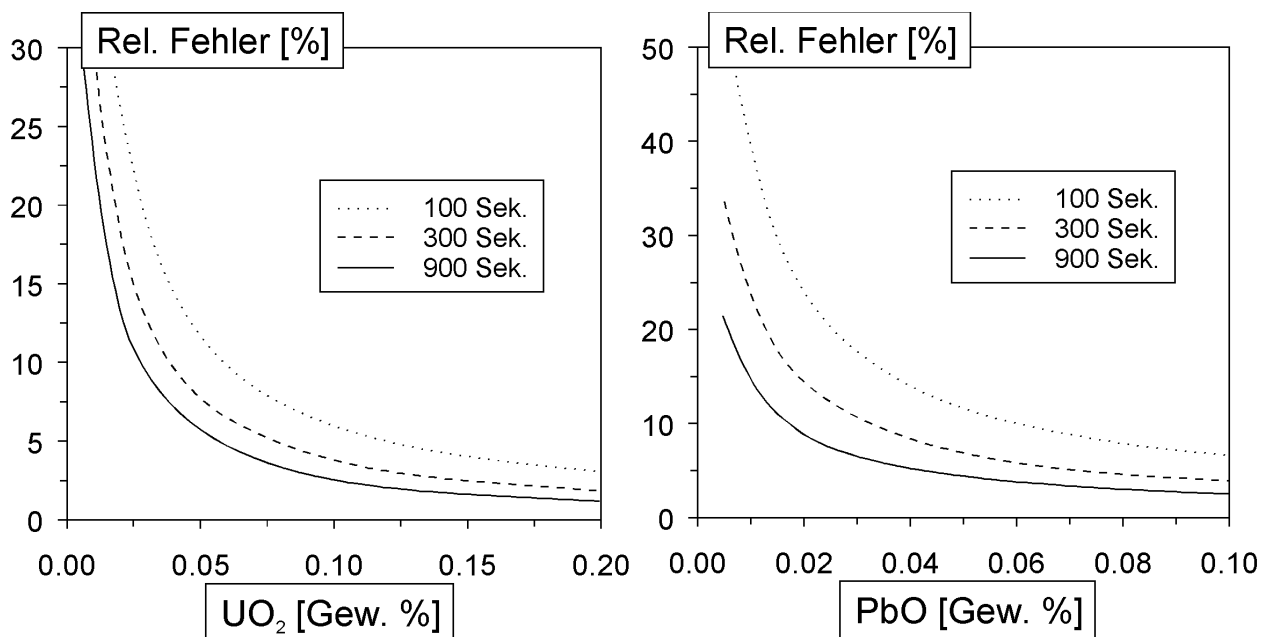


Abb. 3.3 Abhängigkeit des relativen Fehlers von der Zählzeit und der UO₂- bzw. PbO-Konzentration bei Verwendung der Methode zur Berechnung der Untergrundintensität (vgl. Kap 3.5.3) und einer Beschleunigungsspannung von 25 keV.

In Abb. 3.4 ist für 163 Meßpunkte, bei denen die Gesamtmeßzeit in mehr als 5 Teilintervalle zerlegt wurde, die Änderung der stromnormierten Peakintensitäten, ΔI_p , der Pb-M α -Linie mit zunehmender Meßzeit, t , gegen die CaO-Gehalte aufgetragen. In Kap. 4 wird noch gezeigt, daß der Ca-Gehalt als indirektes Maß für die Metamiktisierung und Hydratisierung von Zirkonen

Tab. 3.3 Analytische Bedingungen für die einzelnen Proben dieser Arbeit

	Spannung [keV]	Strom [nA]	n	Zählzeiten (Peak/Untergrund, einseitig) [s]											
				Zr	Si	Hf	Y	Yb	Er	P	Al	Ca	U	Th	Pb
S1	20	22	3-4	20/10	20/10	60/30	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	300/150	300/150	300/150
S2	25	100	5-6	10/5	20/10	40/20	60/30	-	-	10/5	50/25	60/30	100/100	100/100	200/100
S4	15	25	3-4	20/10	20/10	-	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	300/150*	300/150*	300/150*
S6	20	120	10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	30/15	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
S8	20	22	3-4	10/5	20/10	60/30	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	300/150	300/150	300/150
	20	22	5-6	20/10	20/10	40/20	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	160/100	160/100	200/100
K169	20	22	5-6	20/10	20/10	40/20	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	160/100	160/100	200/100
N7	20	20	3-4	20/10	20/10	40/20	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	100/50	100/50	200/100
	25	100	5-6	10/5	20/10	40/20	60/30	-	-	10/5	50/25	60/30	100/100	100/100	200/100
N12	20	22	3-4	20/10	20/10	40/20	60/30	-	-	20/10	50/25	60/30	300/150	300/150	300/150
A764	20	22	3-4	20/10	20/10	60/30	60/30	-	-	20/10	100/50	60/30	300/150	300/150	300/150
	25	100	10	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	20/10	10/5	20/10	20/10	70/60	70/60	100/75
H1712 [§]	25	100	6-7	10/5	10/5	20/10	30/15	20/10	20/10	5/2.5	20/10	40/20	120/60	120/60	150/75
	25	100	9-12	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	20/10	5/2.5	20/10	20/10	60/30	100/50	100/50
SL-Z1 [‡]	15	120	10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	-	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
	20	120	10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	20/10	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
	25	100	15	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	-	20/10	20/10	40/20	60/30	100/50	100/50
SL-Z2 [‡]	15	120	5-10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	-	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
	20	120	10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	20/10	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
	25	100	15	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	-	5/2.5	20/10	20/10	60/30	100/50	100/50
	25	100	50	5/2.5	10/5	40/20	20/10	20/10	-	-	-	-	20/10*	20/10*	20/10*
S20 [†]	20	120	10	5/2.5	10/5	20/10	20/10	30/15	-	5/2.5	20/10	20/10	50/25	60/30	100/50
SK685 [†]	25	100	6-7	10/5	10/5	20/10	20/10	20/10	20/10	10/5	20/10	40/20	120/60	120/60	150/75
[§]	25	100	10	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	20/10	10/5	20/10	20/10	75/40	100/50	100/75
SK680 [†]	25	100	10	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	30/15	30/15	10/5	30/15	20/10	70/60	70/60	100/75
	25	100	10	5/2.5	5/2.5	20/10	20/10	20/10	20/10	10/5	20/10	40/20	60/30	100/50	100/50

[†] Individuelle analytische Bedingungen für Meßdaten aus Kap. 5.

n Anzahl der Meßwiederholungen pro Meßpunkt, mit Ausnahme von [‡]. Hier wurden n Messungen auf einem Kristallbruchstück durchgeführt.

* Der Untergrund der Pb-M α -, Th-M α - und U-M β -Linie wurde für jede Einzelmessung mit gemessen.

[§] Für diese Proben wurde Fe und Mn mit einem LIF-Kristall nachträglich gemessen (20 s für den Peak und 10 s für den Untergrund).

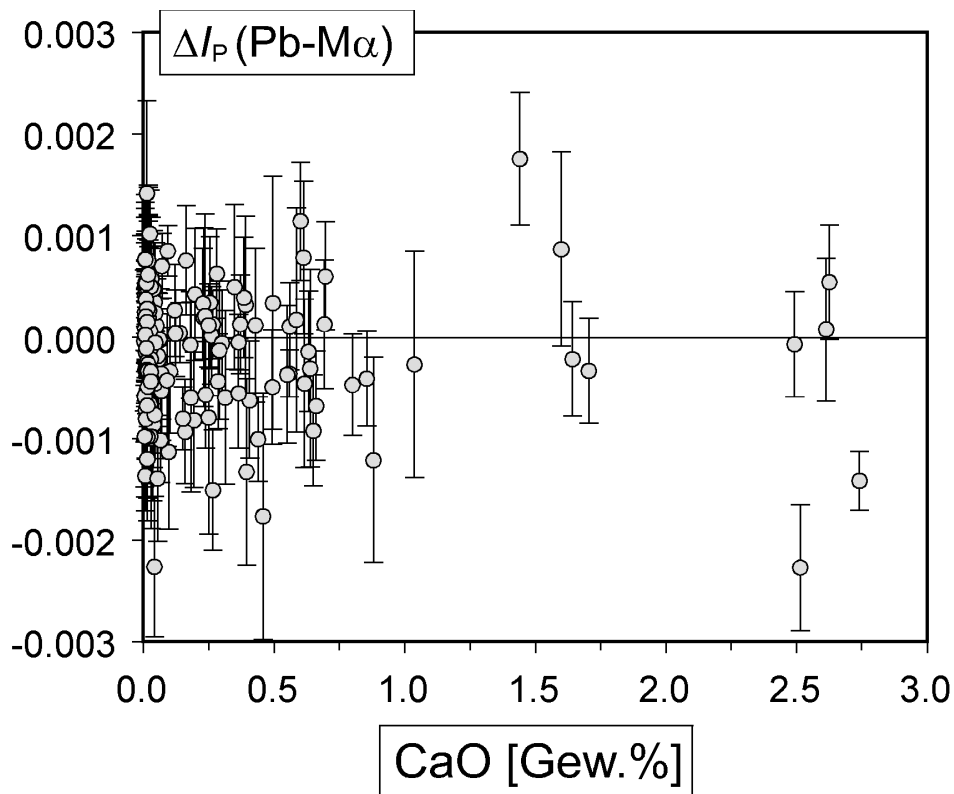


Abb. 3.4 Diagramm $\Delta I_P (\text{Pb-M}\alpha)$ gegen CaO für 163 Meßpunkte auf unterschiedlichen Zirkonen. ΔI_P repräsentiert die Änderung der stromnormierten Peakintensität mit zunehmender Meßzeit auf einem Meßpunkt (siehe Text). Die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung.

betrachtet werden kann. In dem Bewußtsein, daß ein möglicher, diffusiver Verlust von Uran, Thorium oder Blei vermutlich nicht einer linearen Funktion folgt, wurde den Meßdaten eine Gerade der Form $I_P = at + b$ nach dem Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate angepaßt, um so eine mögliche Änderung der Peakintensität mit zunehmender Meßzeit zu erkennen. Der Steigungsparameter, a , entspricht dann ΔI_P in Abb. 3.4. Es wird aus der Abb. 3.4 deutlich, daß zum einen keine Korrelation zwischen der Änderung der Peakintensität und dem Ca-Gehalt (bzw. dem Grad der Metamiktisierung und Hydratisierung) besteht und zum anderen in der Regel keine signifikant abnehmenden Intensitäten mit zunehmender Meßzeit aufgetreten sind. Bis auf wenige Ausnahmen ist ΔI_P schon im Bereich der einfachen Standardabweichung gleich Null. Gleiches gilt ebenfalls für Uran und Thorium. Auch diese Messungen bestätigen, daß eine Mobilisierung von Blei - aber auch von Uran und Thorium - unter den gegebenen analytischen Bedingungen nicht oder nur untergeordnet auftritt.

Die im Laufe der Arbeit veränderten analytischen Parameter sind für die einzelnen Proben in der Tab. 3.3 zusammengefaßt.

3.5.3 Methode zur Kalibrierung der Untergrundintensität

In der energie-dispersiven EMS-Analytik muß der Untergrund häufig über theoretische Funktionen berechnet werden, da sich im energie-dispersiven Spektrum einzelne charakteristische Linien stark überlagern und der Untergrund daher nicht immer beiderseits der Peaks bestimmt werden kann (Ware und Reed 1973, Rao-Sahib und Wittry 1974, Smith *et al.* 1975, Small *et al.* 1987). Auch für die wellenlängen-dispersive EMS-Analytik wurden insbesondere für die Spurenelementanalytik Methoden zur Untergrundmodellierung beschrieben, um auf diese Weise die Präzision zu erhöhen oder Meßzeit zu sparen (Smith und Reed 1981, Merlet und Bodinier 1990). Allen diesen Methoden ist gemeinsam, daß der Untergrund auf sogenannten Untergrundstandards bekannter Zusammensetzung gemessen und auf der Basis dieser Daten und semi-empirischer Untergrundfunktionen die Untergrundintensität für die Probe berechnet wird. Da die in der Literatur beschriebenen Methoden stark von der Richtigkeit der physikalischen Beschreibung des Untergrundes und der Hauptelementkalibrierung abhängen, wurde in dieser Arbeit eine andere Methode zur Untergrundbestimmung entwickelt, die ebenfalls zu einer deutlichen Reduzierung der Gesamtmeßzeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Präzision führt.

Die Intensität der Untergrundstrahlung, I_B , der Energie, E , ist in guter Näherung eine Funktion der mittleren Ordnungszahl der Probe, \bar{Z} , dem Strahlstrom, i , der Beschleunigungsspannung, E_0 , und kann als Kombination der semi-empirischen Gleichungen von Small *et al.* (1987) und Ware und Reed (1973) durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I_B(E) = c \cdot i \cdot \bar{Z}^m \cdot \left(\frac{E_0 - E}{E} \right)^m \cdot f_B \cdot R_B \cdot \exp\left(-\sum \mu_j \rho_j x_j\right) + C(E) \quad (3.2)$$

wobei f_B den Absorptions- und R_B den Rückstreuelektronen-Korrekturfaktor für die Bremsstrahlung repräsentiert. μ_j , ρ_j und x_j bezeichnen die Massenschwächungskoeffizienten für die betrachtete Energie der Bremsstrahlung, die Dichten sowie die Dicke der Absorber, j , zwischen Probe und Detektor (z.B. Berylliumfenster und Kohlenstoffbedampfung). $C(E)$ steht nach Ware und Reed (1973) für einen von E abhängenden, empirischen Korrekturterm. Der Parameter c ist eine instrument-abhängige Konstante. Der Exponent m wurde empirisch bestimmt und ergibt

sich aus $m = 0.00599E_0 + 1.05$ (Small *et al.* 1987). Die mittlere Ordnungszahl in Gl. 3.2 ist definiert durch:

$$\bar{Z} = \sum C_j Z_j \quad (3.3)$$

mit C_j als Konzentration des Elementes j in der Probe.

Der Rückstreu-Korrekturfaktor für die Bremsstrahlung wurde aus der Arbeit von Rao-Sahib und Wittry (1972) und einem Monte Carlo Programm zur Berechnung von Elektronen-Eindringbahnen und der Intensität einer charakteristischen Strahlung hergeleitet (Mykleburst *et al.* 1980) und kann durch folgende Beziehungen berechnet werden (Small *et al.* 1987):

$$R_B = a\bar{Z}^2 - b\bar{Z} + c \quad (3.4)$$

Die Parameter a , b und c in Gl. 3.4 ergeben sich aus:

$$a = \left[1 - \exp(0.361U_x^2 + 0.288U_x - 0.619) \right] \cdot 10^{-4}$$

$$b = \left[1 - \exp(0.153U_x^2 + 2.04U_x - 2.17) \right] \cdot 10^{-2}$$

und $c = 1.003 + 0.0407U_x$, wenn $U_x = E_v / E_0 < 0.7$ und $c = 1.017$, wenn $U_x > 0.7$.

Betrachtet man nun die Untergrundintensität bei gegebener Beschleunigungsspannung nur für eine charakteristische Energie, d.h. setzt $E = E_v$, so kann man die Gl. 3.2 vereinfachen zu:

$$I_B(E_v) = k(E_v) \cdot F(E_v) + C(E_v) \quad (3.5)$$

mit $k(E_v)$ als Konstante für eine charakteristische Röntgenlinie E_v und

$$F(E_v) = i \cdot \bar{Z}^m \cdot f_B \cdot R_B \quad (3.6)$$

Dies bedeutet, daß die Untergrundintensitäten mit $F(E_v)$ in einer linearen Beziehung mit der Steigung $k(E_v)$ und dem Achsenabschnitt $C(E_v)$ stehen.

Ersetzt man jetzt noch f_B durch den PAP-Absorptionskorrekturfaktor, F_a , so erhält man:

$$F(E_\nu) = i \cdot \bar{Z}^m \cdot F_a \cdot R_B \quad (3.7)$$

wobei F_a gegeben ist durch:

$$F_a = f_a(\text{Std}) / f_a(\text{Pr})$$

Die Tiefenverteilungsfunktion für die Bremsstrahlung unterscheidet sich zwar von der Tiefenverteilungsfunktion für die charakteristische Strahlung, d.h. die Absorption beider Strahlungen in einer Matrix ist unterschiedlich (August 1992); der daraus entstehende Fehler geht jedoch in guter Näherung mit in die Konstante $k(E_\nu)$ ein, da die auftretenden Matrixunterschiede innerhalb einzelner Zirkone hierbei vernachlässigt werden können. Ein wenig anders verhält es sich mit der Streustrahlung, die durch zurück gestreute Elektronen innerhalb der Probenkammer sowie im Analysatorkristall entsteht und theoretisch ein Teil des Untergrundes ausmacht. Sie kann zwar ebenfalls aus oben genannten Gründen als annähernd konstant betrachtet werden, trägt aber additiv zum Untergrund bei und geht somit in den Term $C(E_\nu)$ ein. Gleiches gilt für Fluoreszenzstrahlung, die im Analysatorkristall entstehen kann.

Auf der Basis dieser Überlegungen wurde folgende analytische Praktik zur Bestimmung des Untergrundes der U-M β -, Th-M α - und Pb-M α -Linien angewendet. Für einige Meßpunkte wurde der Untergrund beiderseits des Peaks in der Regel während der ersten Messung oder ersten beiden Messungen zusammen mit den Haupt-, Neben- und Spurenelementen gemessen. Der Untergrund wurde dabei bei Wellenlängen beiderseits der betreffenden charakteristischen Linie bestimmt, die frei von anderen charakteristischen Linien sind, die im Zirkon auftreten können. Die 2 θ -Spektrometeroffsets für die Untergrundmessungen der U-M β -, Th-M α und Pb-M α -Linien sowie die jeweiligen analytischen Bedingungen für die einzelnen Proben sind in der Tab. 3.2 und der Tab. 3.3 zusammengefaßt.

Der Untergrund für die folgenden Einzelmessungen wurde zunächst aus dem Verhältnis von I_B/i der Messungen mit Untergrund berechnet und daraus die vorläufigen Konzentrationen von Uran, Thorium und Blei bestimmt. Es wurde an dieser Stelle noch keine Überlagerungskorrektur durchgeführt. Für Meßpunkte bei denen der Untergrund nicht gemessen wurde, wurde der Untergrund zunächst mit einem typischen I_B/i -Wert berechnet. Aus der Gesamtzahl der Einzelmessungen bei denen der Untergrund der U-M β -, Th-M α - und Pb-M α -Linien gemessen wurde, wurden die Parameter $k(E_\nu)$ und $C(E_\nu)$ nach dem Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate unter Einbeziehung der Standardfehler von $I_B(E_\nu)$ und $F(E_\nu)$ geschätzt (York 1969). Die hieraus resultierende Änderung der U-, Th- und Pb-Konzentrationen hat einen vernachlässigbar kleinen

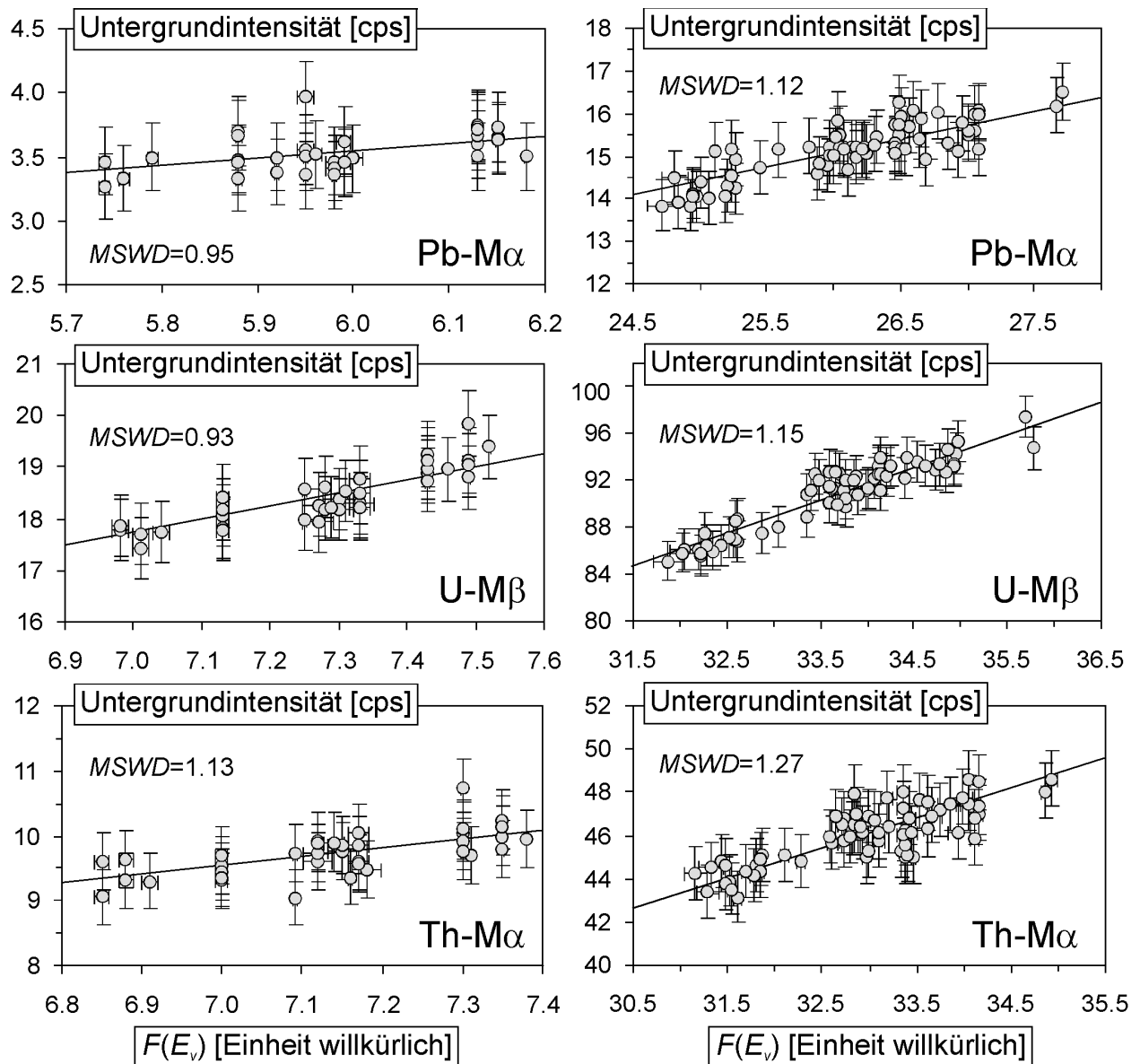


Abb. 3.5 Beispiele von Untergrundeichgeraden bei 20 keV, ~25 nA (links) und 25 keV, ~100 nA (rechts). Die Fehlerbalken markieren den 2σ -Vertrauensbereich.

Einfluß auf die Korrekturfaktoren oder die mittlere Ordnungszahl, so daß keine Iteration durchgeführt werden mußte. Der Fehler der U, Th- und Pb-Analyse für die Meßpunkte, bei denen der Untergrund bei der ersten Einzelmessung gemessen wurde, ist nicht größer als der Fehler, der durch den Fehler der Peak- und Untergrundintensität und fehlender Überlagerungskorrektur direkt gegeben ist. Hieraus ergaben sich für die analytischen Bedingungen in Tab. 3.3 maximale Fehler von kleiner 0.08 rel. % in \bar{Z} und absolute Fehler in der 5ten Stelle hinter dem Komma für die Absorptionskoeffizienten. Der empirische Standardfehler der mittleren Ordnungszahl selbst,

der aus den wiederholten Messungen auf einem Meßpunkt ermittelt wurde, lag in der Regel etwa in der Größenordnung zwischen 0.01 und 0.2 rel. %, die der PAP-Korrekturfaktoren deutlich darunter.

Während dieser Arbeit wurde deutlich, daß der Korrekturterm $C(E_\nu)$ gewöhnlich im Bereich der einfachen Standardabweichung gleich Null ist und deshalb in Gl. 3.5 vernachlässigt werden kann. Für die im folgenden vorgestellten Ergebnisse wurde der Steigungsparameter $k(E_\nu)$ für den Untergrund der ThM α -, der U-M β - und der Pb-M α -Linie ($k(U)$, $k(Th)$ bzw. $k(Pb)$) daher nach dem Ansatz $I_B(E_\nu) = k(E_\nu) \cdot F(E_\nu)$ nach dem Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate ebenfalls unter Einbeziehung der Standardfehler von $I_B(E_\nu)$ und $F(E_\nu)$ geschätzt (siehe Cameron *et al.* 1981). Die Abweichung der Meßpunkte von der Regressionsgeraden schwankt im Bereich der 2σ -Standardfehler der Einzelmessungen, was durch einen *MSWD* (*Mean Square of the Weighted Deviates*) von etwa 1 ausgedrückt wird. Ein signifikanter Beitrag durch charakteristische Linien höherer Ordnung zur Untergrundintensität, der von der Zirkonchemie abhängig und daher unsystematisch wäre, kann daher ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse belegen ferner eine gute Impulshöhen-Diskriminierung sowie eine gute Kollimation der Fluoreszenzstrahlung, wodurch alle Effekte höherer Ordnung ausreichend unterdrückt wurden. Beispiele von typischen Untergrundeichgeraden sind in Abb. 3.5 dargestellt.

Vergleicht man die Parameter $k(U)$ und $k(Pb)$ aus unterschiedlichen Meßreihen, so wird deutlich, daß sie sich statistisch signifikant voneinander unterscheiden, deren Verhältnisse, $k(Pb)/k(U)$, jedoch innerhalb der 2σ -Standardfehler gleich sind (Abb. 3.6A). Die Unterschiede spiegeln möglicherweise systematische Fehler bei der Bestimmung von \bar{Z} wider. Es ist anzunehmen, daß hierbei hauptsächlich Fehler bei der Kalibrierung der Haupt- und Nebenelemente, aber möglicherweise auch im Zirkon vorhandene, jedoch nicht analysierte Elemente eine Rolle spielen. Ferner können auch Abweichungen bei den analytischen Bedingungen für die Unterschiede zwischen Kalibrierungskonstanten aus den einzelnen Meßphasen verantwortlich sein. Auffällig ist jedoch, daß die Unterschiede der Verhältnisse $k(Pb)/k(Th)$ und $k(U)/k(Th)$ vielfach deutlich größer sind als deren Fehler (Abb. 3.6B). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der PET-Kristall für die Th-Analyse ständig gegen den routinemäßig benutzten LIF-Kristall gewechselt wurde und daher möglicherweise leichte unsystematische Abweichungen in der Spektrometereometrie aufgetreten sind.

Durch die hier vorgestellte Methode wird die Gesamtmeßzeit für einen Meßpunkt von etwa einer Stunde - die benötigt wird, wenn man den Untergrund mit gleicher Zählzeit mißt wie den Peak - auf weniger als eine halbe Stunde reduziert sowie gleichzeitig die Präzision erhöht (vgl. Abb. 3.2). Typische relative Fehler für repräsentative U-, Th- und Pb-Konzentrationen sind

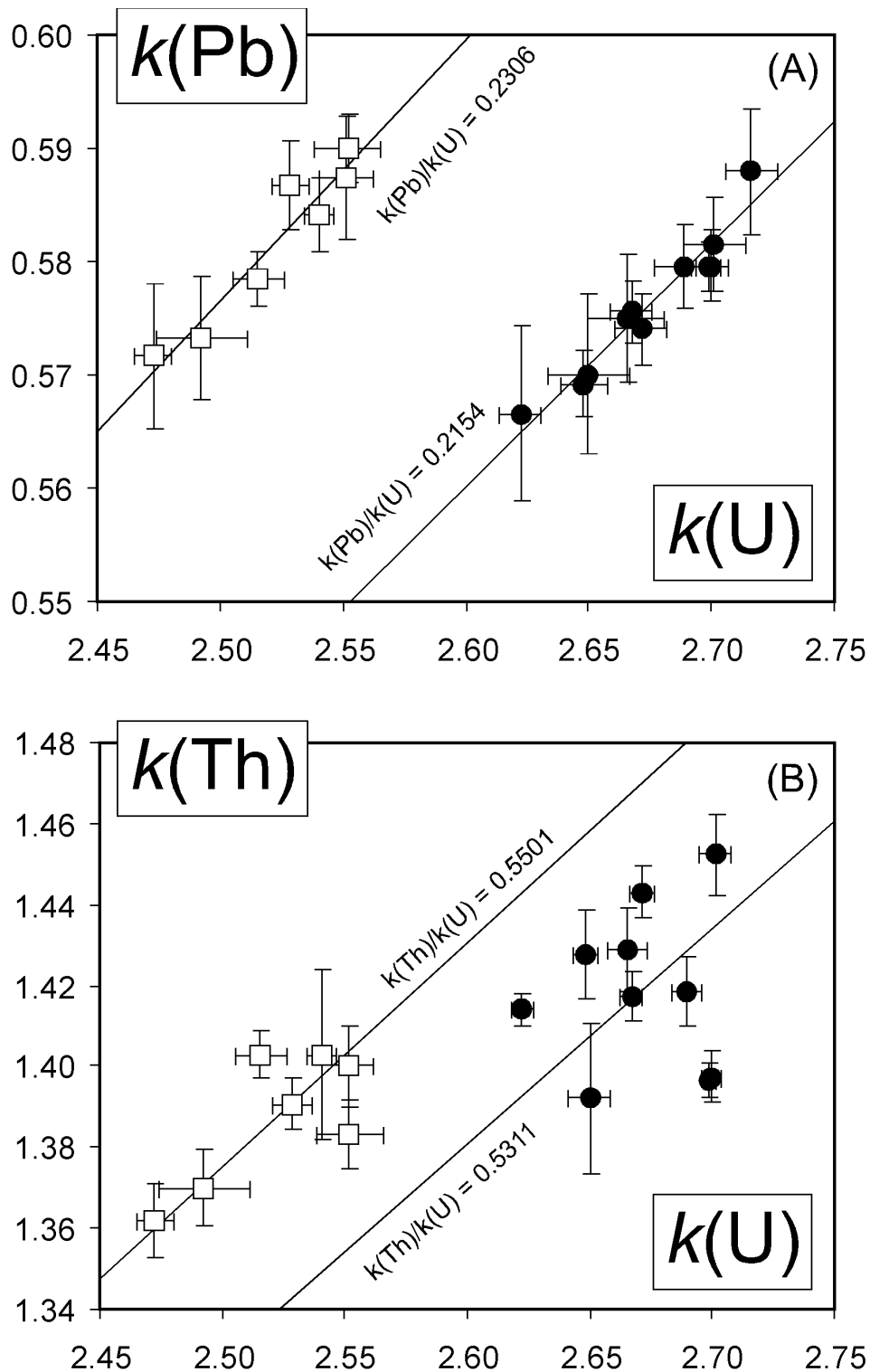


Abb. 3.6 Kovariation zwischen den Untergrund-Proportionalitätskonstanten $k(E_v)$ für Messungen bei 20 keV (offene Quadrate) und 25 keV (schwarze Kreise). (A) $k(Pb)$ gegen $k(U)$. (B) $k(Th)$ gegen $k(U)$. Die Fehlerbalken markieren den 2σ -Vertrauensbereich.

zusammen mit den theoretischen Nachweisgrenzen in der Tab. 3.4 aufgelistet. Der Unterschied dieser Methode zu den Eingangs erwähnten Methoden besteht hauptsächlich darin, daß die Zir-

Tab. 3.4 Theoretische Nachweisgrenzen (99%-Vertrauensniveau) und relative 1σ -Fehler für repräsentative U-, Th- und Pb-Konzentrationen (Peak-Zählzeit jeweils 900 Sekunden).

Probe	Nachweisgrenzen [Gew. %]			Relative Fehler [%]		
	UO ₂	ThO ₂	PbO	UO ₂ ^a	ThO ₂ ^b	PbO ^c
S1	0.010	0.010	0.009	5	9	21
S2	0.005	0.005	0.004	2	4	10
S4	0.016	0.015	0.013	10	13	30
S6	0.006	0.005	0.004	3	4	10
S8	0.010	0.011	0.010	5	10	22
	0.010	0.009	0.010	5	10	21
K169	0.010	0.009	0.010	5	10	21
N7	0.010	0.009	0.010	5	11	22
	0.006	0.005	0.004	2	4	10
N12	0.010	0.010	0.009	5	11	22
A764	0.010	0.010	0.010	5	11	22
	0.005	0.005	0.004	2	4	10
H1712	0.004	0.004	0.004	2	4	10
	0.004	0.003	0.003	3	4	9
S20 [†]	0.004	0.006	0.005	3	4	10
Sk685 [†]	0.005	0.004	0.004	2	4	10
	0.005	0.005	0.004	3	4	10
SK680 [†]	0.005	0.005	0.005	3	4	10
	0.004	0.005	0.004	3	4	10

[†] Nachweisgrenzen und relative Fehler für Meßdaten aus Kap. 5.

^a Relativer Fehler bei 0.10 Gew. %, ^b bei 0.05 Gew. % und ^c bei 0.02 Gew. %.

konproben selbst für die Untergrundkalibrierung verwendet werden. Auf diese Weise gehen jegliche Fehler in der mathematischen Formulierung der Bremsstrahlung bzw. des Untergrundes und vor allem auch systematische Fehler bei der Kalibrierung der Haupt- und Nebenelemente - und damit ein systematischer Fehler von \bar{Z} - in guter Näherung mit in die Konstante $k(E_\nu)$ ein.

3.6 Datenreduktion und Fehlerabschätzung

Die Auswertung der Meßergebnisse und Fehlerabschätzung erfolgte mit Hilfe hierfür während dieser Arbeit entwickelten 32 Bit Computerprogrammen (*ChemAge 2.0* und das Unterprogramm *BgReg 2.0*). Die Programme wurden unter der Entwicklungsoberfläche von Borland Visuell Delphi 3 erstellt. Im Folgenden sollen die mathematischen Algorithmen zur Datenreduktion beschrieben werden, um einen Einblick in die mathematische Auswertung der Analysedaten und den Fehlerrechnungen zu geben.

3.6.1 Bestimmung der Untergrundeichgeraden

Der erste Schritt nach einer Meßphase ist die Bestimmung der Untergrundeichgeraden. Mit dem Unterprogramm *BgReg 2.0* wurde zunächst $F_j(E_\nu)$ aus allen n Messungen eines Meßpunktes für jede Einzelmessung, j ($j = 1, \dots, n$), nach folgendem Schema berechnet: Im ersten Schritt wurde das Produkt

$$A_j = \bar{Z}_j^m \cdot F_{aj} \cdot R_j \quad (3.8)$$

mit \bar{Z}_j , m und R_j aus Gl. 3.3 bzw. Gl. 3.5 bestimmt. Der Absorptionskorrekturfaktor F_a wurde für diese Arbeit mit Hilfe der XMAS 2.0 Software auf Basis des *PAP*-Algorithmus berechnet (siehe Pouchou und Pichoir 1984). Daraufhin wurde der Mittelwert \bar{A} aus allen n Messungen eines Meßpunktes bestimmt:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{j=1}^n A_j}{n} \quad (3.9)$$

und dann $F_j(E_\nu)$ für die Einzelmessung j aus:

$$F_j(E_\nu) = i_j \cdot \bar{A} \quad (3.10)$$

mit i_j als Strahlstrom der j ten Messung auf dem jeweiligen Meßpunkt. Der Standardfehler von $F_j(E_\nu)$, $\sigma(F_j(E_\nu))$, wurde empirisch aus allen n Einzelmessungen eines Meßpunktes geschätzt und ergibt sich aus:

$$\sigma(F_j(E_\nu)) = i_j \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - \bar{A})^2}{(n-1)}} \quad (3.11)$$

Der Fehler des Mittelwertes von $F_j(E_\nu)$ ergibt sich bekanntlich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, indem man $\sigma(F_j(E_\nu))$ durch die Wurzel aus der Anzahl der Messungen teilt.

Aus $F_j(E_\nu)$ und den jeweiligen gemessenen Untergrundintensitäten konnten nun $k(\text{U})$, $k(\text{Th})$ und $k(\text{Pb})$ sowie deren Standardfehler nach dem Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate un-

ter Einbeziehung der Standardfehler der Mittelwerte von $F_j(E_v)$ und dem Fehler der Untergrundintensitäten berechnet werden. Mit dem Unterprogramm *BgReg 2.0* wurde zunächst $C(E_v)$ aus Gl. 3.5 geschätzt. In allen Fällen war $C(E_v)$ im Bereich des 1σ -Fehlers gleich Null, weshalb $k(U)$, $k(Th)$ und $k(Pb)$ direkt aus der Proportionalität $I_B(E_v) = k(E_v) \cdot F(E_v)$ berechnet werden konnten (vgl. Kap. 3.5.3).

3.6.2 Berechnung der U-, Th- und Pb-Konzentration sowie Abschätzung der Fehler

Im zweiten Schritt wurden dann mit dem Programm *ChemAge 2.0* die Konzentrationen von Uran, Thorium und Blei neu berechnet. In diesem Fall wurde zunächst $F_j(E_v)$ für jede Einzelmessung aus Gl. 3.10 berechnet. Aus $F_j(E_v)$ und der jeweiligen Proportionalitätskonstanten, $k(E_v)$, ergibt sich die Untergrundintensität aus Gl. 3.5. Der Standardfehler der Untergrundintensität einer einzelnen Messung, $\sigma(I_B(E_v))$, ergibt sich durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz aus dem empirischen Standardfehler der Einzelmessung von $F_j(E_v)$ aus Gl. 3.11 und dem Standardfehler von $k(E_v)$, $\sigma(k(E_v))$:

$$\sigma(I_B(E_v)) = \sqrt{F_j(E_v)^2 \cdot \sigma^2(k(E_v)) + k(E_v)^2 \cdot \sigma^2(F_j(E_v))} \quad (3.12)$$

Die Nettointensität ergibt sich aus der Peakintensität nach Abzug von $I_B(E_v)$ und im Falle der U-M β - und Pb-M α -Linie zusätzlich nach Abzug der diese Linien überlagernden Th-M ξ - bzw. Y-L γ -Ereignisse (siehe Kap. 3.5.1). Die Zählfehler dieser überlagernden Ereignisse wurden mit in die Fehlerberechnung der Nettointensitäten der U-M β - bzw. Pb-M α -Linie und somit in die Fehlerberechnung der Konzentrationen einbezogen. Für den Korrekturfaktor der jeweiligen Überlagerung wurde angenommen, daß er ohne Fehler ist. Die die U-M β -Linie überlagernden Th-M ξ -Ereignisse wurden folgerichtig erst nach Neuberechnung der Nettointensitäten der Th-M α -Linie abgezogen.

Aus den Nettointensitäten, den *PAP*-Korrekturfaktoren sowie den Standarddaten wurde daraufhin die Konzentration von Uran, Thorium und Blei aus Gl. 2.14 und Gl. 2.15 für alle Einzelmessungen eines Meßpunktes neu berechnet. Die Nettointensitäten von Probe und Standard wurden dabei zuvor noch auf einen Strahlstrom normiert. Nach Ausschluß von Ausreißern wurden die mittleren U-, Th- und Pb-Konzentrationen eines Meßpunktes aus allen Einzelmessungen berechnet. Der Fehler dieser mittleren Konzentrationen ergibt sich aus dem Gesetz der Fehler-

kombination. Zuletzt wurde ein gewöhnlich geringer konstanter Fehler, der sich aus mehrfach wiederholten Standardmessungen einer Meßperiode ergab, zum Standardfehler der Konzentration addiert.

3.6.3 Berechnung der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze, N_G , ist definiert als die Konzentration, die sich aus der kleinsten statistisch nachweisbaren Peakintensität ergibt. Wenn die Nettopeakintensität, d.h. die Differenz von Peak- und Untergrundintensität, P bzw. B , signifikant größer als Null ist, kann man davon ausgehen, daß der Peak tatsächlich existiert. Das geringste Peaksignal, das signifikant registriert werden kann, ist daher durch folgende Grenzbedingung gegeben:

$$P - B \geq u_\alpha \sqrt{\frac{P}{T} + \sigma_B^2} \quad (3.13)$$

wobei T die Zählzeit für den Peak und σ_B den Standardfehler für die berechnete Untergrundintensität repräsentiert. Da dies einer einseitigen Fragestellung entspricht, ist u_α dem Wert u unter der Standardnormalverteilung von u nach unendlich für den der Flächenanteil α ist. Auf dem 99%-Vertrauensniveau z.B. ist $u = 2.326$.

3.6.4 Prozedur zur Erkennung von analytischen Ausreißern

Instabilitäten im elektronischen System oder auch Gasdruckschwankungen im Zähler verursachen mitunter statistisch nicht erklärbar zusätzliche Nebenereignisse oder auch Einbrüche in den Zählraten (vgl. Abb. 3.1, S. 25). Diese Ausreißer müssen aus der Berechnung der mittleren Konzentration eines Meßpunktes ausgeschlossen werden, da sie den Mittelwert stark beeinflussen können. Da die statistischen Schwankungen von Zählereignissen einer Poisson-Verteilung folgen, konnte ein einfaches Verfahren zur Ausreißererkenung angewendet werden. Meßwerte, deren 2σ -Vertrauensintervalle den Mittelwert nicht einschließen, wurden zunächst als Ausreißer definiert. Bei jedem Meßpunkt wurde angenommen, daß zunächst nur ein Ausreißer vorhanden ist. Wenn der größte oder kleinste Meßwert (beinhaltet auch negative Konzentrationen) als Ausreißer erkannt wurde, wurde ohne diesen aus den verbleibenden Meßwerten ein neuer Mittelwert berechnet. Diese Prozedur wurde iterativ solange wiederholt bis kein Ausreißer mehr identifiziert werden konnte.

3.6.5 Statistische Auswertung und Altersbestimmung

Auch die Altersberechnungen wurden mit dem Programm *ChemAge 2.0* durchgeführt. Alle in Kapitel 2.2 beschriebenen mathematischen Methoden wurden im Programm implementiert. Für die Isochronenberechnung nach Suzuki und Adachi (1991a, b) wurde die Methode der kleinsten Abstandsquadrate auf der Basis des York-Algorithmus verwendet (York 1969). Zwei unterschiedliche Wichtungsmodelle wurden implementiert, kurz York I und York II. Beim York I-Modell - dem Originalalgorithmus von York (1969) - werden die einzelnen Meßpunkte umgekehrt proportional zum Quadrat ihrer Standardfehler unter Berücksichtigung der Fehlerkorrelation zwischen PbO und UO₂* gewichtet, während beim York II-Modell die Wichtung der einzelnen Meßpunkte umgekehrt proportional zum Quadrat ihrer tatsächlichen Abweichung von der Regressionsgeraden unter Vernachlässigung der Fehlerkorrelation erfolgt. Die Geradenparameter und Wichtungskoeffizienten werden beim York II-Modell solange iterativ neu berechnet bis keine signifikante Änderung beim Steigungsparameter mehr auftritt. Beim YORK I-Modell werden die Fehler der Geradenparameter grundsätzlich unabhängig von ihrer Lage zur Regressionsgeraden nur aus den individuellen Meßfehlern berechnet (*a-priori*-Fehler). Beim YORK II-Modell hingegen werden die Fehler auf Basis der tatsächlichen Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden geschätzt (*including scatter*-Fehler). Der *including scatter*-Fehler kann jedoch auch beim York I-Modell durch die Multiplikation der Geradenparameter mit der Wurzel aus dem *MSWD* berücksichtigt werden (vgl. York 1969). Neben der Anpassung mit Hilfe des York-Algorithmus kann mit dem Programm *ChemAge 2.0* auch die reduzierte Hauptachse sowie die Regressionsgerade $f(X) = aX$ berechnet werden (siehe Cameron *et al.* 1981), wobei bei letzterem Ansatz, kurz YORK I₀, die einzelnen Meßpunkte analog zum York I-Modell gewichtet werden. Die Schätzung der Parameter der besten Ebene im UO₂-ThO₂-PbO-Raum und ihrer Standardfehler erfolgte nach dem Algorithmus von Wendt (1984).

Zusätzlich zu den oben genannten chemischen Altern können mit dem Programm *ChemAge 2.0* auch die ungewichteten, \bar{t} , und fehlergewichteten, mittleren scheinbaren Alter, \bar{t}_σ , berechnet werden. Der Fehler von \bar{t}_σ wird dabei mit der gewichteten, mittleren quadratischen Abweichung multipliziert, wenn der auf diese Weise berechnete Fehler größer war als der Fehler, der sich aus der quadratischen Mittelung der Einzelfehler bzw. dem Gesetz der Fehlerkombination ergab. Diese Prozedur besitzt streng genommen keine mathematische Grundlage, liefert aber in Fällen bei denen die Meßwerte stärker streuen als ihre Einzelfehler vermuten lassen, vernünftige Fehler.

In dieser Arbeit wurden die \bar{t}_σ -Alter akzeptiert, wenn der Achsenabschnitt aus dem York-I-Modell mindestens mit 68%iger Wahrscheinlichkeit negativ war. Diese Vorgehensweise kann dadurch begründet werden, daß ein negativer Achsenabschnitt zumindest dann keine Bedeutung besitzt, wenn das U-Th-Pb-System der jeweiligen Meßbereiche geschlossen geblieben ist. Ein negativer Achsenabschnitt kann theoretisch dadurch entstehen, daß die U- und Th-armen Meßpunkte geringere gewöhnliche Pb-Gehalte besitzen als die U- und Th-reichen Meßpunkte. Grundsätzlich muß jedoch betont werden, daß die gewöhnlichen Pb-Gehalte in Zirkonen in der Regel sehr gering sind und daher vielfach vernachlässigt werden können. Da im Falle negativer Achsenabschnitte die Wahrscheinlichkeit für einen signifikanten, mittleren Gehalt an gewöhnlichem Blei noch geringer ist, ist die Angabe des \bar{t}_σ -Alters oder auch des YORK I₀-Alters eher gerechtfertigt. Beim YORK I₀-Modell wurde im folgenden ein Fehler von ± 0.0005 Gew. % PbO für den Achsenabschnitt von Null angenommen. Aus der Tab. 3.9 (S. 58, Kap. 3.7.2) wird auch deutlich, daß in Fällen bei denen der YORK I-Achsenabschnitt negativ war, die YORK I₀- und die \bar{t}_σ -Alter auch besser mit den konventionellen Altern übereinstimmen.

Einzelne Datenpunkte wurden von der Altersdatierung ausgeschlossen, wenn ihre 2 σ -Ellipsen die York II-Isochrone, die mit diesen Punkten berechnet wurde, nicht überlagern. Das York II-Modell eignet sich sehr gut für die Erkennung von Ausreißern, da es relativ robust gegenüber einzelnen Ausreißern ist. Nachdem die Ausreißer auf diese Weise erkannt wurden, wurde mit den verbleibenden Meßpunkten die anderen Modellrechnungen durchgeführt.

Während dieser Arbeit wurde aus den Meßwiederholungen deutlich, daß bei einigen Meßpunkten die Peakintensitäten der U-M β , Th-M α und Pb-M α -Linie z.T. stark korreliert sind (vgl. Abb. 3.1, S. 25). Eine signifikante Kovarianz zwischen den U-, Th- und Pb-Intensitäten wurde z.B. innerhalb von ausgeprägt zonierten, heterogenen Zirkone beobachtet, die hier vermutlich durch leichte Schwankungen des Elektronenstrahls entstanden sind. Aber auch durch andere instrumentelle Schwankungen oder Effekte kann potentiell eine Korrelation verursacht werden, wie z.B. durch Schwankungen des Strahlstroms oder des Gasdruckes im Durchflußzähler, durch eine Drift der Spektrometer während der Messung, durch Defokussierungseffekte oder aber auch durch eine mit zunehmender Meßzeit erhöhte Absorption durch einen entstehenden Wall aus Kohlenstoff um den Meßpunkt. Diese Effekte verursachen auch einen systematischen Fehler in der U-, Th- und Pb-Analyse, ohne aber notwendigerweise das PbO-UO₂*-Verhältnis stark zu beeinflussen. Eine positive Korrelation der U-, Th und Pb-Intensitäten ergibt sich aber auch direkt aus der Prozedur zur Bestimmung des Untergrundes, da die berechneten Untergrundintensitäten der Pb-M α -, U-M β und Th-M α -Linie alle von \bar{Z} abhängen. Mit Hilfe des Programm *ChemAge 2.0* wurden daher die Korrelationskoeffizienten zwischen den U-, Th- und Pb-

Konzentrationen aus den mehrfach wiederholten Einzelmessungen auf einem Meßpunkt empirisch geschätzt. Als Ausreißer definierte Einzelmeßwerte wurden dabei durch den Mittelwert der verbleibenden Meßwerte ersetzt (siehe Kap. 3.6.4). Wenn die Anzahl der Meßwiederholungen pro Meßpunkt kleiner als 4 war, wurde jedoch angenommen, daß die Korrelationskoeffizienten gleich Null sind. Aus den Korrelationskoeffizienten, r_{xy} , wurden dann „semi-empirische“ Kovarianzen, $\text{cov}(x,y)$, per Definition nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{cov}(x,y) = r_{xy} \sigma_x \sigma_y \quad (3.14)$$

wobei x und y für UO_2 , ThO_2 bzw. PbO stehen und σ den jeweiligen Standardfehler repräsentiert.

Aufgrund der Tatsache, daß für jede Einzelmessung der Untergrund individuell berechnet wurde (vgl. Kap. 3.6.2), geht auch die positive Korrelation zwischen den U-, Th- und Pb-Gehalten, die sich allein aus der Abhängigkeit der jeweiligen Untergrundintensitäten von \bar{Z} ergibt, mit in die „semi-empirischen“ Kovarianzen ein. Aus den Standardfehlern von UO_2 -, ThO_2 und PbO sowie den Kovarianzen wurde der Fehler von UO_2^* , die Fehlerkorrelation zwischen PbO und UO_2^* , $r(\text{Pb},\text{U}^*)$ sowie der Fehler des scheinbaren Alters für jeden Meßpunkt berechnet. Die mathematische Ableitung ist relativ lang und wird daher im Anhang D wiedergegeben.

3.7 U-Th-Gesamtblei-Datierungen von Zirkonen bekannten Alters

3.7.1 Zirkoneinkristalle aus Sri Lanka: Bestimmung empirischer Korrekturfaktoren

Die im folgenden verwendeten massenspektrometrischen Analysen von einzelnen Bruchstücken von zwei alluvialen Zirkonen aus Sri Lanka (SL-Z1 und SL-Z2) wurden am Max-Planck-Institut in Mainz von W. Todt durchgeführt, um die Genauigkeit der EMS-Zirkonanalyse direkt kontrollieren zu können. Details der analytischen Bedingungen und der vollständige analytische Datensatz finden sich im Anhang D.

Eine Voraussetzung für einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse beider Analysetechniken ist, daß die betreffenden Zirkone ausreichend homogen sind und keine Fremdminerale enthalten. Als potentielle Fremdminerale kommen vor allem Monazit, Thorit, Xenotim oder auch Apatit in Frage, die zu scheinbaren Abweichungen zwischen massenspektrometrisch und mit der EMS bestimmten U-, Th- und Pb-Konzentrationen führen können. Das U-Pb-Verhältnis ändert sich jedoch durch Fremdminerale nicht, wenn die Minerale kogenetisch sind und konkordante Iso-

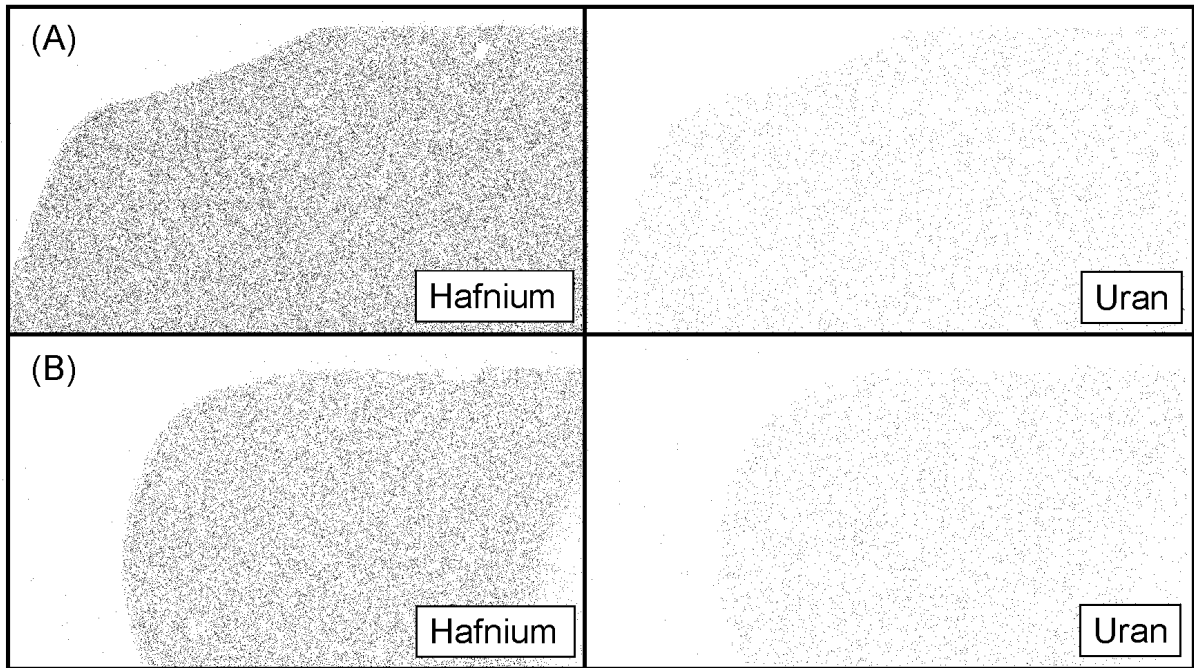


Abb. 3.7 U- und Hf-Verteilung **(A)** im Zirkon SL-Z1 und **(B)** im Zirkon SL-Z2. Die Verteilungsbilder wurden mit der Protonen-Mikrostrahlsonde (PIXE) erstellt. Der schmale, Hf- und U-freie Bereich unten rechts beim Zirkon SL-Z2 ist durch eine Schicht von Leitsilber entstanden. Die Bildbreite beträgt in beiden Fällen ca. 7 mm.

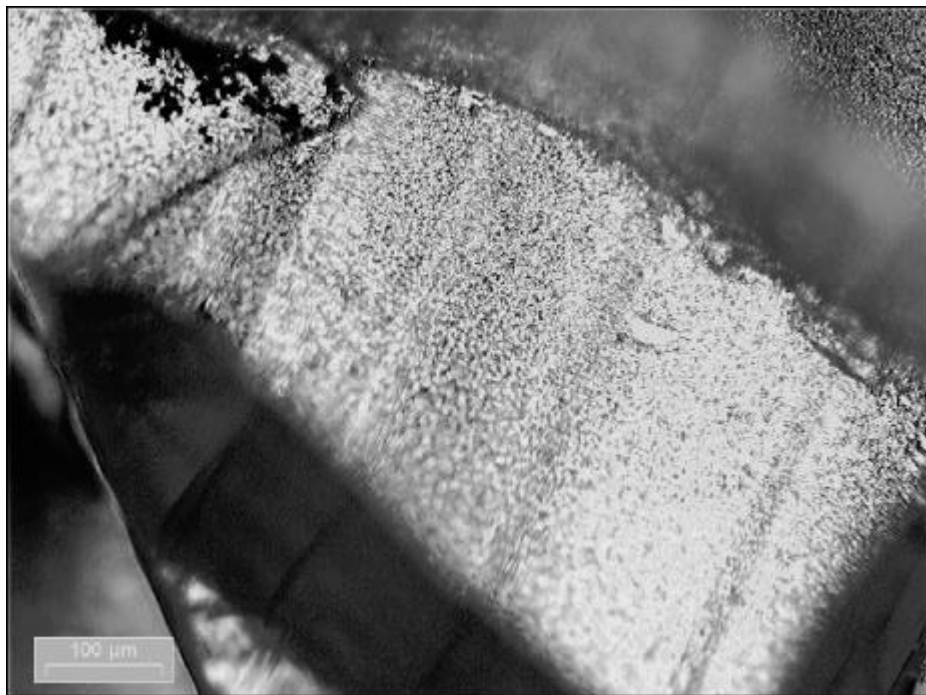


Abb. 3.8 Ein Bruchstück vom Zirkon SL-Z2 unter gekreuzten Polarisatoren.

3. Methodik

topenverhältnisse besitzen. Mit der Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen mit einem Polarisations- als auch mit einem Stereomikroskop konnte zunächst weder ein Zonarbau noch konnten Fremdmineral-Einschlüsse festgestellt werden. Auch EMS-Messungen sowie Elementverteilungsbilder an den noch unzerbrochenen Einkristallen, die mit der 2 MeV Protonen-Mikrostrahlsonde (PIXE) am 1. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg erstellt wurden (siehe Niecke 1991), ließen in beiden Zirkonen keine Wachstumszonierungen oder Fremdmineral-Einschlüsse erkennen (Abb. 3.7). Die PIXE eignet sich zur Erkennung von Fremdmineral-Einschlüssen besser als die EMS, da die Protonen Röntgenfluoreszenzstrahlung

Tab. 3.5 Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen von einzelnen Bruchstücken der alluvialen Zirkone SL-Z1 und SL-Z2 aus Sri Lanka.

Probe [§]	U [ppm]	Th [ppm]	Pb* [ppm]	Alter [Ma]				chemisch
				$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	
Zirkon SL-Z1 (Diskordia-Alter: 538 ± 7 Ma)								
BS-A	2306 ± 20	660 ± 4	198.1 ± 0.7	516	521	539	578	537 ± 6
BS-B	2253 ± 4	696 ± 6	198.9 ± 0.8	529	531	538	560	548 ± 6
\bar{X}_σ	2255 ± 20	671 ± 34	198.5 ± 0.5	523	526	539	569	549 ± 6[†]
Zirkon SL-Z2 (Diskordia-Alter: 567 ± 1 Ma)								
BS-A	2673 ± 6	476 ± 6	235.3 ± 0.5	551	554	567	507	565 ± 4
BS-B	2674 ± 4	466 ± 6	236.6 ± 0.5	553	556	566	520	570 ± 4
BS-C	2593 ± 6	431 ± 4	229.9 ± 0.5	555	558	567	530	572 ± 4
\bar{X}_σ	2647 ± 48	450 ± 28	233.9 ± 4.0	553	556	567	519	569 ± 14[†]
Gewichteter Mittelwerte aus den Bruchstücken A und B								
\bar{X}_σ	2674 ± 2	469 ± 5	236 ± 1.0	552	555	566	514	568 ± 2[†]

[§] \bar{X}_σ repräsentiert jeweils den fehlergewichteten Mittelwert.

* Die ²⁰⁴Pb-Konzentrationen beider Zirkone liegen deutlich unter 0.1 ppm.

[†] Die chemischen Alter wurden aus den mittleren U-, Th- und Pb-Konzentrationen berechnet.

Die angegebenen Fehler entsprechen der 2σ-Standardabweichung. Kursive Fehlerangaben bedeuten, daß der Fehler mit der fehlergewichteten mittleren quadratischen Abweichung multipliziert wurde, da der auf diese Weise berechnete Fehler größer ist, als der Fehler, der sich aus der quadratischen Mittelung der Einzelfehler bzw. dem Gesetz der Fehlerkombination ergibt.

bis ca. 30 µm Tiefe im Zirkon erzeugen und dadurch ein im Vergleich zur EMS größeres Volumen angeregt wird (vgl. Niecke 1991). Erst nachdem der Zirkon SL-Z2 für die massenspektrometrischen Analysen in mehrere Bruchstücke zerlegt wurde, wurden in einem einzelnen Bruchstück unter gekreuzten Polarisatoren alternierende ca. 30 und 100 µm Bänder unterschiedlicher Interferenzfarbe sichtbar (Abb. 3.8). Dieser zumindest teilweise vorhandene Zonarbau

3. Methodik

Tab. 3.6 EMS-Analysenergebnisse (U, Th und Pb) von einzelnen Bruchstücken (BS) der Zirkone SL-Z1 und SL-Z2 aus der Sri Lanka bzw. vom unzerbrochenen Kristall (KR). Zusätzlich sind die Verhältnisse aus den massenspektrometrisch (MS) und mit der EMS bestimmten U-, Th- und Pb-Konzentrationen aufgeführt. Die für den Zirkon SL-Z1 bestimmten Verhältnisse wurden als empirischen Korrekturfaktoren benutzt (siehe Text).

Probe [§]	U [ppm]	Th [ppm]	Pb [ppm]	<i>chemisches</i> <i>Alter</i> [Ma]	Empirische Korrekturfaktoren (F_{emp})		
					U_{MS}/U_{EMS}	Th_{MS}/Th_{EMS}	Pb_{MS}/Pb_{EMS}
<i>Zirkon SL-Z1</i>							
BS-1 (15)	2555 ± 78	913 ± 72	195 ± 56	471 ± 130			
BS-2 (15)	2667 ± 88	964 ± 92	221 ± 44	509 ± 106			
BS-3 (15)	2564 ± 66	996 ± 84	227 ± 66	538 ± 150			
BS-1 (20)	2475 ± 70	923 ± 56	201 ± 38	498 ± 90			
BS-2 (20)	2539 ± 64	975 ± 56	216 ± 42	519 ± 96			
BS-3 (20)	2504 ± 66	835 ± 104	227 ± 36	558 ± 96			
KR (25)	2594 ± 27	1010 ± 54	233 ± 36	546 ± 80			
\bar{X}_G (alle)	2546 ± 58	957 ± 39	218 ± 16	523 ± 38	0.886 ± 0.022	0.701 ± 0.046	0.911 ± 0.066
<i>Zirkon SL-Z2</i>							
BS-1 (15)	3137 ± 80	652 ± 33	261 ± 38	532 ± 74			
BS-1 (20)	3011 ± 66	598 ± 28	240 ± 44	512 ± 90			
BS-1 (25)	3162 ± 52	720 ± 64	258 ± 48	520 ± 92			
KR (25)	3246 ± 116	723 ± 64	274 ± 44	537 ± 84			
\bar{X}_G (alle)	3108 ± 104	666 ± 78	259 ± 22	532 ± 46	0.852 ± 0.032	0.673 ± 0.088	0.903 ± 0.078
Verhältnisse ohne Bruchstück C aus Tab. 3.5					0.860 ± 0.028	0.704 ± 0.080	0.911 ± 0.078

§ Die bei den jeweiligen Messungen verwendete Beschleunigungsspannung [keV] ist in Klammern in der ersten Spalte mit angegeben. \bar{X}_G repräsentiert jeweils den fehlergewichteten Mittelwert.

Die angegebenen Fehler entsprechen der 2σ -Standardabweichung. Kursive Fehlerangaben bedeuten, daß der empirische Fehler mit der fehlergewichteten mittleren quadratischen Abweichung multipliziert wurde, da dieser größer ist, als der Fehler, der sich aus der quadratischen Mittelung der Einzelfehler bzw. dem Gesetz der Fehlerkombination ergibt.

im Zirkon SL-Z2 wird auch durch die massenspektrometrischen Analysedaten widerspiegelt (Tab. 3.5). Die U-, Th- und Pb-Gehalte von zwei der untersuchten Bruchstücke (A und B) stimmen zwar sehr gut überein, die Analyse eines dritten Bruchstücks (BS-C) ergab jedoch signifikant niedrigere U-, Th- und Pb-Konzentrationen. Aber auch die beiden analysierten Bruchstücke vom Zirkon SL-Z1 besitzen signifikant voneinander abweichende U- und Th-Konzentrationen. Die Pb-Gehalte sind jedoch im Bereich der Fehler identisch. Betrachtet man die Concordia-Diagramme für die Analysen der einzelnen Bruchstücke beider Zirkone, so ist ferner auffällig, daß sich die 2σ -Ellipsen der Isotopenverhältnisse der drei Bruchstücke vom Zirkon

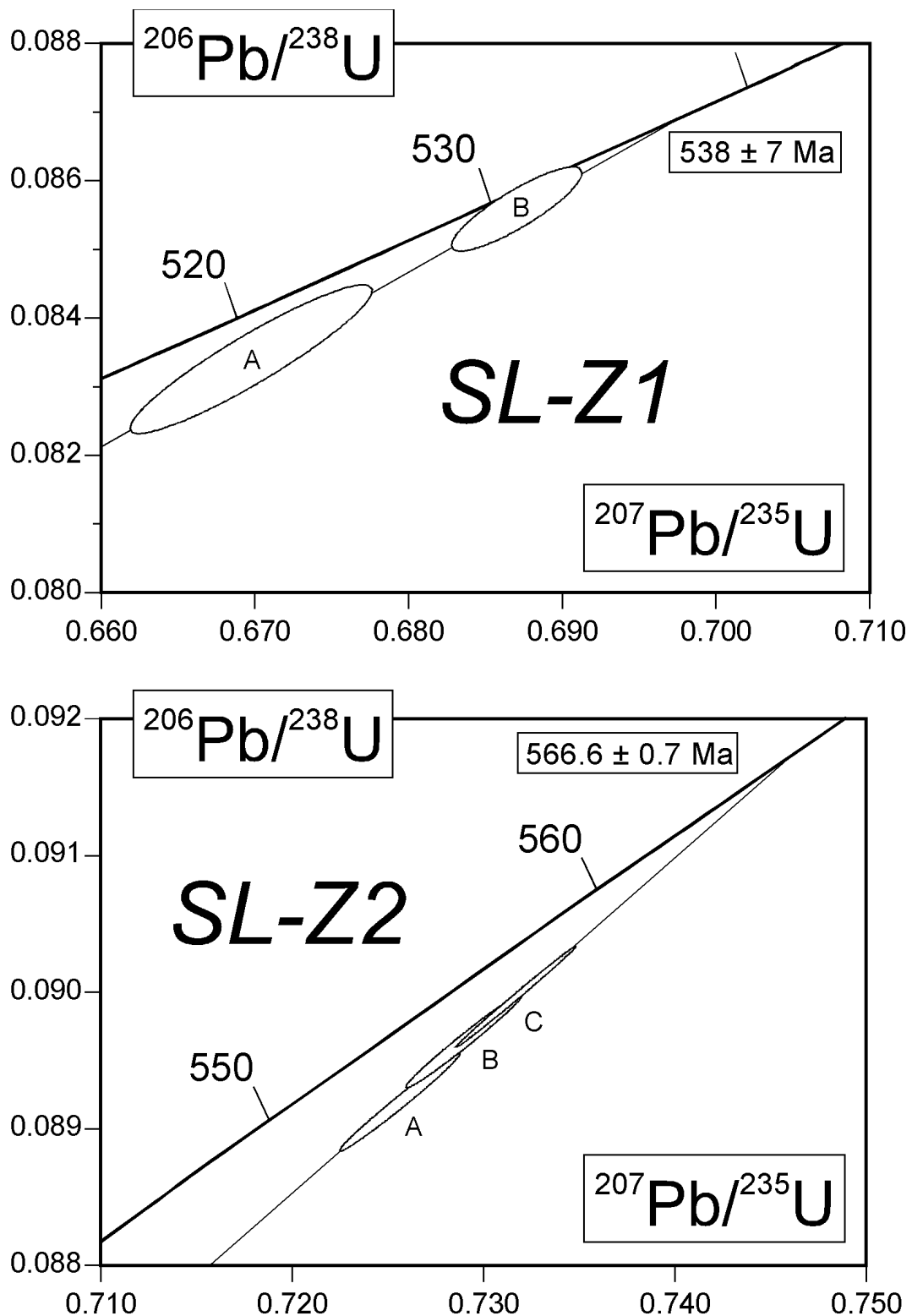


Abb. 3.9 Isotopenverhältnisse von Bruchstücken der Zirkone SL-Z1 und SL-Z2 im Concordia-Diagramm. Die Diskordia wurde durch den Ursprung gelegt. Fehlerellipsen markieren den 2σ -Vertrauensbereich.

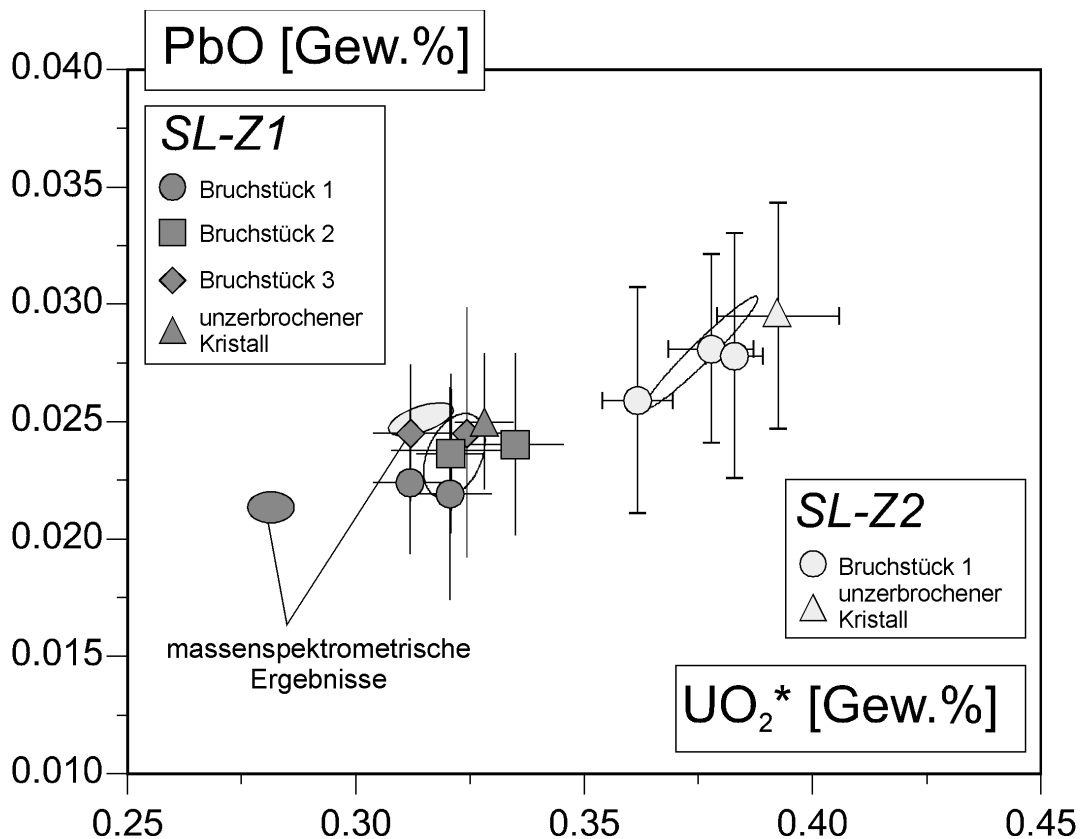


Abb. 3.10 Diagramm PbO gegen UO_2^* für Analysen von den Zirkonen SL-Z1 und SL-Z2. Die Fehlerbalken markieren den 2σ -Vertrauensbereich der Einzelmessung, während die beiden Ellipsen den 2σ -Vertrauensbereich der gewichteten Mittelwerte aus allen Analysedaten eines Zirkons beschreiben.

SL-Z2 überlagern, nicht jedoch die Fehlerellipsen der Isotopenverhältnisse der beiden Bruchstücke vom Zirkon SL-Z1 (Abb. 3.9). Des Weiteren liefern beide Zirkone nur wenig diskordante U-Pb-Isotopenverhältnisse. Da die Abweichung zwischen den beiden Bruchstücken vom Zirkon SL-Z1 für Uran und Thorium nur etwa 2 bzw. 5 Prozent beträgt, erscheint dieser Zirkon jedoch für vergleichende Betrachtungen hinreichend homogen zu sein. Die gute Übereinstimmung ist ferner ein weiterer Beleg dafür, daß signifikante Anteile von Fremdmineral-Einschlüssen ausgeschlossen werden können. Dies wird auch durch die Übereinstimmung der EMS-Daten von drei einzelnen Bruchstücken dieses Zirkons innerhalb der 2σ -Vertrauensbereiche deutlich (Abb. 3.10, Tab. 3.6). Aufgrund des zumindest partiell vorhandenen Zonarbaus muß im Falle des Zirkons SL-Z2 hingegen eine inhomogene U-, Th- und Pb-Verteilung angenommen und daher bei der Interpretation der Meßdaten mit berücksichtigt werden. Die mit der EMS (aber auch die massen-

spektrometrisch) bestimmten Pb-Gehalte und UO_2^* -Werte sind signifikant korreliert, d.h. zumindest die PbO- UO_2^* -Verhältnisse sind im Bereich der Fehler konstant (Abb. 3.10).

Vergleicht man nun EMS-Daten beider Zirkone mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie, so werden statistisch signifikante Abweichung von ca. 9 % und 11 % bei den Pb- und U- und bis ca. 30 % bei den Th-Ergebnissen deutlich (Tab. 3.6). Die Verhältnisse zwischen den Ergebnisse beider Analysemethoden sind dabei für alle drei Elemente im Bereich der 2σ -Fehler gleich, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich hierbei um systematische Abweichungen handelt. Die Übereinstimmung wird noch deutlicher, wenn man Bruchstück BS-C vom Zirkon SL-Z2 aus der Mittelwertberechnung ausschließt (siehe Tab. 3.5).

Ungewöhnlich ist jedoch das invers-diskordante $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ -Alter vom Zirkon SL-Z1 sowie bei beiden Zirkone ein chemisches Alter, das größer ist als das obere Schnittpunktalter und als das $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter. Dies deutet möglicherweise auf einen systematischen analytischen Fehler bei der Th-Analyse hin, da U/Pb-Datierungen von diskordanten Zirkonen gewöhnlich $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ -Alter liefern, die niedriger liegen als die $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ - und $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter (vgl. Geyh und Schleicher 1990). Ionensonden-Analysen von einem alluvialen Edelstein-Zirkon von Sri Lanka, der ein mit dem Zirkon SL-Z2 vergleichbares U/Pb-Alter von 552 Ma besitzt, ergaben jedoch ebenfalls invers-diskordante $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ -Alter (McLaren *et al.* 1994). Aus allen Ionensondenanalysen von diesem Zirkon ergibt sich ferner ein mittleres chemisches Alter, das ebenfalls höher ist als das Diskordia-Alter sowie das mittlere $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter. Dies macht deutlich, daß es sich hier nicht notwendigerweise um einen analytischen Fehler handeln muß.

Aufgrund der Tatsache, daß keine Fremdmineral-Einschlüsse erkennbar sind, die zu einer Verdünnung der U-, Th- und Pb-Konzentration geführt haben könnten, muß derzeit davon ausgegangen werden, daß die Abweichungen durch systematische Fehler bei der EMS-Analyse entstanden sind. Diese können (1) durch eine falsche Untergrundbestimmung, (2) durch die Verwendung einer falschen chemischen Zusammensetzung des Standards oder (3) durch Fehler in der Matrixkorrektur erzeugt werden. Ein Fehler bei der Untergrundbestimmung kann (i) durch eine Überlagerung durch andere charakteristische Linien an der gemessenen Untergrundposition, (ii) durch eine falsche Extrapolation des Untergrundes auf die Position der betreffenden charakteristischen Linie, aber (iii) auch durch die Messung des Untergrundes an einer Absorptionskante entstehen. Jede charakteristische Linie wird von einer Absorptionskante auf der Seite zur kürzeren Wellenlänge begleitet, die eine lokale Erniedrigung des Untergrundes erzeugt. Dies ist in einem Spektrometerscan zumindest für die U-M α - und ansatzweise für die Th-M α -Linie erkennbar (Abb. 3.11C). Die ausgewählten Untergrundpositionen liegen jedoch nicht auf einer

Absorptionskante. Der Untergrund der U-M β -, Th-M α - und Pb-M α -Linie kann ferner im Bereich zwischen den Untergrundpositionen in sehr guter Näherung durch eine lineare Funktion der Wellenlänge beschrieben werden. Auffällig ist jedoch im Bereich der U- und Th-Linien bei einer Wellenlänge von $\sim 4.03 \text{ \AA}$ ein 'Knick' im Untergrundspektrum (Abb. 3.11). Die Untergrundpositionen wurden so gewählt, daß auch eine Überlagerung durch Linien höherer Ordnung ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Eine Überlagerung durch Linien höherer Ordnung würde jedoch zu hohe Untergrundintensitäten zur Folge haben, woraus zu niedrige und nicht zu hohe Konzentrationen resultieren. Als potentielle Fehlerquellen bleiben daher nur die Möglichkeiten (2) und (3).

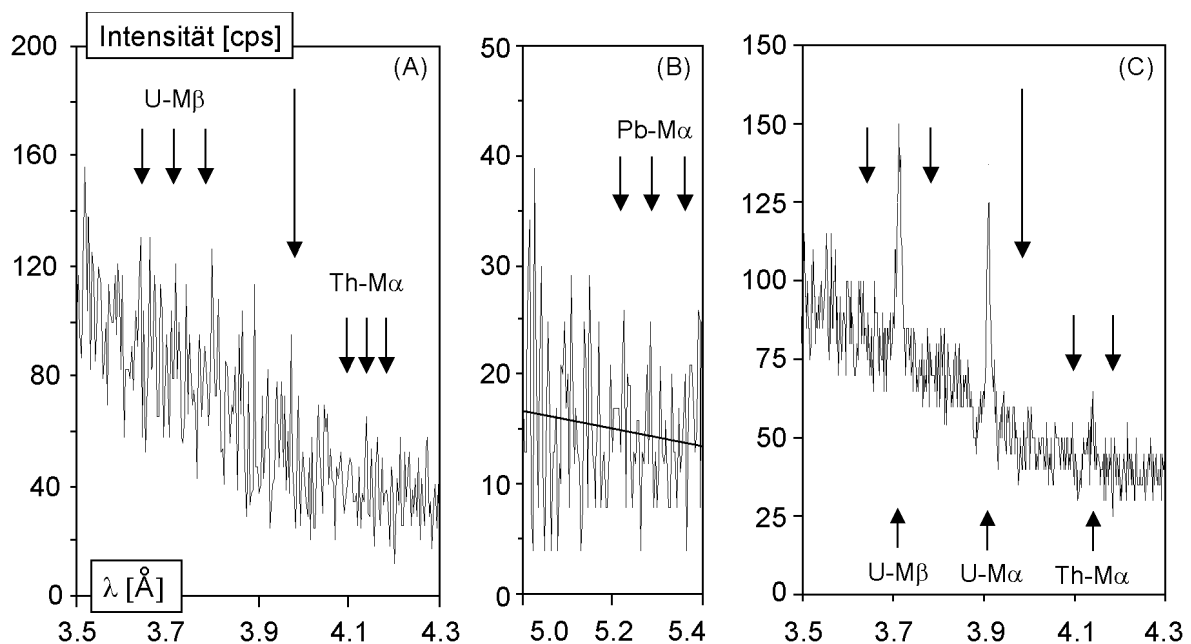


Abb. 3.11 (A) und (B) Spektrometerscan von einem synthetischen Zirkon ohne U-, Th- und Pb-Gehalte und (C) von einem natürlichen Zirkon (Z27 aus der Probe S4). Die Peakintensitäten für die U-M β - und Th-M α -Linie entsprechen etwa 0.3 Gew. % UO_2 bzw. 0.05 Gew. % ThO_2 . Die Lage der U-M β -, Th-M α - und der Pb-M α -Linie sowie die Positionen der jeweiligen Untergrundmessungen sind durch kurze Pfeile markiert. Auffällig sind Einbrüche in den Untergrundzählraten links vom Peak der U-M α - und Th-M α -Linie (siehe Text). Der lange Pfeil markiert die Lage eines 'Knick' im Untergrundspektrum. (Analytische Bedingungen: 20 keV und ~ 100 nA).

Die Differenz der Pb- und U-Ergebnisse von etwa 10 Prozent kann derzeit am ehesten durch ungenaue Korrekturfaktoren erklärt werden. Beide Zirkone wurden sowohl mit einer Beschleunigungsspannung von 15 als auch mit 20 und 25 keV analysiert, um zu testen, ob die Abweichungen möglicherweise systematisch von der verwendeten Beschleunigungsspannung abhän-

gen. Dies ist jedoch nicht der Fall (vgl. Tab. 3.6). Ferner wurden für den Zirkon SL-Z1 auch die klassischen *ZAF*-Korrekturfaktoren berechnet, um zu überprüfen, ob nicht mit Hilfe der *ZAF*-Korrektur eine bessere Übereinstimmung erreicht werden könnte. Das Gegenteil ist jedoch der Fall: eine *ZAF*-Korrektur würde zu noch höheren U-, Th- und Pb-Konzentrationen führen, d.h. die Konzentrationen würden noch weiter „überkorrigiert“² (Tab. 3.7). Die größten Unterschiede zwischen der *ZAF* und *PAP*-Korrektur liegen dabei bei dem Korrekturfaktor für die Absorption.

Tab. 3.7 Vergleich zwischen den *PAP*- und den klassischen *ZAF*-Korrekturfaktoren bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen.

Linie	Pb-M α		Th-M α		U-M β	
Modell	<i>PAP</i> [†]	<i>ZAF</i> [‡]	<i>PAP</i>	<i>ZAF</i>	<i>PAP</i>	<i>ZAF</i>
E ₀ = 25 keV						
<i>F_a</i>	0.673	0.613	0.846	0.795	0.864	0.811
<i>F_b + F_s</i>	0.927	0.934	0.916	0.942	0.769	0.797
<i>F_f</i>	1.000		0.993		1.000	
<i>F</i>	0.624	0.573	0.770	0.744	0.664	0.646
E ₀ = 20 keV						
<i>F_a</i>	0.741	0.679	0.886	0.840	0.903	0.856
<i>F_b + F_s</i>	0.920	0.927	0.910	0.936	0.756	0.777
<i>F_f</i>	1.000		0.994		1.000	
<i>F</i>	0.682	0.629	0.801	0.782	0.683	0.665
E ₀ = 15 keV						
<i>F_a</i>	0.819	0.761	0.925	0.890	0.939	0.904
<i>F_b + F_s</i>	0.911	0.917	0.903	0.928	0.736	0.746
<i>F_f</i>	1.000		0.995		1.000	
<i>F</i>	0.746	0.698	0.831	0.822	0.691	0.674

Alle Korrekturfaktoren wurden für die mittlere Zusammensetzung des Zirkons SL-Z1 aus Tab. 3.8 und den in Tab. 3.2 angegebenen Standards berechnet.

† Die *PAP*-Korrekturfaktoren wurden mit Hilfe der XMAS 2.0-Software nach dem Modell von Pouchou und Pichoir (1984) berechnet.

‡ Die *ZAF*-Korrekturfaktoren wurden unter Verwendung des Modells von Philibert für die Absorptionskorrektur nach dem Schema durchgeführt, das in Reed (1975) wiedergegeben ist. Die Massenschwächungskoeffizienten stammen von Veigele (1973, in Zschornack 1989). Die Fluoreszenzkorrektur ist bei beiden Modellen gleich.

² Es muß hierbei beachtet werden, daß die Korrekturfaktoren definiert sind als $F = F_{\text{Std}}/F_{\text{Pr}}$, mit F_{Std} und F_{Pr} als Korrekturfaktor für die gemessene Intensität auf dem Standard bzw. der Probe, d.h. die scheinbaren Konzentrationen müssen durch die Korrekturfaktoren geteilt werden.

Dieser Vergleich macht deutlich, daß Ungenauigkeiten in der mathematischen Beschreibung der physikalischen Prozesse, die bei der Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung durch Elektronen auftreten, aber möglicherweise auch ungenau bestimmte Massenschwächungs- oder Rückstreuungselektronen-Korrekturfaktoren die Genauigkeit der Analyse stark beeinflussen können. Dies gilt insbesondere, wenn, wie im vorliegenden Fall, hohe Korrekturen notwendig sind.

Die Abweichungen bei Thorium zwischen Massenspektrometrie und EMS-Analytik lassen sich hingegen nicht einfach durch eine ungenaue Korrektur erklären, da schon die scheinbaren Konzentrationen, d.h. die unkorrigierten Konzentrationen höher liegen als die, die massenspektrometrisch bestimmt wurden. Eine ungenau bestimmte Zusammensetzung des kommerziell erworbenen, natürlichen Monazitstandards ist ebenfalls nicht anzunehmen, da eine relative Abweichung von 30 % von der angegebenen Th-Konzentration höchst unwahrscheinlich ist. Da keine weiteren Th-Standards zur Verfügung standen, um einen Kreuztest durchzuführen, konnte diese Möglichkeit jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Differenz der Th-Ergebnisse kann derzeit nicht erklärt werden.

Aufgrund der Tatsache, daß die Abweichungen zwischen beiden Analysetechniken systematisch sind, können die Verhältnisse aus massenspektrometrisch und mit der EMS bestimmten U-, Th- und Pb-Konzentrationen als empirische Korrekturfaktoren genutzt werden, mit denen die bis dahin gewonnenen Meßdaten korrigiert werden konnten (Tab. 3.6). **Hierdurch wird die Genauigkeit der U-, Th- und Pb-EMS-Analysen an die Genauigkeit der massenspektrometrischen Analyse gekoppelt.** Es wurden hierbei jedoch nur die Korrekturfaktoren verwendet, die sich allein aus den Meßdaten vom Zirkon SL-Z1 ergeben, da dieser Zirkon ausreichend homogen ist. Die in der Tab. 3.6 angegebenen Fehler der Korrekturfaktoren wurden dabei nicht mit in die Fehlerberechnung der U-, Th- und Pb-Konzentration einbezogen.

Der Korrekturfaktor für Thorium bedarf jedoch weiterer analytischer Kontrollen. Es ist durchaus denkbar, daß die Abweichung zwischen Massenspektrometrie und EMS-Analytik nicht allein auf einen Fehler bei der EMS-Analytik zurückzuführen ist. Weitere Messungen mit anderen etablierten Methoden sind notwendig, um die Th-Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse abzusichern. Es sei aber betont, daß auch ein größerer systematischer Fehler bei der Th-Analyse in der Regel keinen großen Einfluß auf die im folgenden vorgestellten Meßergebnisse hat, da der Beitrag des ^{232}Th -Zerfalls in Zirkonen an der Gesamtbleiproduktion aufgrund eines niedrigen Th-U-Verhältnis in Zirkonen gewöhnlich sehr gering ist. Dies wird im Kap. 3.7.3 noch näher diskutiert.

Die Haupt- und Spurenelementkonzentrationen beider Zirkone, die mit der EMS bestimmt wurden, sind zum Zwecke der Vollständigkeit in der Tab. 3.8 zusammengefaßt.

Tab. 3.8 EMS-Analysedaten [in Gew. %] von den Zirkonen SL-Z1 und SL-Z2

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Total*
SL-Z1	66.42 ± 12	31.18 ± 12	1.26 ± 4	0.243 ± 6	0.070 ± 18	0.148 ± 16	< 0.005	99.68
SL-Z2	67.21 ± 84	31.27 ± 14	0.54 ± 8	0.015 ± 6	0.006 ± 5	0.041 ± 10	0.006 ± 5	99.46

* beinhaltet die massenspektrometrisch bestimmten U-, Th und Pb-Konzentrationen aus Tab. 3.5. Die Fehlerangaben entsprechen der empirischen 2σ-Standardabweichung aus mehreren Messungen und beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen nach dem Komma.

3.7.2 Zirkone aus radiometrisch datierten Referenzproben: Calcium im Zirkon als Kriterium für diskordante Meßpunkte

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Zirkonen aus den radiometrisch datierten Referenzproben dargestellt. Eine besondere Bedeutung wird hier dem Problem der Erkennung diskordanter Datenpunkte beigemessen. Die analytischen Bedingungen für die einzelnen Proben sind in den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 zusammengefaßt. Die vollständigen Analysedaten sind im Anhang C in der Tab. C1 aufgelistet.

Betrachtet man zunächst die Diagramme PbO gegen UO₂* für die verschiedenen Zirkonproben in Abb. 3.12, so scheinen die Isochronenalter bzw. die \bar{t}_σ -Alter für die Zirkone der Proben S4, S8, K169, N7, N12 und H1712 mit mehr oder weniger willkürlich ausgewählten Meßdaten berechnet worden zu sein. Die Meßdaten streuen sehr stark und beschreiben z.T. objektiv nicht auflösbare „Punktwolken“, was auf eine starke Störung des U-Th-Pb-Systems schließen läßt. Im Laufe der Arbeit wurde offensichtlich, daß in den Fällen, wo hohe Ca-Gehalte in den Zirkonen nachgewiesen wurden, die scheinbaren Alter systematisch mit den Ca-Gehalten korreliert sind (Abb. 3.13). Apatiteinschlüsse können in der Regel nicht für eine Ca-Anreicherung verantwortlich gemacht werden, da ansonsten eine Korrelation zwischen den Ca- und P-Gehalten zu erwarten wäre. Nur die Ca- und P-Gehalte von Zirkonen der Probe S1 ergeben ein P-Ca-Oxidverhältnis von 0.74 ± 0.06 , das gut mit dem Verhältnis von stöcheometrischem Fluorapatit übereinstimmt ($P_2O_5/CaO = 0.76$). In diesem Fall ergaben drei Analysen Ca-Gehalte von mehr als 0.18 Gew. % CaO von denen auch nur eine leicht diskordant ist (Z2-1, Z2-2 und Z2-3, vgl. Anhang C und Abb. 3.12J).

Aus der Abb. 3.13 ist ersichtlich, daß Meßpunkte mit Ca-Gehalten kleiner als ca. 0.2 Gew. % die höchsten Alter liefern, die auch gut mit dem jeweiligen radiometrischen Alter übereinstimmen. Die scheinbaren Alter nehmen nach einer kleinen Ca-Verteilungslücke (schattierter Bereich in Abb. 3.13) zwischen ca. 0.1 und 0.2 Gew. % CaO systematisch mit zunehmenden Ca-

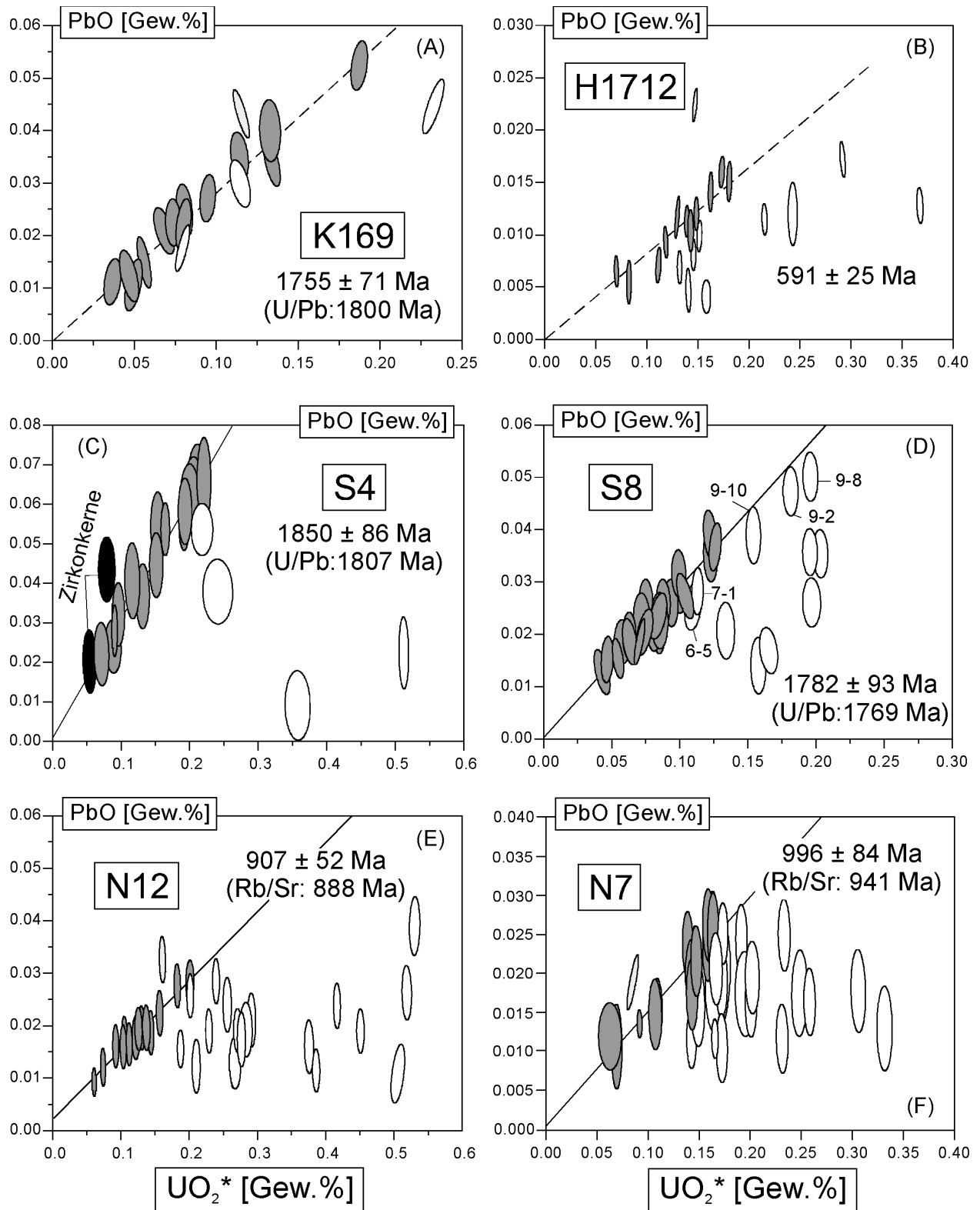


Abb. 3.12 (Abbildungsuntertitel auf Seite 54)

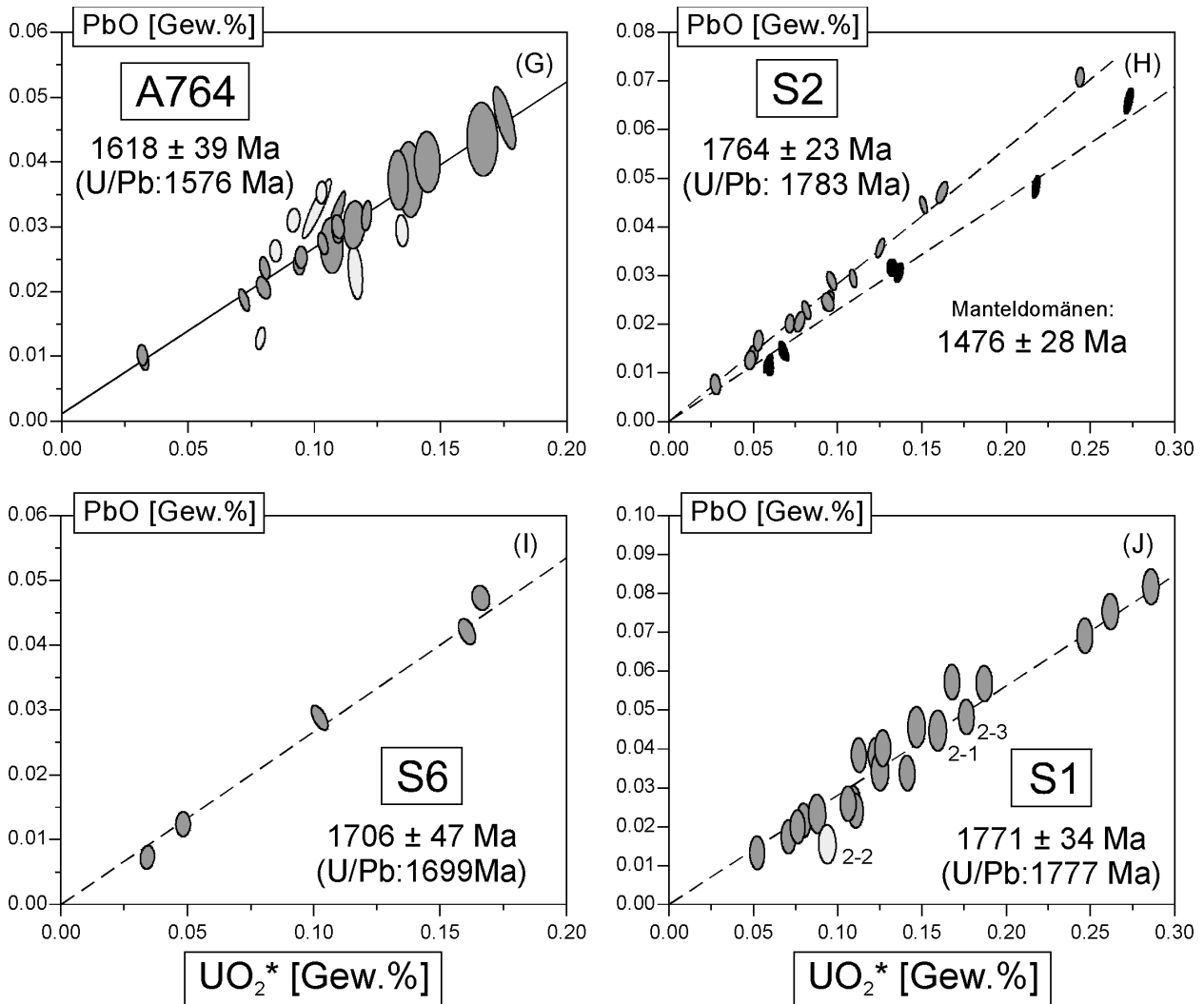


Abb. 3.12 Diagramm PbO gegen UO_2^* für Analysen von Zirkonen aus den Referenzproben. Die Analysen sind durch 1σ -Fehlerellipsen gekennzeichnet. Weiße Ellipsen repräsentieren Meßpunkte mit Ca-Gehalten von mehr als ~ 0.2 Gew. % CaO, während schwach grau schattierte Ellipsen Analysen darstellen, die statistisch von der Altersberechnung ausgeschlossen wurden (vgl. Kap. 3.6.5). Im Falle der Proben S2 und S4 sind Analysen von Manteldomänen bzw. ererbten Kernen durch schwarze Ellipsen gekennzeichnet. York I-Isochronen sind durch durchgezogene Linien dargestellt, während die gestrichelten Linien das \bar{t}_{σ} -Alter repräsentieren.

Gehalten ab. Es wird deutlich, daß Zirkonbereiche mit Ca-Gehalten von weniger als ~ 0.2 Gew. % kein oder nur unwesentlich Blei verloren oder aber Uran und/oder Thorium gewonnen haben. Zwei Ausnahmen sind jedoch offensichtlich. Zum einen beschreiben die Meßdaten von Zirkonen der Probe S8 zwei Trends, die sich aus Daten von unterschiedlichen, separierten Zirkonen ergeben und zum anderen liegen drei Meßpunkte einer einzelnen Wachstumszone eines Zirkonkristalls der Probe N12 nicht auf dem Trend, der durch die anderen Analysen definiert wird (Abb. 3.13C). Diese Ausnahmen von der t_s -Ca-Systematik werden im Kapitel 4 näher

3. Methodik

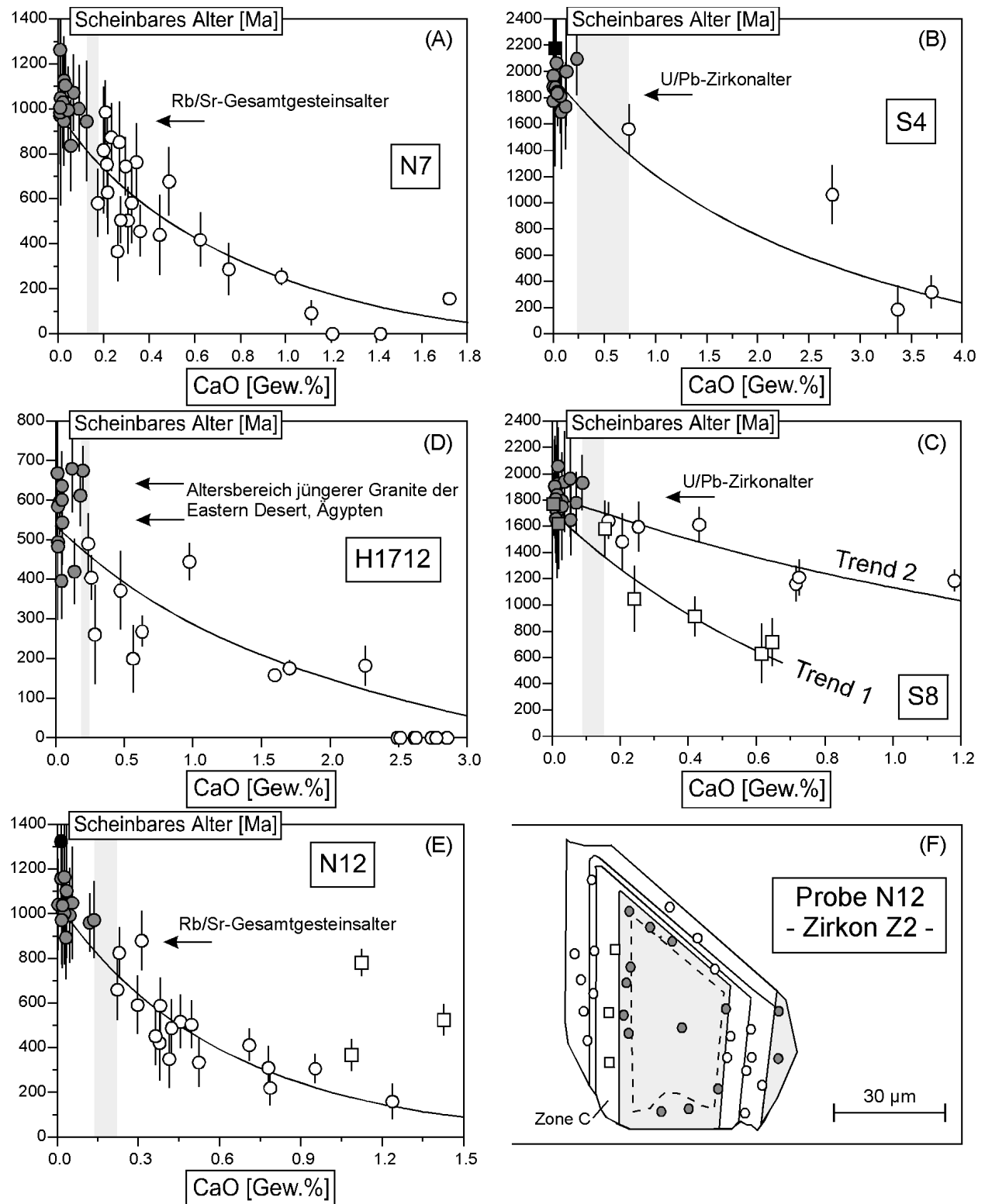


Abb. 3.13 (A) bis (E) Die scheinbaren Alter in Abhängigkeit der Ca-Gehalte für fünf Zirkonpopulationen. Die schwarze Kurve repräsentiert jeweils die exponentielle Ausgleichsfunktion und der grau schattierte Bereich eine Lücke in der Ca-Verteilung unterhalb derer vermutlich noch kein oder nur ein geringfügiger Pb-Verlust eingetreten ist. **(F)** Schematische Darstellung des Zirkonkristalls (Z2) im Dünnschliff der Probe N12 mit den EMS-Meßpunkten. Die grau schattierten Zonen lieferten konkordante Alter und besitzen nur geringe Ca-Gehalte. Die Fehlerbalken markieren den 1σ -Vertrauensbereich.

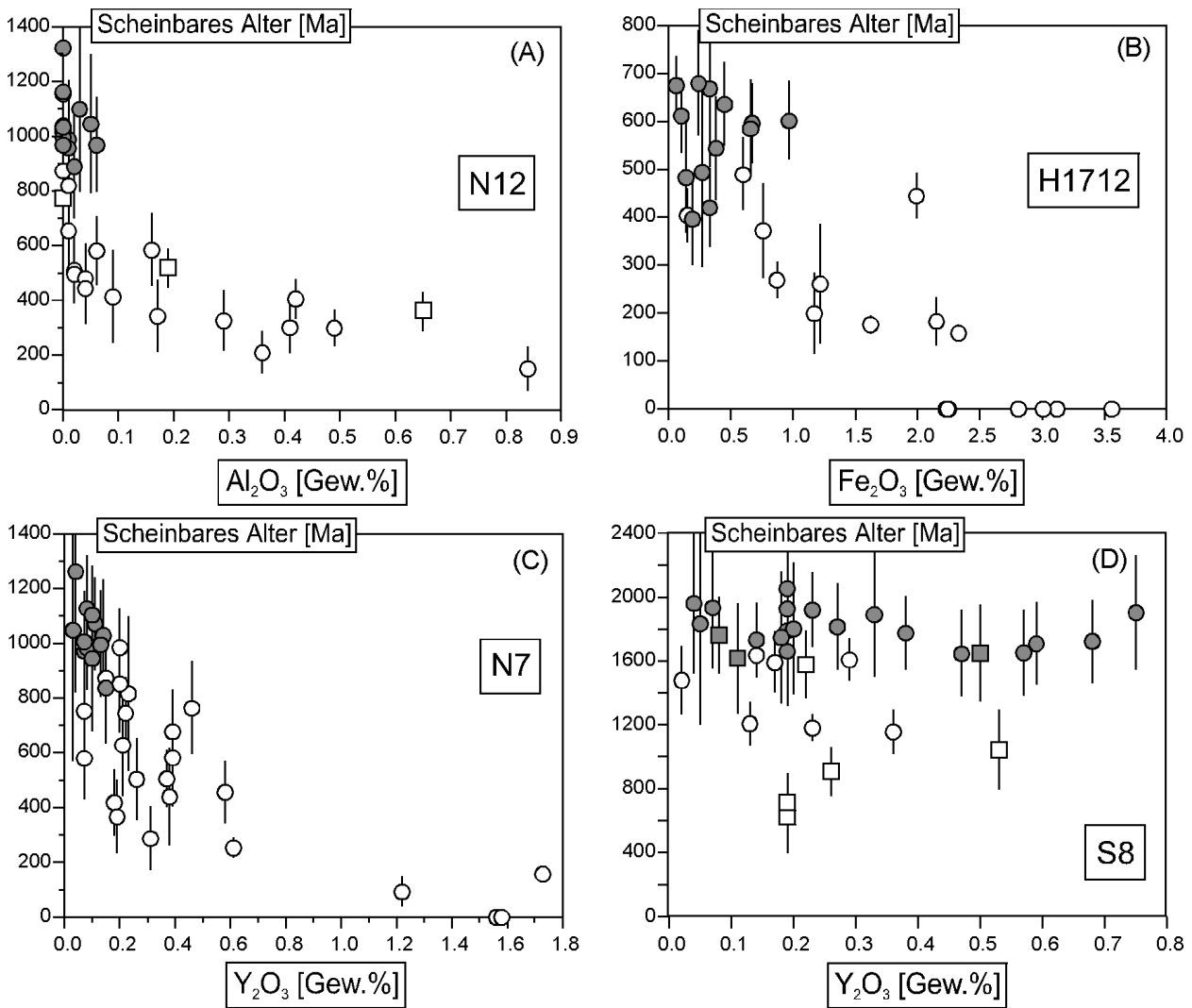


Abb. 3.14 Beispiele der Abhängigkeit der scheinbaren Alter von Al_2O_3 und Fe_2O_3 , Y_2O_3 in verschiedenen Zirkonpopulationen. Im Vergleich mit Abb. 3.13 wird deutlich, daß Calcium bezüglich seiner Eignung als eine Art Diskordanzkriterium eine Ausnahmestellung unter den routinemäßig gemessenen Elementen besitzt. Die Fehlerbalken markieren den 1σ -Vertrauensbereich.

diskutiert. An dieser Stelle soll weiter nur auf die Bedeutung dieser Systematik für die Interpretation streuender Altersverteilungen eingegangen werden.

Rechnungen auf der Basis der kleinsten quadratischen Abweichung haben gezeigt, daß eine Exponentialfunktion 1. Ordnung die Varianz im Diagramm t_s gegen CaO am besten erklärt und daher mit ihr ein Alter abgeschätzt werden kann, wenn keine Bereiche mit geringen Ca-Gehalten datiert werden können. Es ist jedoch anzunehmen, daß die scheinbaren Alter strenggenommen nicht einfach im exponentiellen Zusammenhang mit den Ca-Gehalten stehen, da unterhalb des Grenzwertes von ca. 0.2 Gew. % CaO in der Regel noch keine signifikante Änderung von t_s erkennbar ist. Ist das U-Th-Pb-System von Meßpunkten mit weniger als 0.2 Gew. % CaO in den

vorliegenden Fällen tatsächlich geschlossen geblieben, so wäre die t_s -Ca-Beziehung besser durch eine gespiegelte S-Kurve zu beschreiben. Dies läßt sich auf der Basis der EMS-Daten statistisch jedoch nicht eindeutig belegen, da die 1σ -Fehler von t_s in einigen Fällen 40 rel. % erreichen.

Trägt man die scheinbaren Alter auch gegen die Al- und Y-Gehalte und im Falle des Zirkons Z2 aus der Probe H1712 auch gegen die Fe- und Mn-Gehalte auf, so erhält man z.T. Verteilungsmuster, die mit den t_s -Ca-Kurven vergleichbar sind (Abb. 3.14). Die Y-Gehalte sind jedoch nur in Zirkonen der Proben H1712 und N7, nicht jedoch in Zirkonen der Proben S4, S8 und N12 mit den scheinbaren Altern korreliert. Die Al-Gehalte hingegen nehmen in allen Fällen mehr oder weniger systematisch mit abnehmenden scheinbaren Altern zu. Mit Hilfe der Al-Gehalte ist jedoch keine eindeutige Trennung zwischen konkordanten und diskordanten Meßpunkten möglich. Zwischen den Hf- und P-Gehalten und den scheinbaren Altern ist in allen fünf Zirkonpopulationen überhaupt kein korrelativer Zusammenhang entwickelt. Diese Beobachtungen machen deutlich, daß Calcium bezüglich seiner Eignung als eine Art Diskordanzkriterium eine Ausnahmestellung unter den routinemäßig gemessenen Elementen besitzt.

Die Bedeutung der t_s -Ca-Beziehung für die chemische Datierung wird anhand der Meßdaten von Zirkonen der Probe S8 deutlich. Betrachtet man die Abb. 3.12D, so ist es statistisch nicht zu rechtfertigen, die Meßpunkte Z6-5, Z7-1, Z9-2, Z9-8 und Z9-10 aus der Altersberechnung auszuschließen, da schon ihre 1σ -Fehlerellipsen die Isochrone berühren, die ohne diese Meßpunkte berechnet wurde. Eine Einbeziehung dieser Meßpunkte in die Altersberechnung würde das YORK I-Isochronenalter jedoch von 1782 Ma auf ein Alter von 1557 Ma und das \bar{t}_σ -Alter auf 1719 Ma reduzieren (U/Pb-Alter : 1769 Ma), ohne dabei den *MSWD*-Wert signifikant zu erhöhen (0.25 im Vergleich mit 0.17). Diese Meßpunkte besitzen jedoch deutlich erhöhte Ca-Gehalte. Das Isochronenalter, das ausschließlich mit Meßpunkten mit Ca-Gehalten von weniger als 0.15 Gew. % berechnet wurde, stimmt hingegen sehr gut mit dem publizierten konventionellen U/Pb-Zirkonalter überein (vgl. auch Tab. 3.9).

Zusammenfassend kann gefolgert werden, daß nur Meßdaten mit einer geringen Ca-Konzentration in die Altersberechnung einbezogen werden sollten. **Die Verteilungsmuster in Abb. 3.13 machen deutlich, daß ein Ca-Gehalt von mehr als ~0.2 Gew. % im Zirkon als ein objektiver Indikator für eine Öffnung des U-Th-Pb-Systems gewertet werden kann.** Der Umkehrschluß, daß Meßpunkte mit niedrigen Ca-Gehalten konkordante Alter liefern, muß aber nicht notwendigerweise richtig sein. Im Kap. 4 wird noch gezeigt, daß höhere Ca-Gehalte in einzelnen Zirkonbereichen als Kriterium für einen rezenten Pb-Verlust angesehen werden können, der durch niedrig temperierte, wäßrige Lösungen verursacht wurde. Ein partieller Pb-Verlust, der möglicherweise mit einer Rekristallisation metamikter Zirkondomänen während eines thermischen Ereignisses verbunden ist, wird demnach nicht zwangsläufig durch höhere Ca-Gehalte

Tab. 3.9 Zusammenfassung der chemischen Modellalter für die einzelnen Referenzproben, die mit unterschiedlichen mathematischen Methoden berechnet wurden, im Vergleich mit den konventionellen Altern. Die Fett markierten Alter repräsentieren die akzeptierten EMS-Alter. Die \bar{t}_σ -Alter wurden dann akzeptiert, wenn der Achsenabschnitt aus der York I-Regression kleiner Null war (vgl. Kap. 3.6.5).

Probe	Isotopenalter [Ma] [‡]	N [§]	Isochronenalter [Ma] (Suzuki und Adachi 1991a, 1991b)					\bar{t}_σ [Ma]	Ebenenalter [Ma] (Rhede et al. 1996)	
			b^\dagger	$MSWD^\dagger$	YORK I	YORK II	YORK I ₀		U/Pb	Th/Pb
S1	1777	19	-0.0027 ± 23	0.77	1848 ± 72	1802 ± 31	1752 ± 52	1771 ± 34	1780 ± 96	3085 ± 1314
S2*	1783	16	-0.0014 ± 7	0.38	1819 ± 31	1784 ± 28	1752 ± 44	1764 ± 23	1816 ± 35	1758 ± 825
	-*	8	-0.0025 ± 10	0.50	1558 ± 38	1586 ± 41	1445 ± 55	1476 ± 28	1539 ± 44	248 ± 1798
S4	1807	16	0.0008 ± 27	0.14	1850 ± 86	1837 ± 42	1878 ± 44	1876 ± 70	1799 ± 102	986 ± 1046
S6	1699	5	-0.0021 ± 14	0.50	1789 ± 62	1871 ± 48	1677 ± 72	1705 ± 47	1879 ± 139	734 ± 1283
S8	1769	15	0.0002 ± 16	0.17	1782 ± 93	1726 ± 48	1796 ± 56	1795 ± 60	1746 ± 104	1946 ± 675
K169	1800	13	-0.0002 ± 13	0.18	1764 ± 68	1933 ± 54	1755 ± 61	1755 ± 71	1579 ± 198	2931 ± 1264
A764-1		8	0.0017 ± 32	0.12	1628 ± 128	1763 ± 108	1697 ± 41	1693 ± 64	1447 ± 243	3532 ± 1756
A764-2		11	0.0016 ± 9	0.25	1591 ± 52	1596 ± 37	1690 ± 51	1676 ± 34	1732 ± 161	272 ± 1452
A764	1576	19	0.0012 ± 7	0.19	1618 ± 39	1631 ± 27	1691 ± 44	1680 ± 30	1729 ± 109	459 ± 1049
N7	941	14	0.0004 ± 17	0.17	996 ± 84	971 ± 37	1015 ± 47	1012 ± 52	926 ± 134	1383 ± 653
N12	888	14	0.0026 ± 12	0.10	907 ± 52	893 ± 37	1025 ± 46	1010 ± 53	919 ± 96	832 ± 325
H1712	570-655	11	-0.0016 ± 14	0.45	666 ± 67	715 ± 28	585 ± 43	591 ± 25	662 ± 66	503 ± 413

Die angegebenen Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung.

* Das jüngere Alter ergibt sich aus Meßdaten von Manteldomänen.

‡ Die Literaturzitate werden in Tab. 3.1 wiedergegeben.

§ Anzahl der Meßdaten, die zur Berechnung der chemischen Alter benutzt wurden.

† Der Achsenabschnitt, b , sowie der $MSWD$ stammen aus dem YORK I-Regressionsmodell.

widergespiegelt (vgl. auch Kap. 5.2). Mit Ausnahme der Probe S1 weist die Morphologie und Internstruktur der analysierten Zirkone sowie der geologische Hintergrund der verwendeten Referenzproben auf keine thermische Überprägung der Zirkone hin (vgl. Anhang A).

3.7.3 Diskussion der Ergebnisse

In der Tab. 3.9 sind die mit unterschiedlichen mathematischen Methoden berechneten chemischen Modellalter für die einzelnen Proben zusammengefaßt. Die relative Abweichung der akzeptierten EMS-Alter (vgl. Kap. 3.6.5) vom radiometrischen Alter ist in allen Fällen kleiner als 6 Prozent. Aber auch die anderen Methoden ergeben Alter, die in der Regel gut mit dem jeweiligen radiometrischen Alter übereinstimmen. Diese gute Übereinstimmung sowie unsystematisch streuende positive als auch negative Differenzen zwischen den EMS- und radiometrischen Modellaltern macht deutlich, daß durchweg systematische Fehler, d.h. auch systematische Fehler bei der Untergrundbestimmung, ausgeschlossen werden können. Auffällig ist jedoch *MSWD* aus der YORK I-Prozedur in der Regel deutlich unterhalb von 1 liegt. Daraus könnte man schließen, daß die geschätzten Fehler für die Pb-Konzentrationen und die UO_2^* -Werte zu groß sind. Aufgrund der Methode zur Berechnung der Untergrundintensitäten trägt der Fehler der Untergrundintensität jedoch nur wenig zur Streuung der einzelnen Datenpunkte um die Isochrone bzw. der PbO- UO_2^* -Verhältnisse bei. Um die bessere lineare Orientierung der Datenpunkte durch die Untergrundberechnung in die Abschätzung des Fehlers des Isochronenalters mit zu berücksichtigen, wurden die Fehler der Geradenparameter mit der Wurzel aus dem *MSWD* multipliziert (vgl. York 1969). Dennoch sind aufgrund der unterschiedlichen Modellannahme die Fehler der York I-Modellalter z.T. deutlich höher als die Fehler der \bar{t}_σ -Alter. Aus der Tab. 3.9 ist ferner ersichtlich, daß die Methode von Rhede *et al.* (1996) im Falle von Zirkonanaylisen keine präzisen Th/Pb-Alter liefert. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die U- und Th-Gehalte in den Zirkonproben hoch korreliert oder aber die Th-Konzentration sehr niedrig sind. Dennoch wird deutlich, daß in allen Fällen das Th/Pb-Alter im Bereich des 2σ -Fehlers mit dem U/Pb-Alter übereinstimmt.

Um zu überprüfen, welchen Einfluß ein möglicher systematischer Fehler bei der Th-Korrektur auf die chemischen Modellalter hat, wurden diese auch mit Th-Konzentrationen berechnet, die mit Faktoren von 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95 multipliziert bzw. nicht korrigiert wurden. In der Abb. 3.15 sind die Ergebnisse für jede Probe in Form der gewichteten quadratischen Abweichungen des EMS-Modellalter vom radiometrischen Alter gegen den jeweils verwendeten Th-Korrekturfaktor aufgetragen. Zusätzlich sind noch die gewichteten mittleren quadratischen Ab-

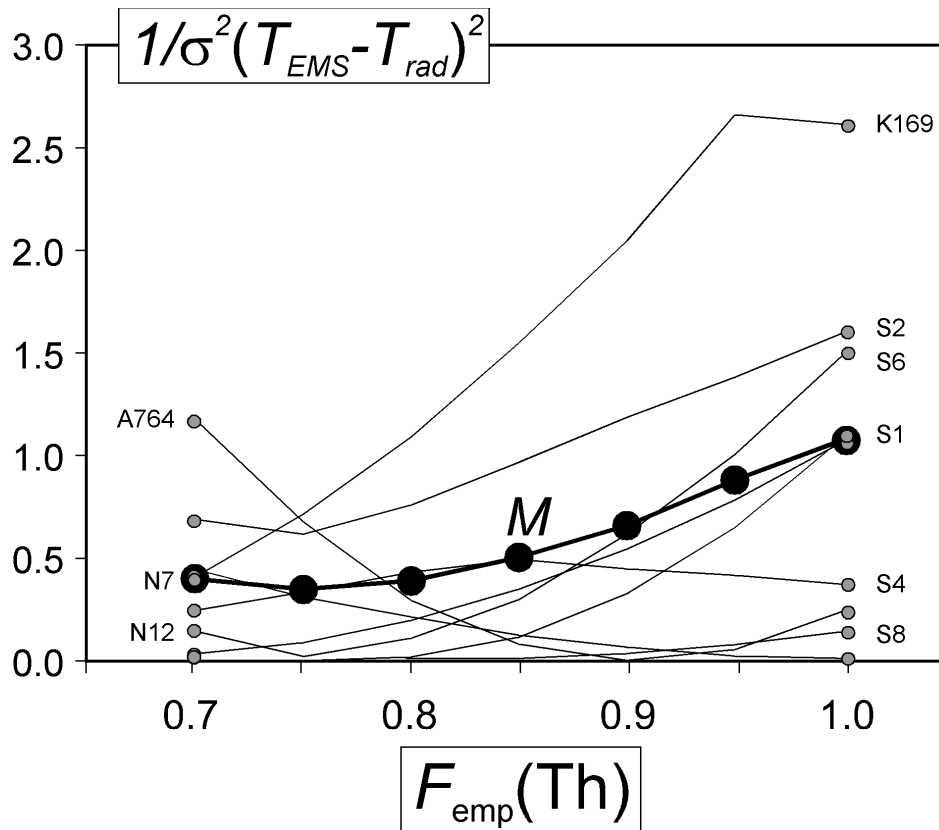


Abb. 3.15 Die gewichtete quadratische Abweichung des EMS-Modellalters, T_{EMS} , vom radiometrisch bestimmten Alter, T_{rad} , für die einzelnen Proben in Abhängigkeit vom empirischen Th-Korrekturfaktor. Die Kurve M repräsentiert die gewichtete mittlere quadratische Abweichung aus allen Einzelergebnissen. Der positive Peak der Kurven für die Proben S4 und K169 bedeutet, daß hier der Achsenabschnitt aus dem YORK I-Modell negativ und konsequenterweise das \bar{t}_σ -Alter zur Berechnung benutzt wurde (vgl. Kap. 3.6.5).

weichung aus jeweils allen Ergebnissen dargestellt (Kurve M in Abb. 3.15). Es wird deutlich, daß mit einem Faktor von 0.75-0.85 im Mittel die beste Übereinstimmung zwischen den radiometrischen und EMS-Altern erreicht wird. Nur bei drei von neun Proben (A764, N7 und N12) verbessert sich die Übereinstimmung mit abnehmender Th-Korrektur, während bei allen anderen eine Verschlechterung der Übereinstimmung erkennbar ist, wenn man die Th-Korrektur verringert. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß nicht auszuschließen ist, daß auch die radiometrischen Alter mit einem systematischen Fehler belegt sind. Dennoch kann das Ergebnis dieser statistischen Betrachtung als ein Hinweis darauf gewertet werden, daß zumindest ein Teil der analytischen Abweichung für Thorium zwischen der EMS-Analytik und der Massenspektrometrie tatsächlich auf einen Fehler in der EMS-Analytik zurückzuführen ist. Die Abb. 3.15 macht aber auch deutlich, daß mit Ausnahme der Probe K169 die chemischen EMS-Modellalter,

gleich welche Th-Korrektur man durchführt, noch im Bereich ihrer 2σ -Fehler mit den radiometrischen Altern übereinstimmen, was die in der Regel geringe Bedeutung der Th-Analyse für die Genauigkeit der chemisch Altersbestimmung von Zirkonen deutlich macht.

3.8 Ausblick

Um möglichst präzise chemische Alter mit der EMS zu erhalten, ist es grundsätzlich wichtig Bereiche mit hohen U- und Th-Konzentrationen, d.h. auch mit hohen PbO-Konzentrationen zu analysieren. Aus Abb. 3.12 ist jedoch ersichtlich, daß in der Regel die U- und Th-reichsten Meßpunkte diskordante und damit nicht interpretierbare Alter liefern (vgl. auch Kap. 4). In Tab. 3.10 sind die U- und Th-Konzentrationen des Meßpunktes mit der höchsten α -Dosis bzw. dem höchsten UO_2^* -Wert für die einzelnen Proben zusammengefaßt, die noch konkordante Alter liefern. Berechnet man für diese Konzentrationen das scheinbare Alter bei einem Pb-Gehalt von 0.01 Gew. % PbO, der noch mit einem relativen Fehler von etwa 15 Prozent bei 25 keV und 100 nA nachgewiesen werden kann (vgl. Abb. 3.3), so ergeben sich Alter zwischen 260 und 560 Ma (Tab. 3.10). Unter der Annahme einer repräsentativen Probenauswahl markiert dieser Altersbereich in etwa das untere Alter granitischer Zirkone, daß vermutlich routinemäßig mit der EMS noch bestimmt werden kann. Die im Vergleich extrem hohen U- und Th-Konzentrationen von z.T. mehreren Prozent bei gleichzeitig konkordanten U-Th-Pb-Verhältnissen, die Suzuki und Adachi (1991a, 1991b) in Zirkonen aus Japan nachgewiesen haben, erscheinen auf dem Hintergrund dieser Arbeit eher die Ausnahme als die Regel zu sein. Es ist daher sinnvoll, die Datierung auf präkambrische oder besser proterozoische Zirkone zu beschränken.

Die Stabilität von Zirkon gegenüber dem Elektronenstrahl ermöglicht jedoch, die Beschleunigungsspannung noch weiter zu erhöhen, um auf diese Weise die Präzision bei gegebener Zählzeit weiter zu verbessern. Eine weitere Erhöhung des Strahlstromes auf mehr als 150 nA ist hingegen weniger sinnvoll (vgl. Kap. 3.5.2). Dies würde nur zu einer Beanspruchung des elektronischen Systems führen, ohne aber die Präzision deutlich zu verbessern. Bei Verwendung einer höheren Beschleunigungsspannung sollten die Einzelzählzeiten bei gleichzeitiger Erhöhung der Meßwiederholung weiter verringert werden, um Strahlstromschwankungen aber auch elektronische Schwankungen besser registrieren zu können sowie Meßpausen zu erzeugen, die eine Abkühlung der Probe erlauben. Die Verwendung einer höheren Beschleunigungsspannungen ermöglicht dann möglicherweise auch Zirkone mit Pb-Gehalten von weniger als 0.01 Gew. % PbO vergleichsweise präzise zu datieren.

Tab. 3.10 U- und Th-Konzentrationen des Meßpunktes mit dem höchsten UO_2^* -Wert sowie das chemische Alter, das sich daraus für einen Pb-Gehalt von 0.01 Gew. % PbO ergeben würde.

Probe	UO_2 [Gew.%]	ThO_2 [Gew.%]	UO_2^* [Gew.%]	Alter für 0.01 Gew. % PbO [Ma]
S1	0.272	0.044	0.282	260
S2	0.242	0.006	0.243	300
S4	0.217	0.016	0.220	330
S6	0.142	0.070	0.157	440
S8	0.119	0.026	0.125	560
K169	0.163	0.094	0.183	380
A764	0.156	0.074	0.173	410
N7	0.146	0.062	0.161	440
N12	0.170	0.107	0.195	360
H1712	0.181	nd	0.181	400
S20 [†]	0.179	0.123	0.207	340
Sk685-Z3 [†]	0.124	0.077	0.141	490

nd nicht nachgewiesen. [†] Ergebnisse für Proben aus Kap. 5.

Der Zirkon SL-Z1 sollte bei jeder Meßperiode ausreichend präzise analysiert werden, um so auch die Korrekturfaktoren laufend zu präzisieren. Nimmt man lange Meßzeiten für die Standardmessung in Kauf, so könnte dieser Zirkon aber auch direkt als Standard für eine Meßphase eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Zirkone SL-Z1 und SL-Z2 sollte jedoch noch durch andere etablierte analytische Methoden, wie z.B. der Ionen-Mikrosonde, genauer bestimmt werden. Durch andere Mikrosonden könnten auch die Bruchstücke, die auch für die EMS-Messungen benutzt werden, direkt analysiert werden. Insbesondere die mit Hilfe der Massenspektrometrie bestimmte Th-Konzentration bedarf noch einer weiteren Kontrolle.

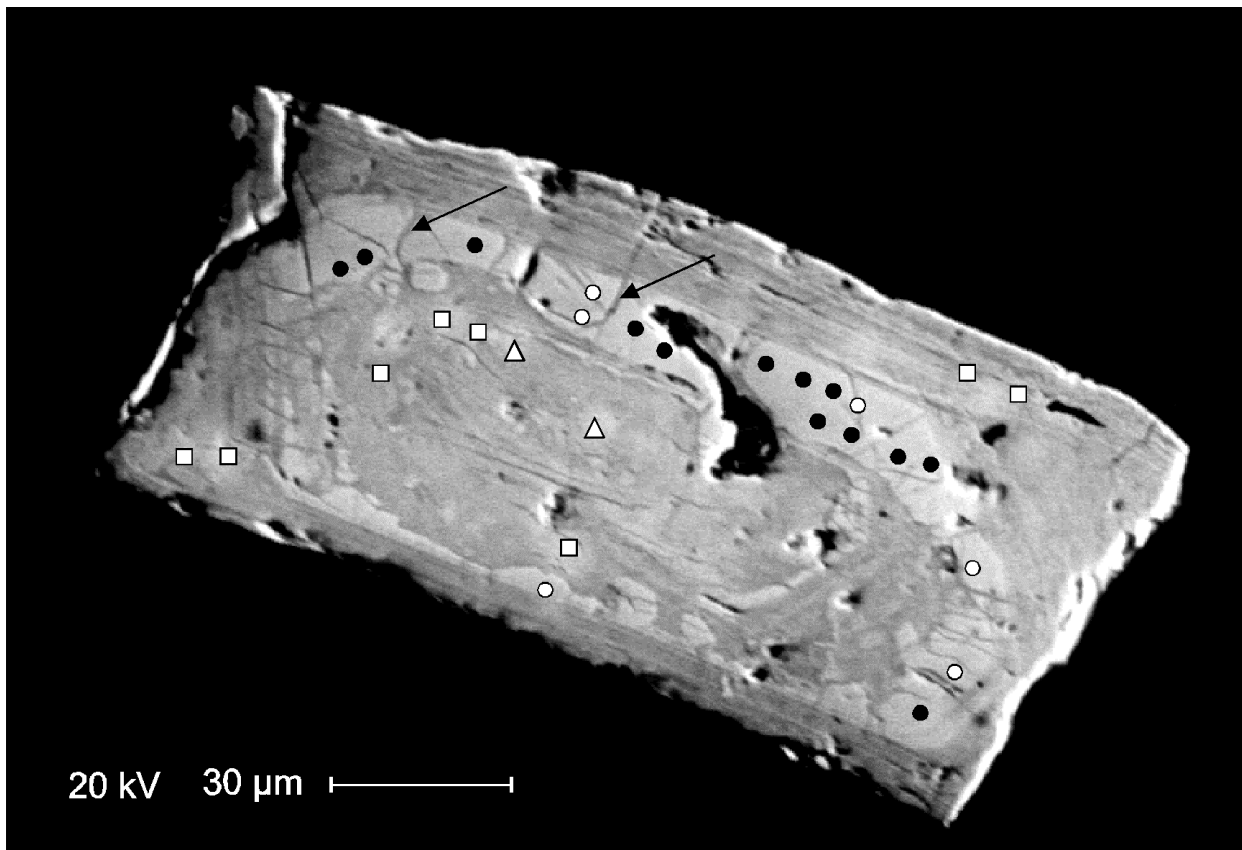
4. Exkurs: Pb-Verlust aus Zirkon durch niedrig temperierte, wäßrige Lösungen

Im Kap. 3.7.2 wurde die Bedeutung der systematischen t_s -Ca-Beziehung für die chemische Datierung bzw. für die Erkennung diskordanter U-Th-Pb-Analysen diskutiert. Neben der Interpretation streuender, chemischer Alter ist das Wissen um die Ursache einer isotopischen Diskordanz auch für die Interpretation bzw. Berechnung konventioneller Diskordias von Zirkonen insbesondere aus polymetamorphen Terrains von besonderer Bedeutung. Es soll daher an dieser Stelle eine Interpretation dieser auffälligen Systematik geliefert werden.

Es wird schon seit langem vermutet, daß niedrig temperierte, meteorische Wässer Blei aus metamikten Zirkonen herauslösen können (z.B. Stern *et al.* 1966, Pidgeon *et al.* 1973, Black 1987, Hansen *et al.* 1989). Betrachtet man z.B. ein *backscattered-electron*-Bild (BSE-Bild) vom Zirkon Z2 der Probe H1712, so sind unverkennbar Spuren einer Infiltrierung mit wäßrigen Lösungen erkennbar (Abb. 4.1). Die wäßrigen Lösungen sind hier entlang von Spaltrissen eingedrungen, die senkrecht zum Zonarbau verlaufen und auf Bereiche mit niedrigen Fremdelementgehalten konzentriert sind (helle Grautöne im BSE-Bild). Sie sind vermutlich die Folge innerer Spannungen, die durch eine variable α -Strahlenbelastung und einer damit verbundenen differentiellen Expansion der Zirkonstruktur entstehen konnten (Medenbach 1976, Chakoumakos *et al.* 1987, Smith *et al.* 1991). Die im BSE-Bild dunklen Bereiche sind im Gegensatz zu den hellen Bereichen stark mit U, Th, Y, Ca, Fe, Al, Mn angereichert (Tabelle unter Abb. 4.1). Diese Bereiche besitzen ebenfalls hohe scheinbare H_2O -Gehalte, wenn man H_2O aus der Differenz zwischen der analytischen Gesamtsumme und 100 Prozent berechnet, und haben einen sehr starken Verlust an radiogenem Pb sowie Silizium und Zirkonium erlitten. Die Interferenzfarben dieser fremdelementreichen Bereiche reichen herunter bis zum Grau 1. Ordnung, was einen Übergang zu einer aperiodischen Struktur anzeigt (z.B. Murakami *et al.* 1991). Es sei hier noch angemerkt, daß die z.T. auffällig scharfe Grenze zwischen strahlengeschädigten und intakten, d.h. noch kristallinen Bereichen, die Annahme unterstützt, daß die Rückstoßenergie der emittierten α -Teilchen (α -recoil Effekt) hauptsächlich für die Metamiktisierung verantwortlich sein muß (vgl. Nasdal *et al.* 1996).

Caruba *et al.* (1985) haben anhand hydrothermal synthetisierter Zirkone gezeigt, daß Wasser als OH^- während der Kristallisation in die Zirkonstruktur eingebaut werden kann. Auch Smith *et al.* (1991) haben vermutet, daß Wasser in Zirkonen aus einem mineralisierten Syenitkomplex im Thor Lake Distrikt, Kanada primär im Zirkongitter gelöst war. Die beschriebenen strukturellen Merkmale und die hohen scheinbaren H_2O -Gehalte in metamikten Bereichen unterstützen jedoch

eher die Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen Fluid und Kristall nach oder parallel mit der Metamiktisierung stattgefunden hat (Medenbach 1976, Aines und Rossman 1986, Woodhead *et al.* 1991). Die Stärke der Hydratation gemessen am scheinbaren H₂O-Gehalt ist mit den U- und Th-Gehalten korreliert und daher vermutlich abhängig von der Intensität der Metamiktisierung der Zirkonstruktur, d.h. vom Grad der strukturellen Fehlordnung (siehe Tabelle unter Abb. 4.1). Aines und Rossman (1986) und Woodhead *et al.* (1991) haben vermutet,



	CaO	UO ₂	ThO ₂	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	H ₂ O*
●	0.0-0.2	0.13 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.68 ± 0.03
○	0.2-1.0	0.21 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.97 ± 0.04	0.21 ± 0.01	0.93 ± 0.13
△	1.0-2.0	0.74 ± 0.05	0.13 ± 0.07	1.98 ± 0.25	0.36 ± 0.09	3.99 ± 0.33
□	2.0-3.0	1.54 ± 0.06	0.55 ± 0.05	2.67 ± 0.12	0.56 ± 0.01	4.96 ± 0.48

* Berechnet aus der Differenz zwischen der analytischen Gesamtsumme und 100 Prozent. Neben Zr, Si, Hf, Y, Yb, Er, P, Al, Ca, Fe und Mn konnten keine anderen Elemente in signifikanten Mengen nachgewiesen werden.

Abb. 4.1 BSE-Bild vom Zirkon Z2 der Probe H1712. Die Meßpunkte sind im Bild eingezeichnet. Pfeile zeigen auf Spaltrisse entlang derer wäßrige Lösungen in den Zirkon eingedrungen sind. Die Angaben in der Tabelle unterhalb der Graphik repräsentieren Mittelwerte und deren 1σ-Standardabweichungen [in Gew. %] aus Meßwerten, die auf der Basis ihrer Ca-Gehalte zusammengefaßt wurden.

4. Exkurs: Pb-Verlust aus Zirkon durch niedrig temperierte, wässrige Lösungen

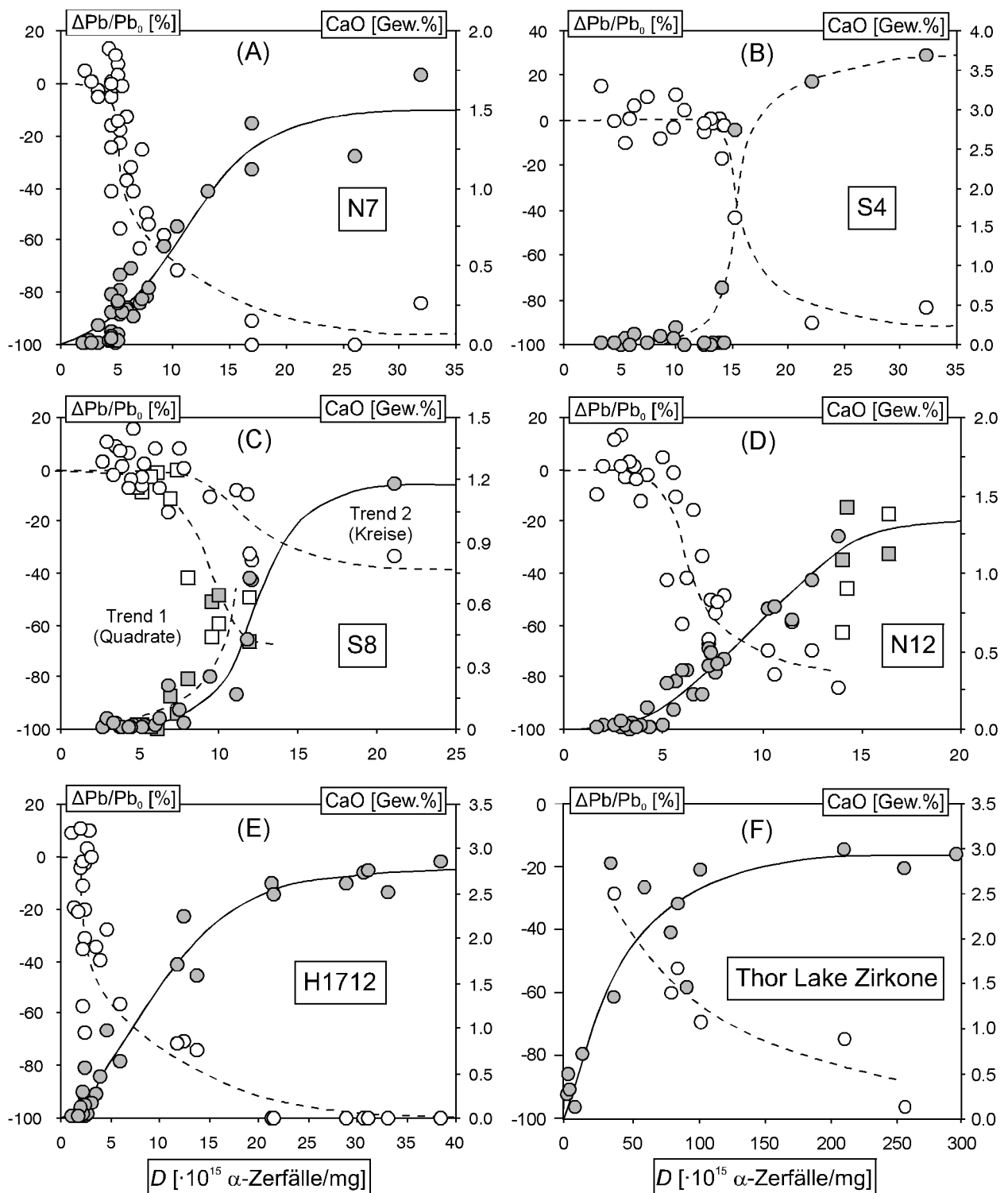


Abb. 4.2 CaO-Gehalte (\odot) und der relative Pb-Verlust, $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}_0$ (\circ), in Abhängigkeit von der kumulierten α -Dosis, D , für fünf Zirkonpopulationen dieser Arbeit sowie für Zirkone aus mineralisierten Syeniten vom Thor Lake Distrikt, Kanada (Daten von Smith et al. 1991). Die durchgezogenen Kurven repräsentieren sigmoidale Regressionsfunktionen deren Parameter in Tab. 4.1 wiedergegeben werden, während die gestrichelten Kurven zur Verdeutlichung visuell ermittelt wurden.

daß OH^- und H_2O möglicherweise benötigt werden, um die Zirkonstruktur während der Metamiktisierung zu stabilisieren.

Im Gegensatz zur t_s -Ca-Beziehung ist in den Zirkonen der Proben S4, S8, N7, N12 und H1712 zwischen der kumulierten α -Dosis und den Ca-Gehalten ein mehr oder weniger deutlicher s-kurvenartiger funktionaler Zusammenhang entwickelt (Abb. 4.2). Dies wird auch durch EMS-Daten von Zirkonen aus dem Thor Lake Distrikt bestätigt (Smith *et al.* 1991), obwohl hier der unterer linke Teil der S-Kurve nicht eindeutig entwickelt ist (Abb. 4.1F). Die kumulierte α -Dosis ist bei gegebenem Alter eine lineare Funktion der U- und Th-Konzentration (siehe Murakami *et al.* 1991). Aus der Abb. 4.2 ist ersichtlich, daß unterhalb einer kritischen α -Dosis die Ca-Gehalte gewöhnlich deutlich unterhalb von 0.2 Gew. % liegen. Nachdem jedoch eine kritische α -Dosis erreicht ist, steigen die Ca-Gehalte bis zu einer Grenzkonzentration an, von wo an die Ca-Gehalte nahezu konstant bleiben. Die Variation der Ca-Gehalte mit der α -Dosis kann im Mittel am besten durch eine sigmoidale Funktion der allgemeinen Form

$$\text{CaO} = A \left[1 - \exp(-\{B \cdot D\}^n) \right] \quad (4.1)$$

erklärt werden. Hierbei repräsentiert A die Ca-Sättigungskonzentration, B steht in Beziehung zur Ca-Konzentration pro Einheitsdosis und n ist hier ein Ordnungsparameter, der eine Sigmoidal- und nicht eine einfache Exponentialfunktion erzeugt.

Es ist auffällig, daß alle Meßdaten des Zirkons Z2 der Probe N12 im Gegensatz zur t_s -Ca-Beziehung (siehe Abb. 3.13 in Kap. 3.7.2) in diesem Fall auf einer Kurve liegen. Die Meßdaten der Zirkone der Probe S8 definieren jedoch auch hier wieder zwei Trends, obwohl diese nicht klar voneinander getrennt sind und auch ein sigmoidaler Zusammenhang nicht so deutlich ausgeprägt ist. Die in der Regel jedoch signifikante Korrelation zwischen der α -Dosis und den Ca-Gehalten macht deutlich, daß der Ca-Einbau in Zirkon in direkter Beziehung zur Strahlungsbelastung der Zirkone steht. Aus der Abb. 4.2 kann des weiteren entnommen werden, daß auch der Pb-Verlust direkt mit der kumulierten α -Dosis korreliert ist. Die Änderung des relativen Pb-Verlustes, $\Delta\text{Pb}/\text{Pb}_0$, mit zunehmender α -Dosis folgt - mehr oder weniger ausgeprägt - einem gespiegelten, ebenfalls s-kurvenartigen Zusammenhang.

Betrachtet man die t_s -Ca-Beziehungen sowie die Hydratisierung von U- und Th-reichen Bereichen im Zirkon Z2 der Probe H1712, so stellt sich die Frage, ob Calcium sekundär zusammen mit dem H_2O in metamikte Zirkonbereiche gelangt ist (z.B. Krogh und Davis 1973, Medenbach 1976, Wayne und Sinha 1988) oder schon vor dieser Alteration im Zirkongitter zusammen mit

Uran und Thorium gelöst war (z.B. Köppel und Sommerauer, 1974, Sommerauer 1976)? Auf der Basis chemischer Analysen ist eine Unterscheidung zwischen einer primären oder sekundären Elementverteilung in Zirkonen jedoch nicht eindeutig, was der Grund dafür sein mag, daß sich in der Literatur kontroverse Meinungen hierzu finden.

Während Görz (1974) eine Anreicherung von Fremdelementen, die der Goldschmidt'schen Regel nicht genügen (wie z.B. Ca^{2+} , vgl. Kap. 2.1.4), durch Einschlüsse von Fremdphasen erklärt, kommt Medenbach (1976) auf der Basis von mehr als 1000 EMS-Analysen zu dem Ergebnis, daß parallel mit einer Hydratisierung strahlengeschädigter Bereiche durch wäßrige Lösungen erhebliche Mengen an Fremdelementen zugeführt und Zirkonium und Silizium aus dem Gitter entfernt werden können. Er betrachtet eine Isotropisierung des Zirkongitters durch den α -Zerfallsprozeß von Uran und Thorium als eine Voraussetzung für eine spätere postgenetische Infiltrierung mit Fremdelementen. Sommerauer (1976) hat hingegen ein anderes Modell vorgeschlagen: Er konnte an Hand strukturanalytischer Untersuchungen zeigen, daß Zirkone in der Regel unabhängig vom petrochemischen Milieu eine Art Mehrphasensystem darstellen, wobei er zwischen ein- und zweiphasigen Bereichen unterscheidet. Einphasige Bereiche entsprechen nach seiner Definition chemisch reinem Zirkon (Z_K -Phase), während zweiphasige Bereiche aus einem Gemisch orientierter Z_K -Domänen und amorpher, gelartiger Bereiche bestehen (Z_M -Phase), die sich aus wenigen Ångström großen, kugeligen ZrO_2 -reichen Aggregaten und einer SiO_2 -reichen Matrix zusammensetzen. Natürliche Zirkone besitzen meist einen feinen Zonarbau, der durch wechselnde fremdelement-reiche und -arme Partien gekennzeichnet ist. Die Zonierung entsteht durch zyklische Kristallisation, bei der, so Sommerauer, bei einer relativ konstant bleibenden Temperatur abwechselnd eine metastabile und fremdelement-reiche Mischphase und chemisch reines ZrSiO_4 (Z_K -Phase) kristallisiert. Die zu Beginn wachsende Z_K -Phase läßt aufgrund einer geringen Grenzlöslichkeit nur den Einbau weniger Fremdelemente wie z.B. Hafnium zu. Die Schmelze reichert sich daher zunächst lokal an inkompatiblen Elementen bis zu einem Sättigungswert an und wird dann durch die folgende Kristallisation der Mischphase wieder bis zu einem Grenzwert an diesen Elementen abgereichert. Nun beginnt die Z_K -Phase von neuem an zu kristallisieren. Bei weiterer Abkühlung wird die Mischphase zunehmend instabil und entmischt zu einer stabilen Zirkonphase (Z_K -Phase) und der Z_M -Phase, die alle verbleibenden Fremdelemente aufnimmt. Im Gegensatz zur stabilen Z_K -Phase ist die Z_M -Phase physikalisch und chemisch sehr instabil. Aufgrund der Tatsache, daß die Z_M -Phase den größten Teil der U- und Th-Gehalte enthält, ist sie besonders der α -Teilchenstrahlung durch den Zerfall der Aktiniden ausgesetzt und wird daher leicht isotropisiert, wodurch sie im Laufe der Zeit auch anfällig für eine

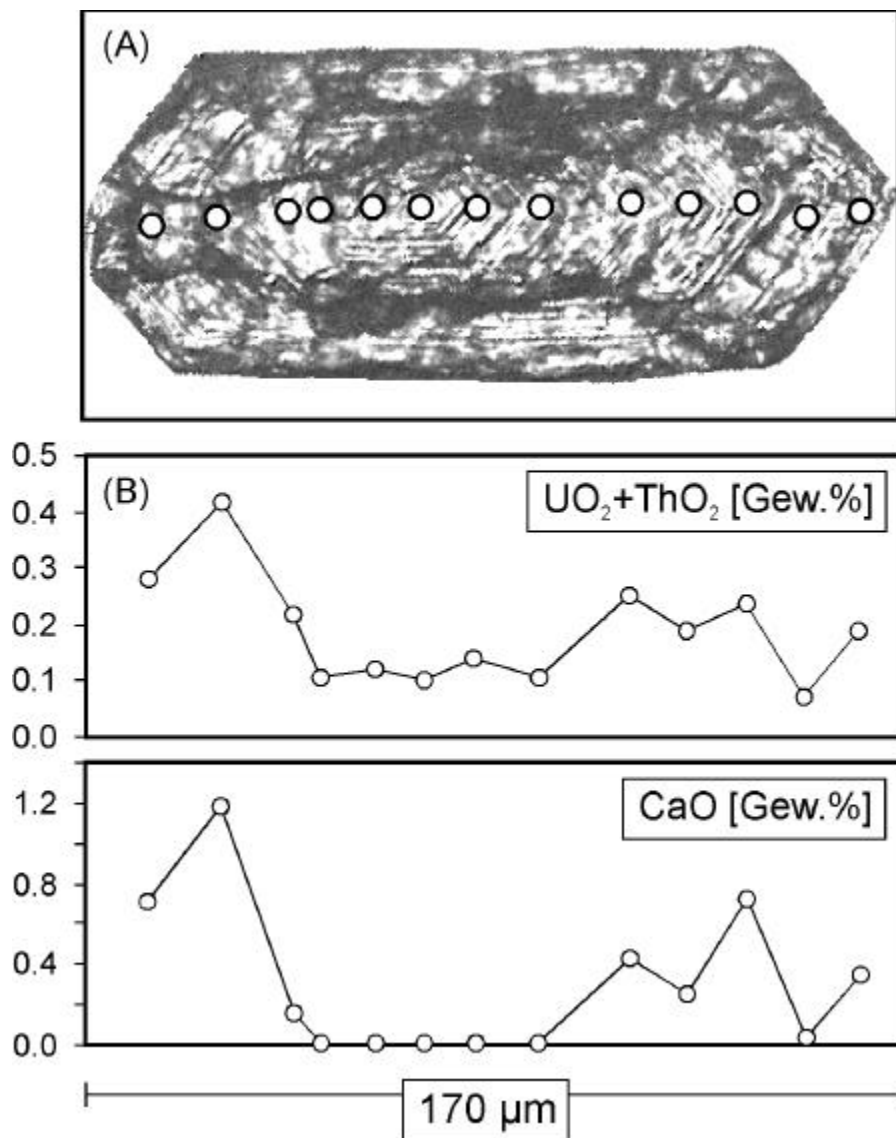


Abb. 4.3 (A) Durchlichtaufnahme eines magmatisch zonierten Zirkons (Z9) der Probe S8. (B) Variation der ($UO_2 + ThO_2$)- und der CaO-Gehalte entlang eines Meßprofils durch den Zirkon in Abb. 4.3A.

Hydratisierung wird. Sie bestimmt daher hauptsächlich das Verhalten des U-Th-Pb-Systems im Zirkon gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen.

Phänomenologisch besteht zwischen den beiden letztgenannten Modellen kein Unterschied, so daß grundsätzlich eine Entscheidung, welches der beiden Modelle die Realität am besten beschreibt, auf der Basis der chemischen Zusammensetzung allein nicht eindeutig ist. Nimmt man jedoch an, Calcium sei primär im Zirkongitter gelöst gewesen, d.h. magmatisch, so wäre, basierend auf dem Rayleigh-Gesetz und der vereinfachten Annahme eines konstanten Mineral-Schmelze-Verteilungskoeffizienten, ein negativer korrelativer Zusammenhang zwischen den Ca-

und den Aktinidgehalten (bzw. der α -Dosis) zu erwarten. Die Ca-Gehalte nehmen in intermediären bis sauren Schmelzen in der Regel mit zunehmender Differentiation durch die Kristallisation von Plagioklas drastisch ab, während sich Uran und Thorium gewöhnlich inkompatibel verhalten. Dies wird häufig auch durch die U- und Th-Verteilung in Zirkonen widerspiegelt. So besitzen Zirkone häufig einen chemischen Zonarbau, der vom Kern zum Rand durch eine Zunahme der U- und Th-Konzentrationen gekennzeichnet ist (vgl. Speer 1980). Als Beispiel ist in Abb. 4.3 ein Linienscan auf einem magmatischen, stark zonierten Zirkon der Probe S8 dargestellt. Wie in allen anderen analysierten Zirkonpopulationen, was durch die Ca-D-Beziehung schon gezeigt wurde, sind auch hier die Ca-Gehalte eindeutig positiv mit den U- und Th-Gehalten korreliert. Gleiches gilt für eine Reihe von Zirkonen, die von Medenbach (1976) mit der EMS analysiert wurden. Dies würde bedeuten, daß der Ca-Einbau in magmatischen Zirkonen gegenläufig zum Ca-Gehalt der Schmelze erfolgt. Dies erscheint jedoch höchst unwahrscheinlich.

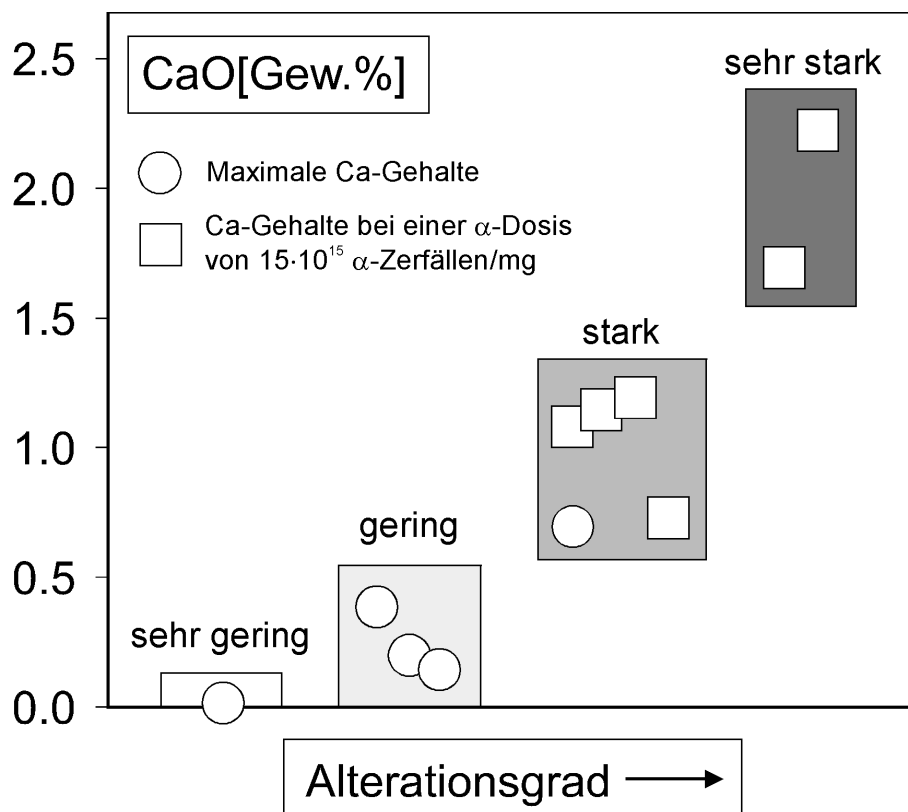


Abb. 4.4 Abhängigkeit der maximalen CaO-Gehalte bzw. der CaO-Gehalte bei einer α -Dosis von $15 \cdot 10^{15}$ α -Zerfälle/mg in den Zirkonen vom Alterationsgrad der jeweiligen Gesteinsproben. Der Alterationsgrad wurde nach Kriterien bestimmt, die in der Erläuterung unter der Tab. 4.1 (S. 70) definiert werden. Daten für die Probe A764 sind nicht eingetragen, da von dieser Probe kein Dünnschliff zur Verfügung stand.

Tab. 4.1 Alterationsgrad der Proben und Parameter der Sigmoidalfunktion von Gl. 4.1, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate geschätzt wurden (Quasi-Newton-Methode) sowie die daraus berechneten Ca-Gehalte bei einer α -Dosis von $15 \cdot 10^{15}$ α -Ereignissen/mg (CaO_{15}). In Fällen bei denen kein sigmoidaler Zusammenhang zwischen den Ca-Gehalten und der α -Dosis entwickelt ist, sind die maximalen Ca-Gehalte angegeben (CaO_{max}).

Probe	Sättigungskonzentration, A [Gew. %]	B [$\cdot 10^{-15}$]	n	$\text{CaO}_{15}/\text{CaO}_{\text{max}}^{\ddagger}$ [Gew. %]	Alterationsgrad*
S1	-	-	-	0.16 (0.77)	gering
S2	-	-	-	0.15	gering
S4	3.54 ± 0.14	0.066 ± 0.001	42.4 ± 7.7	1.70	sehr stark
S6	-	-	-	0.02	sehr gering
S8- Trend 1	1.19 ± 0.10	0.078 ± 0.002	5.6 ± 1.3	1.08	stark
S8- Trend 2	-	-	-	0.65	
N7	1.47 ± 0.12	0.080 ± 0.009	2.3 ± 0.3	1.15	stark
N12	1.33 ± 0.28	0.091 ± 0.016	2.7 ± 1.5	1.20	stark
A764 (Z5)	-	-	-	0.04	stark
H1712 (Z2)	2.71 ± 0.08	0.092 ± 0.012	1.7 ± 0.1	2.23	sehr stark
Thor Lake [†]	2.85 ± 1.01	0.025 ± 0.032	0.8 ± 0.6	1.04	?
S20 [§]	-	-	-	0.38	gering
Sk685 (Z3) [§]	0.72 ± 0.20	0.118 ± 0.007	6.7 ± 1.5	0.72	stark

* *sehr gering*: nahezu frische Plagioklase, keine weiteren Anzeichen einer Alteration; *gering*: leichte, beginnende Serizitisierung der Plagioklase; *stark*: starke Serizitisierung der Plagioklase, Chloritisierung der Biotite, Karbonatbildung; *sehr stark*: nahezu die gesamten Plagioklase sind von einer Serzitisierung und Saussuritierung betroffen, beginnende Serzitisierung auch der Kalifeldspäte, Karbonatbildung, teilweise vollständig Chloritisierung der Biotite, Rekristallisationsgefüge. Kursiv gedruckter Alterationsgrad wurde aus Dünnschliffen von Rapakivi-Graniten aus der Umgebung von Getaberga, Åland bestimmt, die von Herrn R. Vinx zur Verfügung gestellt wurden.

- Keine sigmoidale Korrelation zwischen den Ca-Gehalten und der α -Dosis.

‡ Kursive Angaben repräsentieren maximal bestimmte Ca-Gehalte. Der Wert in Klammern resultiert vermutlich aus Apatiteinschlüssen.

† Daten von Smith *et al.* (1991).

§ Die Ergebnisse von Zirkonen dieser Proben werden in Kap. 5 behandelt.

Betrachtet man des weiteren die Intensität der Serizitisierung beider Feldspäte sowie die sekundäre Mineralparagenese als Maß für die Stärke einer hydrothermalen Überprägung und Alteration eines Gesteines, so stellt man fest, daß die Zirkonpopulationen mit den höchsten Ca-Sättigungskonzentrationen in den am stärksten alterierten Gesteinen auftreten (Tab. 4.1, Abb. 4.4). Die Höhe der in den Zirkonen auftretenden Ca-Gehalte scheint daher auch im Zusammen-

hang mit dem Alterationsgrad eines Gesteins bzw. mit dem Wasser-Gesteinsverhältnis zu stehen. Auch dies mag als ein weiterer Hinweis auf einen sekundären Ca-Einbau gewertet werden. Eine Ausnahme stellt jedoch der Rapakivi-Granit von den Åland Inseln dar (Probe A764). Ein einzelner Zirkon dieser Probe besitzt auch bei einer α -Dosis von mehr als 10^{16} α -Zerfällen/mg nur sehr geringe Ca-Gehalte, obwohl die Rapakivi-Granite von den Åland-Inseln gewöhnlich mehr oder weniger stark alteriert sind. Es standen von dieser Probe jedoch nur Zirkonpräparate zur Verfügung.

Für die Serizitisierung von Feldspäten sind mindestens Temperaturen im Hydrothermalbereich unter Einfluß wäßriger Lösungen notwendig. Sie ist fernab von hydrothermalen Gängen oder Störungszonen ein Kriterium für eine retrograde Metamorphose oder aber in Plutoniten und Subvulkaniten auch ein Hinweis auf eine Autometamorphose im *subsolidus*-Bereich. Eine Autometamorphose kann jedoch mit Sicherheit nicht für die Alteration der Zirkone verantwortlich sein, da die Zirkone kurz nach der Kristallisation noch nicht metamikt waren. Im Gegenteil, die Hydratisierung und der Pb-Verlust muß in den Zirkone der Proben S4, N7, N12 und H1712 noch in relativ junger Vergangenheit eingetreten sein, da einige Zirkonbereiche mehr als 90 Prozent ihres radiogenen Bleis verloren haben. Betrachtet man z.B. den Meßpunkt mit den höchsten U- und Th-Konzentrationen vom Zirkon Z2 der Probe H1712 (1.92 Gew. % UO_2 und 0.58 Gew. % ThO_2) und mit einem Pb-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze (0.004 Gew. %), so wäre schon nach weniger als 30 Ma eine radiogene Pb-Konzentration erreicht gewesen, die deutlich oberhalb der Nachweisgrenze für Blei liegen würde.

Holland und Gottfried (1955) sowie später auch Murakami *et al.* (1991) konnten zeigen, daß die Änderung des Einheitszellvolumens mit zunehmender α -Dosis ebenfalls durch eine sigmoide Funktion beschrieben werden kann. Es ist daher denkbar, daß der Ca-Einbau sowie der Pb-Verlust an die Änderung des Zellvolumens während der Metamiktisierung gekoppelt ist. Sri Lanka Zirkone sind jedoch schon bei einer α -Dosis von mehr als $8 \cdot 10^{15}$ α -Zerfällen/mg komplett metamikt, d.h. sie sind röntgenographisch amorph (vgl. Holland und Gottfried 1955, Murakami *et al.* 1991). Im Vergleich mit den Zirkonen aus den Proben dieser Arbeit würde das bedeuten, daß auch viele Meßpunkte unterhalb der Ca-Sättigung komplett amorph und daher optisch isotrop sein müßten, was jedoch nicht der Fall ist. Diese Bereiche verursachen in der Regel noch Interferenzfarben 1. Ordnung und besitzen damit noch einen signifikanten Anteil kristalliner Domänen. Dies bedeutet, daß die Zerstörung des Zirkongitters nicht allein von der kumulierten α -Dosis abhängig sein kann. Auch Holland und Gottfried (1955) beschrieben unterschiedliche Zerstörungskurven für natürliche Zirkone aus verschiedenen Populationen und erklärten dies durch mögliche thermische Ereignisse, denen einige Zirkone während ihrer geologischen Ge-

schichte ausgesetzt waren. Ein Hauptgrund mag jedoch eher darin liegen, daß unter höheren kristallinen Temperaturen die Zirkonstruktur in dem Moment rekristallisiert, wo der α -Rückstoßprozess strukturelle Fehlorderungen produziert und daher Unterschiede in der Abkühlungsgeschichte auch Unterschiede in der effektiv wirksamen α -Dosis erzeugt haben (Lumkin und Chakoumakos 1988). Diese Hypothese wird durch ein Aufheizexperiment an einem metamikten Zirkon von Ampagabe, Madagaskar unterstützt, das eine erste strukturelle Neuordnung des Zirkongitters schon bei 300 °C erkennen ließ (Farges 1994). Es bedarf jedoch detaillierterer, struktureller und kristallchemischer Untersuchungen, um zu klären, inwieweit tatsächlich eine Abhängigkeit des Ca-Einbaus und des Pb-Verlustes von der Änderung des Einheitszellvolumens mit zunehmendem Grad der Metamiktisierung besteht. Zur Klärung dieser Frage werden derzeit Hydrothermalexperimente an metamikten Zirkonen mit sehr geringen Ca-Gehalten aus Sri Lanka durchgeführt (Ulonska, in Vorbereitung).

Die Intensität der Hydratisierung metamikter Zirkondomänen, der Einbau von Fremdelementen sowie der damit verbundene Pb-Verlust hängt jedoch neben dem Wasser-Gesteinsverhältnis und dem Grad der Metamiktisierung vermutlich noch von weiteren Faktoren ab. Bedeutend hierbei ist mit Sicherheit die Temperatur und Zusammensetzung der wäßrigen Lösungen (Pidgeon *et al.* 1973), aber auch die Dauer der hydrothermalen Überprägung oder Verwitterung (Woodhead *et al.* 1991). Ferner wird die Stärke der Hydratisierung vermutlich auch durch die Intensität der Mikrorißbildung, die wiederum von der Verteilung der U- und Th-Gehalte im Zirkon abhängt, entscheidend beeinflusst. Eine notwendige Voraussetzung für eine Hydratisierung und einem Pb-Verlust ist jedoch, daß die Zirkone überhaupt zirkulierenden, meteorischen Lösungen ausgesetzt waren. Medenbach (1976) konnte z.B. zeigen, daß in Quarz eingeschlossene Zirkone aus einem Rapakivi-Granit im Gegensatz zu Zirkonen innerhalb von Biotiten nicht von einer Hydratisierung erfaßt wurden. Sergeev *et al.* (1995) haben Einzelzirkone aus einem Gneis-Granit sowie einem massiven Granit aus dem schweizer Gotthard-Massif datiert, die aus unterschiedlichen Mineralphasen separiert wurden. Isotopenanalysen von Zirkonen, die in Plagioklasen eingeschlossen waren, ergaben konkordante U/Pb-Alter, während Zirkone aus metasomatischen Mikroklinen und aus Korngrenzbereichen deutlich diskordante Isotopenverhältnisse lieferten und im Gegensatz zu den Zirkonen aus Plagioklasen eindeutig äußere Anzeichen von Auflösungserscheinungen zeigten.

Ein unterschiedlicher Einfluß von wäßrigen Lösungen auf einzelne Zirkone der Probe S8 ist möglicherweise auch der Grund für die zwei unterschiedlichen Ca-D- t_s -Trends. Auch die geringen Ca-Gehalte im Zirkon der Probe A764 können hierdurch erklärt werden. Die Trenddivergenz der drei Meßpunkte der Wachstumszone C im Diagramm t_s gegen CaO vom Zirkon Z2 (Probe

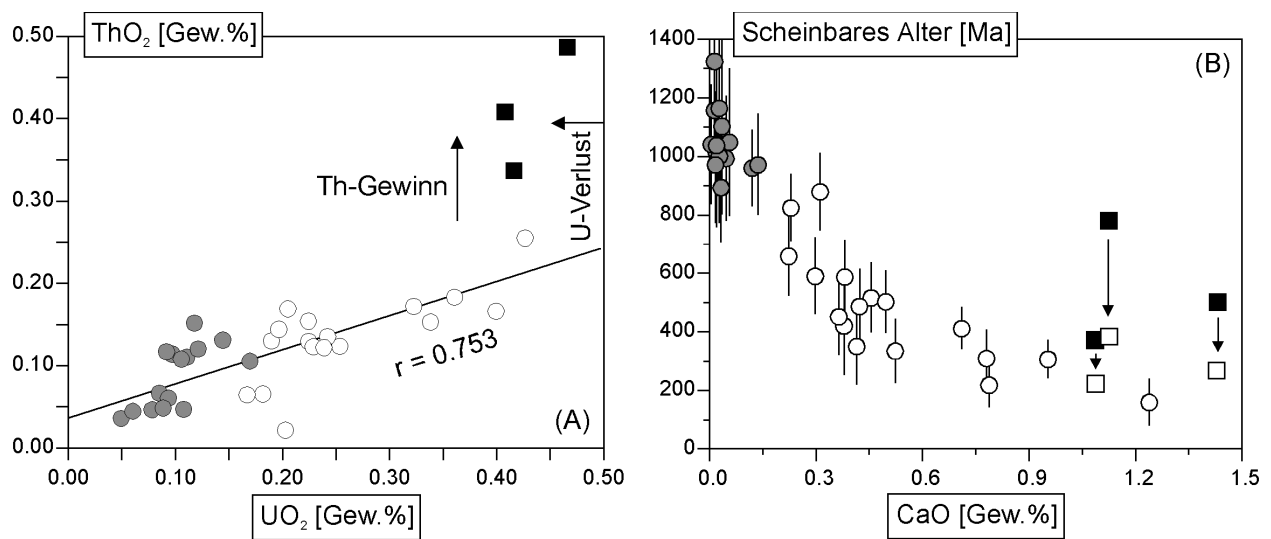


Abb. 4.5 (A) Diagramm ThO_2 gegen UO_2 und (B) die scheinbaren Alter in Abhängigkeit von den CaO-Gehalten für Analysen vom Zirkon Z2 der Probe N12. Schwarze Quadrate repräsentieren drei Meßpunkte aus der Wachstumszone C dieses Zircons (vgl. Abb. 3.13 E, Abb. 3.13 F). Die Abweichung dieser Daten vom Haupttrend in Abb. 4.5A, läßt vermuten, daß diese Meßpunkte Uran verloren oder Thorium gewonnen haben, wobei ein U-Verlust jedoch wahrscheinlicher wäre. Korrigiert man den U-Verlust auf der Basis der Regressionsgraden in Abb. 4.5A, so fallen diese Meßpunkte im Diagramm scheinbare Alter gegen CaO ebenfalls annähernd in den Trendbereich (weiße Quadrate), der durch die anderen Analysen definiert wird.

N12) muß jedoch anders interpretiert werden (vgl. Abb. 3.13E). Aus dem Diagramm ThO_2 gegen UO_2 für diesen Zirkon wird deutlich, daß diese drei Meßpunkte auch hier nicht auf dem Trend liegen, der durch die anderen Meßdaten definiert wird (Abb. 4.5A). Es kann daher vermutet werden, daß neben dem Pb-Verlust auch ein Th-Gewinn oder ein U-Verlust eingetreten ist, wobei letzterer jedoch wahrscheinlicher wäre. Betrachtet man Abb. 4.5B, so wird deutlich, daß eine Korrektur des U-Verlustes unter der Annahme einer linearen U-Th-Beziehung zwischen den Meßpunkten eine Reduktion der scheinbaren Alter bewirkt, so daß die drei Meßpunkte im Diagramm t_s gegen CaO annähernd in den Trendbereich fallen, der durch die anderen Meßpunkte definiert wird. Ein Verlust von Uran müßte grundsätzlich eine stärkere Steigung im Diagramm CaO gegen D verursachen. Das dies hier nicht der Fall ist, kann dadurch erklärt werden, daß die Ca-Sättigungskonzentration schon erreicht wurde. Experimentelle Untersuchungen belegen, daß neben Blei auch Uran durch niedrig temperierte Lösungen abgeführt werden kann (z.B. Pidgeon *et al.* 1973). Ein Verlust von Uran scheint jedoch unter natürlichen Bedingungen, soweit erkennbar, nur untergeordnet aufzutreten und ist dann vermutlich auf die am stärksten metamikten Bereiche beschränkt.

Es kann zusammenfassend gefolgert werden, daß der Ca-Einbau in Zirkon als auch der Pb-Verlust nach Hebung der Plutone in seichtere Krustenniveaus bei Temperaturen unterhalb von ca. 300 °C verursacht wurde. Im Zuge einer hydrothermalen und/oder verwitterungsbedingten Alteration kam es zu einem metasomatischen Stoffaustausch an dem sich vermutlich auch die mittlerweile partiell metamikten Zirkone beteiligten. Ein Stoffaustausch wurde auch im Zuge einer Hydratisation von Obsidian beschrieben (z.B. Zielinski et al. 1977, Jezek und Noble 1978). Ein Vergleich mit der Hydratisation von Gläsern liegt nahe, da in Zirkonen mit zunehmendem Strahlenschaden aperiodische, d.h. amorphe Domänen immer mehr zunehmen und letztendlich ein glasartiger Zustand erreicht wird (z.B. Murakami et al. 1991). Die Alteration der Plagioklase erhöhte möglicherweise lokal die Ca^{2+} -Aktivität in entlang von Korngrenzen zirkulierenden, meteorischen Wässern. Durch diese erfolgte eine teilweise Abfuhr von radiogenem Blei (und Zirkonium sowie Silizium) zusammen mit einer Hydratisation und dem Einbau von Calcium (und möglicherweise weiteren Spurenelementen wie Aluminium, Eisen und Mangan) in Abhängigkeit vom Grad der Metamiktisierung der Zirkone. **Ein Ca-Gehalt von mehr als ~0.2 Gew. % im Zirkon kann daher als ein Indikator für eine Öffnung des U-Th-Pb-Systems durch wäßrige Lösungen bei Temperaturen von weniger als 300° C gewertet werden.**

Was bedeutet nun diese Erkenntnis für konventionelle U-Pb-Mehrkorndatierungen? Grundsätzlich stehen die Ergebnisse im Einklang mit der häufig beobachteten Korrelation zwischen dem Grad der isotopischen Diskordanz und den U-Gehalten von Mehrkorn-Zirkonfraktionen (z.B. Silver 1963, Silver 1991). In einfachen Zirkonsystemen mit nur einer Alterskomponente führt ein rezenter Pb-Verlust zu einer Verschiebung der Isotopenverhältnisse in Richtung des Ursprungs unter Bildung einer lineare Anordnung der Isotopenverhältnisse einzelner Fraktionen im Concordia-Diagramm, so daß das obere Schnittpunktalter in der Regel das ‚wahre‘ Kristallisationsalter der Zirkone gut widerspiegelt (vgl. Abb. 2.1). Die Interpretation wird jedoch in dem Moment komplizierter, wo weitere Alterskomponenten innerhalb der Zirkonfraktionen vorkommen, wie im Falle metamorph gewachsener Zirkone oder ererbter Zirkonkerne. Hier führt ein fluid-induzierter Pb-Verlust mit Sicherheit zu einer Verschiebung und möglicherweise auch zu einer Rotation der Diskordia und damit zu einem bedeutungslosen oberen Schnittpunktalter (vgl. Söderlund 1996, Mezger und Krogstad 1997). Söderlund (1996) konnte diesen Effekt anhand von konventionellen U-Pb-Zirkondatierungen und Pb-Evaporationsdatierung von Einzelkristallen aus einem metamorph überprägten Pegmatit in Südwestschweden zeigen, ohne aber den rezenten Pb-Verlust eindeutig nachzuweisen. Die Mehrkorn-Isotopenverhältnisse ergaben eine sehr gut definierte Diskordia ($MSWD = 0.16$) mit einem oberen und unteren Schnittpunktalter, das signifikant höher bzw. niedriger ist, als die Pb-Evaporationsalter, die individuell für magma-

tische bzw. metamorphen Zirkone bestimmt wurden. Die Verschiebung und Rotation der Diskordia kann hier nur durch einen rezenten Pb-Verlust erklärt werden. In Kap. 5 wird dieser Fall anhand von U/Pb-Isotopendaten und neuen U-Th-Pb-EMS-Daten vom Vånga-Granit, Südschweden detaillierter diskutiert.

In 9 von insgesamt 13 Zirkonpopulationen dieser Arbeit wurde eindeutig ein Pb-Verlust durch wäßrige Lösungen nachgewiesen. Betrachtet man dieses Ergebnisse als repräsentativ, so ist anzunehmen, daß die meisten präkambrischen, U- und Th-reichen, d.h. metamikten, Zirkone einen späteren, möglicherweise rezenten Pb-Verlust durch wäßrige Lösungen erlitten haben (vgl. auch Kap. 5). Es ist daher anzunehmen, daß trotz präziser isopenalytischer Techniken viele der publizierten U/Pb-Zirkonalter zumindest aus metamorphen Terrains weit ungenauer sind als es die Genauigkeit der Massenspektrometrie vermuten läßt.

5. Anwendungsbeispiele der U-Th-Gesamtblei-Datierung von Zirkonen

Nachdem die analytische Methodik im Kap. 3 ausführlich beschrieben wurde, sollen in den folgenden Kapiteln die potentiellen Möglichkeiten aber auch Grenzen der chemischen Datierung von Zirkonen mit Hilfe der EMS anhand von bisher uneindeutig oder noch nicht datierten Gesteinen aufgezeigt werden. Der Vånga-Granit in Blekinge, Südschweden, z.B. wurde bisher mit mehreren konventionellen, radiometrischen Methoden datiert, die jedoch alle keine übereinstimmenden Alter lieferten. Die Zirkone des Vånga-Granits besitzen mehrere Wachstumsgenerationen und stellen somit ideale Objekte für die chemische EMS-Datierung dar. Neben dem Vånga-Granit wurde der Hammer-Granit sowie ein Gneis von der dänischen Insel Bornholm ausgewählt, da von Grundgebirgsgesteinen von Bornholm bisher nur wenige, alte K/Ar-Mineraldatierungen vorliegen.

Für die im folgenden vorgestellten Meßergebnisse wurde die in Kap. 3 beschriebene analytische Methodik verwendet. Die analytischen Bedingungen und theoretischen Nachweisgrenzen für die jeweiligen Proben sind in Tab. 3.2 und Tab. 3.3 bzw. Tab. 3.4 mit aufgeführt. Wenn nicht anders angegeben, entsprechen die im folgenden angegebenen Fehler alle dem 1σ -Vertrauensbereich.

5.1 Beispiel 1: Der Vånga-Granit, Südschweden

5.1.1 Einleitung und geologischer Überblick

Der Vånga-Granitpluton liegt nahe der sogenannten Protoginzone, die das Grundgebirge Südschwedens in den Transskandinavischen Granit-Porphyr-Gürtel (TGPG) und die polymetamorphe, südwestschwedische Gneisprovinz teilt (SWGP) (Abb. 5.1A). Er gehört zu einer Gruppe anorogener Granite in Blekinge, die einzelne Massive von unterschiedlicher Größe bilden und alle zur sogenannten Karlshamn-Granitsuite gehören (Abb. 5.1B). Er intrudierte in saure bis intermediäre Metavulkanite und wird im Westen und Süden teilweise von kreidezeitlichen Sedimenten bedeckt (Abb. 5.1C).

Eine Reihe von radiometrische Datierungen von Mineralen und Gesteinen des Vånga-Granitmassivs ergaben kein übereinstimmendes und eindeutiges Intrusionsalter. Während E. Welin (aus Lundegårdh 1978) eine Rb/Sr-Gesamtgesteins-Referenzisochrone von 1485 Ma

5. Anwendungsbeispiele der U-Th-Gesamtlei-Datierung von Zirkonen

erhielt, liegen Rb/Sr-Gesamtgesteinsanalysen von Åberg *et al.* (1985) auf zwei verschiedenen Isochronen, die einem Alter von 1452 ± 24 bzw. 1347 ± 411 Ma entsprechen. Eine weitere Rb/Sr-Gesamtgesteinsanalyse ergab zusammen mit Rb/Sr-Mineralanalysen ein Isochronenalter von 1240 ± 7 Ma und eine K/Ar-Analyse von Biotit ein Alter von 1221 ± 18 Ma. Konventionelle

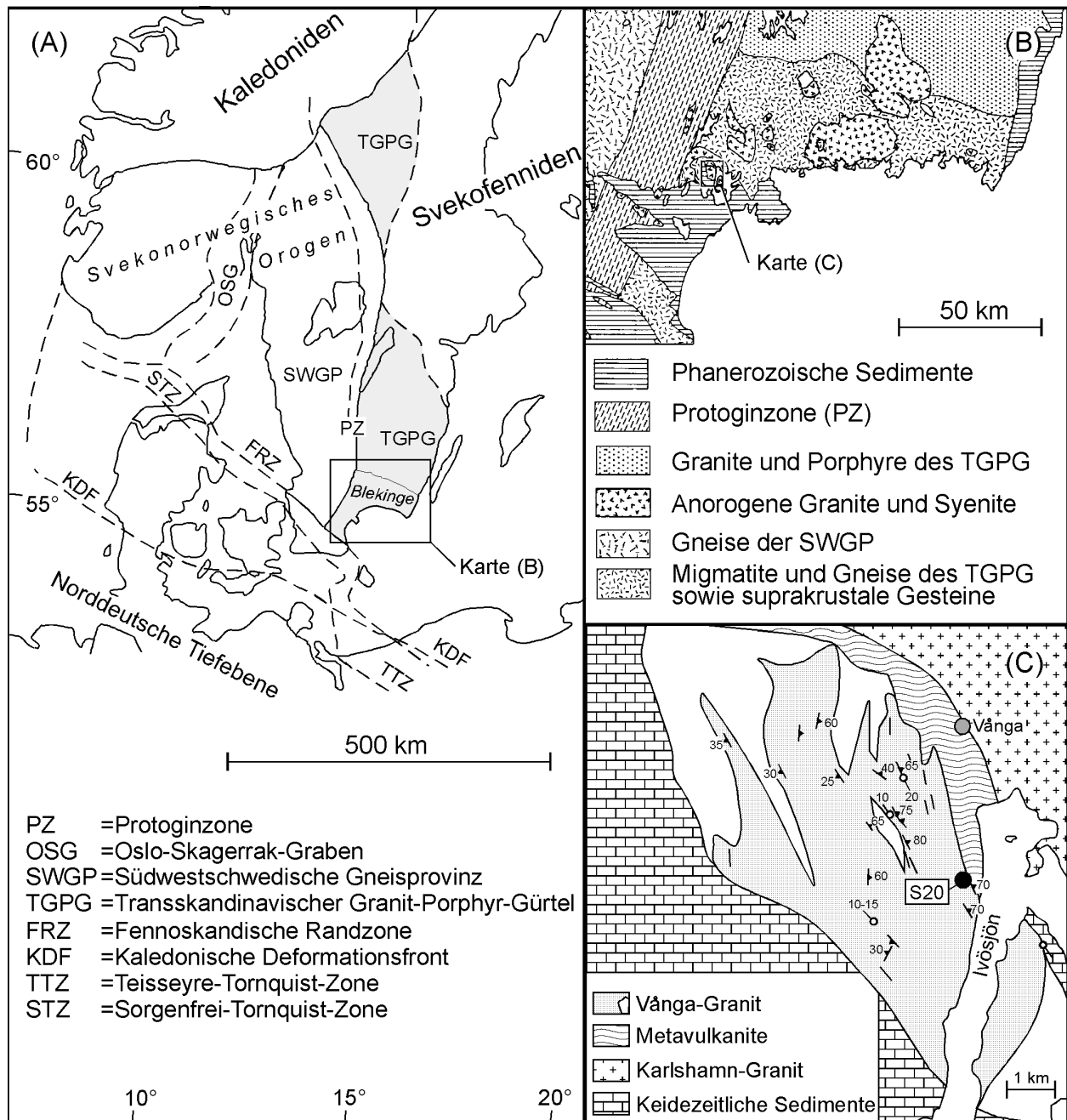


Abb. 5.1 (A) Tektono-magmatische Einheiten in Schweden und Norwegen sowie Hauptstörungszonen im nordeuropäischen Raum (umgezeichnet nach Berthelsen 1992). (B) Geologische Karte von Blekinge, Südschweden (aus Larson 1971). (C) Geologische Umgebungskarte des Vånga-Granits mit Probenlokalität (umgezeichnet nach Lundegårdh 1978).

U/Pb-Isotopenanalysen von fünf Zirkonfraktionen des Vånga-Granits definieren eine Diskordia mit einem oberen Schnittpunktalter von 1584^{+54}_{-45} Ma (Åberg *et al.* 1985). Feinkörnige granitische Gänge, die in den Vånga-Granit intrudierten, lieferten ferner eine Rb/Sr-Referenzisochrone von 1200 Ma (Åberg *et al.* 1985).

Åberg *et al.* (1985) haben angenommen, daß das U/Pb-Zirkonalter geochronologisch bedeutungslos ist, da viele Zirkone mehrere Wachstumsgenerationen, d.h. auch ältere Kerne besitzen. Sie vermuten, daß diese Zirkonkerne möglicherweise aus dem Nebengestein stammen, das vom Magma assimiliert wurde. Sie interpretieren das jüngere Rb/Sr-Gesamtgesteinsalter von 1347 Ma als Intrusionsalter, da mineralogische und petrochemische Kriterien vermuten lassen, daß der Vånga-Granit ein Differentiat des Karlshamn-Granit ist, der ein Rb/Sr-Alter von 1422 ± 16 Ma (Springer 1980, in Åberg *et al.* 1985) und ein U/Pb-Zirkonalter von 1445 ± 5 Ma geliefert hat (Kornfält 1996). Es muß dabei jedoch beachtet werden, daß beide Alter statistisch eigentlich nicht zu unterscheiden sind. Das höhere Rb/Sr-Gesamtgesteinsalter ist nach Åberg *et al.* (1985) ein „Memory-Effekt“ des assimilierten, älteren Nebengesteins, da die initialen ^{87}Sr - ^{86}Sr -Verhältnisse beider Isochronen im Bereich ihrer Fehler identisch sind.

Für die Mineralalter von 1221 Ma und 1240 Ma haben Åberg *et al.* (1985) angenommen, daß sie einen hydrothermalen Einfluß durch unmittelbar in der Nähe des Vånga-Granits zu dieser Zeit intrudierte, syenitische Plutone widerspiegeln, wodurch das K/Ar-System im Biotit sowie in einigen Bereichen des Plutons das Rb/Sr-System zurückgesetzt wurde. Sie vermuten ferner, daß die jüngeren granitischen Gänge Schmelzen des Vånga-Granits darstellen, die durch dieses Ereignis entstanden sind.

Die von Åberg *et al.* (1985) beschriebenen Kern-Mantel-Strukturen ließen vermuten, daß möglicherweise durch eine Datierung der einzelnen Wachstumsdomänen eindeutigere Informationen über die geochronologische Geschichte des Vånga-Granits gewonnen werden können.

5.1.2 Petrographie der Probe und Beschreibung der Zirkone

Die im folgenden untersuchte Probe S20 stammt aus einem Steinbruch am Vångaberget (Blatt 3E Karlshamn NV: 622560/141100) nahe des östlichen Kontakts zu den Metavulkaniten (Abb. 5.1C). Die Probe hat eine Modalzusammensetzung, die typisch für anorogene Granite ist, obwohl sie im Streckeisen-Diagramm noch ins Granitfeld fällt (Anhang A, Tab. A1). Sie besteht aus hämatit-imprägniertem, perthitischem Kalifeldspat, stark undulösem Quarz und untergeordnet aus Plagioklas und Biotit. Die Kalifeldspäte sind Mikrokline und Mesoperthite, wobei die Mikrokline z.T. reich an spindelförmigen Albit sind. Als Akzessorien treten Fluorit, Allanit so-

wie Zirkon auf. Topas, der für einige Proben des Vånga-Granits beschrieben wurde (Lundegårdh 1978), ist im Dünnschliff der Probe jedoch nicht vorhanden. Die Fluorit- und Topas-Mineralisation wird von Lundegårdh (1978) möglicherweise im Zusammenhang mit einer Gneisenbildung gesehen.

Der Biotit ist in großen Teilen des Massivs schlierig verteilt und erzeugt daher in einigen Regionen des Plutons ein gneisartiges Aussehen, so daß man strenggenommen von einem Gneis oder Gneisgranit sprechen müßte. Auf Grund der Tatsache, daß das Streichen dieser Foliation parallel zum Rand des Plutons verläuft, wird das gneisartige Gefüge von Lundegårdh (1978) jedoch als Resultat eines Druckeinflusses während der Intrusion interpretiert (Abb. 5.1C). Eine detaillierte petrographische Beschreibung aller Varietäten des Vånga-Granits findet sich bei Lundegårdh (1978).

Alle Zirkone sind stark mit Rissen durchzogen, wodurch sie während der Aufbereitung leicht zerbrechen. Als Grundlage der im folgenden vorgenommenen Einteilung dienen 81 größtenteils unzerbrochene Kristalle. Die meisten Zirkone sind deutlich prismatisch mit kantengerundeten Pyramidenflächen (Abb. 5.2A-D), während wenige Zirkone einen deutlich rundlichen Habitus besitzen (Abb. 5.2E-H). Neben diesen morphologischen Gruppen, lassen sich die Zirkone am besten in Zirkone ohne und mit Mantel klassifizieren (Typ A bzw. Typ B). Einige dieser Kristalle sind stark alteriert und teilweise undurchsichtig. Sie wurden einer eigenen Gruppe zugeordnet (Typ C, Abb. 5.2H).

Typ A

Zu diesem Typ gehören Kristalle, die z.T. eine ausgeprägt gerundete, hypidiomorphe Morphologie, jedoch keine erkennbaren Manteldomänen besitzen. Die Kristalle sind in der Regel unzoniert (A_u -Domänen). Nur wenige Kristalle besitzen in den Randbereichen einen feinen Zonarbau (Abb. 5.2E). Diese Kristalle werden im folgenden zum Typ A_z gerechnet, auch wenn die Zonierung nicht den ganzen Kristall erfaßt. Von den 81 untersuchten, unzerbrochenen Kristallen gehören 7 zum Typ A. Es ist jedoch möglich, daß einige dieser Kristalle ehemals einen schmalen Mantel besaßen, der durch die mechanische Aufbereitung entfernt wurde.

Typ B

Der überwiegende Anteil der untersuchten Zirkone gehören zum Typ B (42 Zirkone). Diese Zirkone zeichnen sich durch eine im Durchlicht deutlich erkennbare, einfache Kern-Mantel-

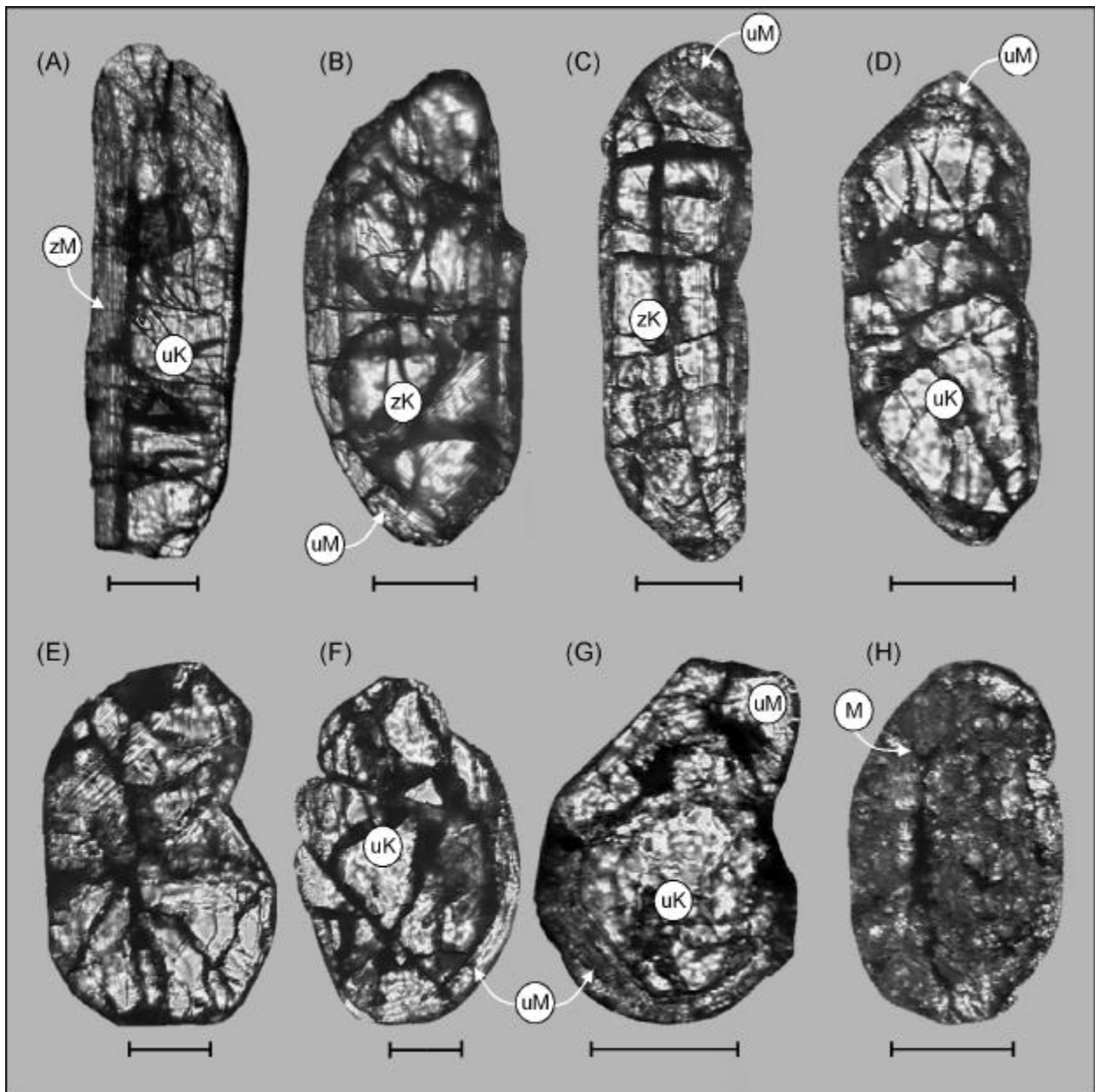


Abb. 5.2 Zirkone des Vånga-Granits im Durchlicht (Probe S20). Die Skalierungsbalken entsprechen jeweils 50 μm . **(A)** Prismatischer Zirkon (Z11) vom Typ B mit einem unzonierten Kern, der von einem schwach zonierten, Hf-armen Mantel umgeben ist. **(B)** Prismatischer Zirkon (Z21) vom Typ B mit einem schwach zonierten Kern und einem unzonierten, Hf-reichen Mantel **(C)** Prismatischer Zirkon (Z22) vom Typ B mit einem deutlich zonierte Kern, der partiell von einem schmalen, Hf-reichen Mantel umgeben ist. **(D)** Zirkon (Z23) vom Typ B mit einem unzonierten Kern, der partiell von einem schmalen, unzonierten Mantel umgeben ist. **(E)** Stark gerundeter und schwach zonierte Zirkon (Z13) vom Typ A. **(F)** Stark gerundeter, unzonierter Zirkon (Z2), der partiell einen schmalen, Hf-reichen und unzonierten Mantel besitzt. **(G)** Zirkon (Z16) mit einem unzonierten, stark gerundetem Kern, der vollständig von einem Hf-reichen Mantel umschlossen ist. **(H)** Stark alterierter Zirkon (Z5) vom Typ C mit Kern-Mantel-Struktur. *Abkürzungen:* M Manteldomänen (allg.) zM zonierte Manteldomänen, uM unzonierte Manteldomänen, zK zonierte Kern, uK unzonierter Kern.

Struktur aus. Die äußeren Manteldomänen verursachen in einigen Fällen eine unregelmäßige, gerundete äußere Morphologie des gesamten Zirkons. Sie sind in der Regel schmaler als 10 μm und verbinden in einem Fall auch zwei einzelne Zirkonkerne. Åberg *et al.* (1985) beschreiben auch Zirkone, wo eine Reihe von Zirkonkernen durch einen Mantel miteinander verwachsen sind. In einem Fall besitzt der Kern eindeutig gebrochene Kanten, die von einem Mantel umschlossen werden, was auf eine tektonische Belastung vor der Kristallisation der Manteldomänen hinweist. Es ist möglich, daß der Kristall durch tektonischen Druck während der Platznahme des Magmas gebrochen ist, wobei parallel auch die Einregelung der Biotite erfolgte. Zwei Zirkone besitzen Manteldomänen um klare unzonierte Kerne mit mikroskopisch deutlich erkennbaren Zonarbau ($B_{z\text{M}}$ -Domänen) (Abb. 5.2A); in der Regel erscheinen die Manteldomänen im Durchlicht jedoch unzontiert ($B_{u\text{M}}$ -Domänen, Abb. 5.2B, 5.2D, 5.2F, 5.2G). Auffällig ist eine scharfe Grenze zwischen Mantel und Kern, was als Hinweis dafür gewertet werden kann, daß sowohl der Mantel als auch der Kern jeweils eine individuelle Wachstums-generation darstellt.

Die Zirkonkerne besitzen gewöhnlich noch einen ausgeprägt prismatischen Habitus mit Pyramidenflächen, wobei die Kanten jedoch in vielen Fällen leicht abgerundet sind (Abb. 5.2A-D). In einigen Zirkonen besitzen die Kerne jedoch eine stark gerundete Morphologie. Dies deutet auf eine Resorption vor der Kristallisation der Manteldomänen hin (Abb. 5.2F, Abb. 5.2G). Soweit im Durchlicht erkennbar, besitzen einige Zirkonkerne einen feinen Zonarbau, während andere optisch unzontiert erscheinen. Ähnlich wie beim Zirkontyp A ist der Zonarbau innerhalb der Kerne häufig nur auf die äußeren Bereiche beschränkt und meist schwach ausgebildet (Abb. 5.2B, 5.2C). Die Kernbereiche wurden weiter in zwei Gruppen unterteilt, je nachdem ob sie von zontierten oder unzontierten Manteldomänen umgeben sind. Die Bezeichnungen $B_{u\text{KzM}}$ - und $B_{u\text{KuM}}$ -Domänen entsprechen im folgenden unzontierten Kerndomänen, die von einem zontierten bzw. unzontierten Mantel umgeben sind, während als $B_{z\text{KuM}}$ -Domänen analog zontierte Kerndomänen bezeichnet werden, die von einem unzontierten Mantel umgeben sind.

Bei einem Kristall ist teilweise ein sehr schmaler Mantel um einen inneren zontierten Mantel kristallisiert, der wiederum einen unzontierten klaren Kern einschließt. Åberg *et al.* (1985) haben auch einen Zirkon von Vånga-Granit abgebildet, der deutlich drei Zirkongenerationen enthält (Abb. 4 in deren Arbeit).

Typ C

Zirkone dieses Typs sind mit einem hohen Anteil in der vorliegenden Population vertreten (32 Kristalle). Sie wirken stark alteriert und besitzen z.T. granulierte Bereiche und/oder sind rot pigmentiert (vermutlich durch Fe-Oxide). Der Grad der Alteration ist fließend, so daß die Ab-

trennung dieser Gruppe vielfach subjektiv ist. Ein Zonarbau ist, vermutlich aufgrund der starken Alteration, mikroskopisch nicht erkennbar. Innerhalb dieses Typs finden sich Kristalle vom Typ A und Typ B. Die Abgrenzung zwischen Kern und Mantel ist jedoch nicht immer eindeutig. Diese Kristalle wurden nicht analysiert, da aufgrund der Alterationsmerkmale nicht zu erwarten war, daß sie konkordante Alter liefern würden. Als Beispiel ist ein Kristall dieses Typs in Abb. 5.2H abgebildet. Sie entsprechen vermutlich der Fraktion 75-150 µm aus rot gefleckten Kristallen (*red-stained crystals*), die auch von Åberg *et al.* (1985) beschrieben und analysiert wurden.

5.1.3 Ergebnisse

Insgesamt wurden auf 15 separierten Zirkonen 30 vollständige Analysen, 60 Partialanalysen von U- und Hf sowie 33 F-Analysen durchgeführt. Die analytische Ergebnisse sind im Anhang C in den Tabellen C2, C5 und C6 zusammengefaßt. Die einzelnen Analysen wurden jeweils einer der in Kap. 5.1.2 angegebenen strukturellen Domänen zugeordnet.

Aus Abb. 5.3 und Tab. 5.1 ist ersichtlich, daß sich die B_{uM}-Domänen aufgrund ihrer hohen Hf-Gehalte auch chemisch eindeutig von den anderen Domänen differenzieren lassen. Ferner besitzen sie im Mittel höhere F-Gehalte als die anderen Domänen (Tab. 5.1), wobei eine maximale Konzentration von 1.38 Gew. % Fluor nachgewiesen wurde. Die typischen F-Konzentrationen liegen jedoch zwischen 0.1 und 0.2 Gew. % (vgl. Tab. C6 im Anhang C). Betrachtet man nur Datenpunkte mit Ca-Gehalten von weniger als 0.1 Gew. % (Abb. 5.4), so ergeben neun Analysen von den B_{uM}-Domänen ein \bar{t}_{σ} -Alter von 1132 ± 26 Ma und ein YORK I-Isochronenalter von 1171 ± 47 mit einem Achsenabschnitt von -0.0012 ± 0.0014 sowie einem *MSWD* von 0.34 (Abb. 5.5). Die zonierten Kristalle vom Typ A_z sowie die Domänen B_{uKuM} und B_{zM} ergeben alle im Bereich der Fehler identische \bar{t}_{σ} -Alter (Tab. 5.1). Aus allen 16 Analysen dieser Domänen ergibt sich ein \bar{t}_{σ} -Alter von 1462 ± 21 Ma und ein davon nicht unterscheidbares York I-Isochronenalter von 1456 ± 66 mit einem Achsenabschnitt von 0.0002 ± 0.0016 und einem *MSWD* von 0.81 (Abb. 5.5). Betrachtet man die von Åberg *et al.* (1985) bestimmten ²⁰⁴Pb-Konzentrationen von vier Fraktionen aus nicht-alterierten Kristallen aus dem Vånga-Granit, so ergibt sich eine mittlere ²⁰⁴Pb-Konzentration von 0.0586 ± 0.0057 ppm. Aus der von Wickman *et al.* (1963) bestimmten isotopischen Zusammensetzung von Erzen in Schweden von $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.79$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.35$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 35.02$ kann aus der mittleren ²⁰⁴Pb-Konzentration, die mittlere initiale Pb-Konzentration berechnet werden. Auf diese Weise ergibt sich eine initiale Pb-Konzentration von 3.94 ± 0.38 ppm in den Zirkonen des Vånga-Granits. Legt man die Isochrone durch den Punkt (0, b) mit $b = 3.94$ ppm Pb bzw. 0.00042 Gew. % PbO, so ergibt sich

ein Alter von 1447 ± 20 Ma, das als beste Schätzung des Kristallisationsalters dieser Domänen betrachtet werden muß. Auffällig ist die gute Übereinstimmung des Achsenabschnitts aus der York I-Regression mit der isotopisch bestimmten bzw. modellierten initialen Pb-Konzentration.

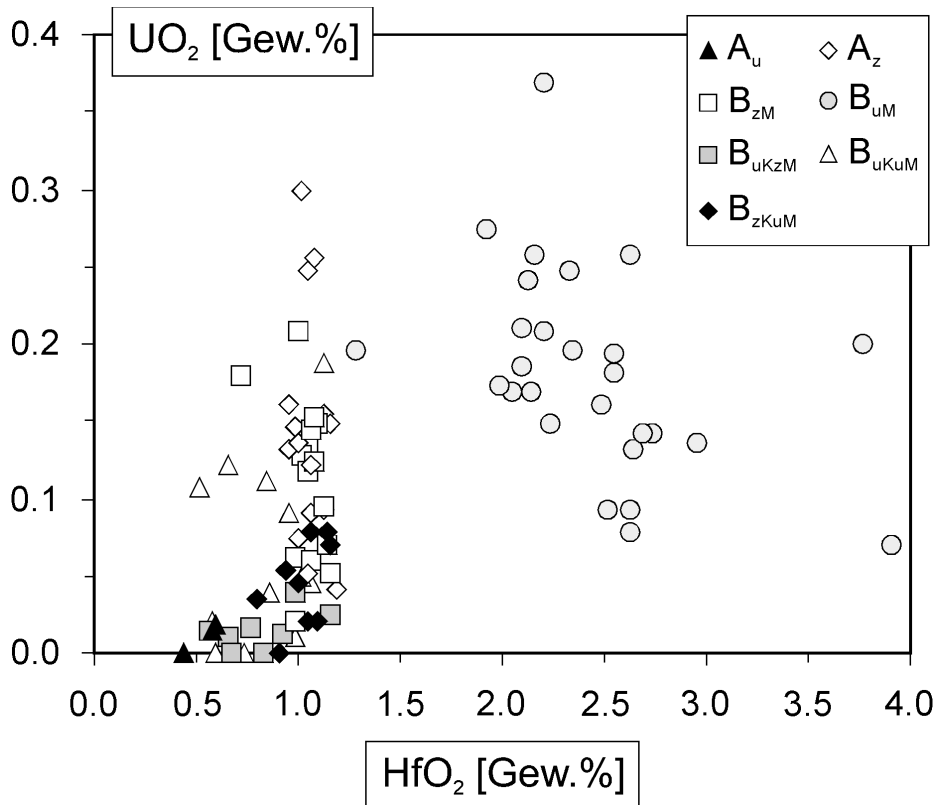


Abb. 5.3 Diagramm UO_2 gegen HfO_2 für Analysen von Zirkonen aus dem Vånga-Granit (S20).

Die B_{uKzM} -Domänen müssen älter als 1447 Ma sein, da sie von 1447 Ma alten Manteldomänen umgeben sind. Eine einzige vollständige Analyse von diesen Domänen mit Pb-Gehalten oberhalb der Nachweisgrenze ergab ein Alter von 1675 ± 284 Ma, das jedoch nicht signifikant älter als 1447 Ma ist (vgl. Abb. 5.5). Der hohe Fehler resultiert aus dem geringen U-, Th- und Pb-Gehalt. Ein weiterer Versuch diese Kerne zu datieren scheiterte an zu geringen Pb-Konzentrationen. Gleiches gilt für die B_{zKuM} -Kerne und Kristalle vom Typ A_u . Letztere besitzen im Mittel auch die geringsten Hf-Gehalte, was möglicherweise auf eine sehr frühe Kristallisation aus der Schmelze hindeutet oder aber auch als ein Indiz dafür gewertet werden kann, daß es sich hier um eine ererbte Zirkonkomponente handelt.

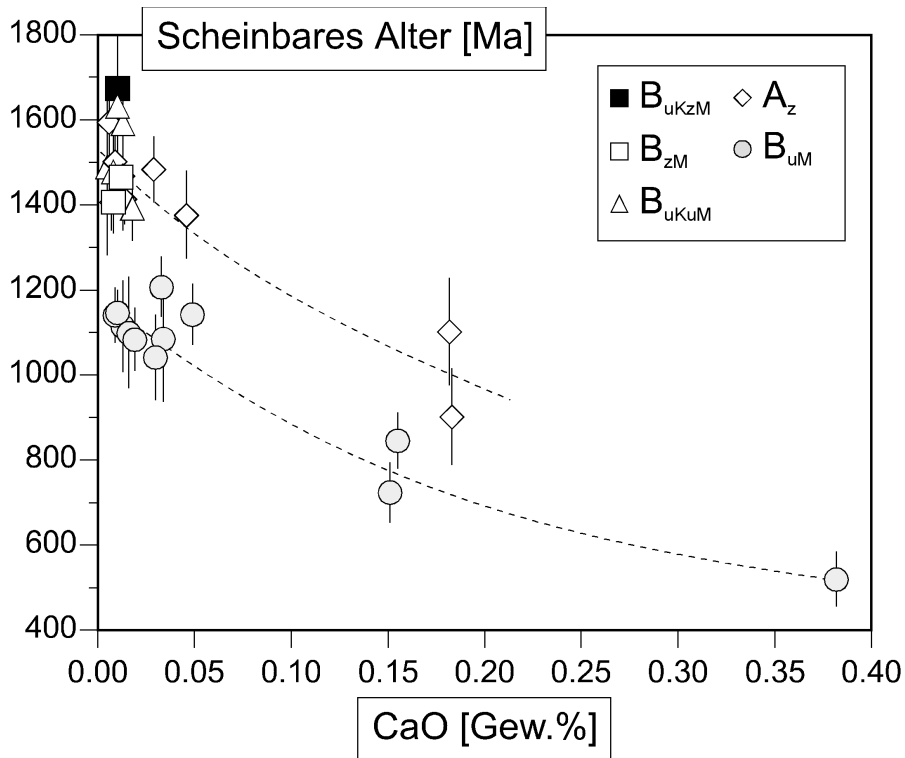


Abb. 5.4 Scheinbare Alter in Abhängigkeit von den CaO-Gehalten für Zirkone des Vånga-Granits (S20). Die gestrichelten Linien wurden zur Verdeutlichung visuell an die Meßdaten von magmatischen (weiße Symbole) bzw. von hydrothermalen Manteldomänen (grau schattierte Symbole) angepaßt.

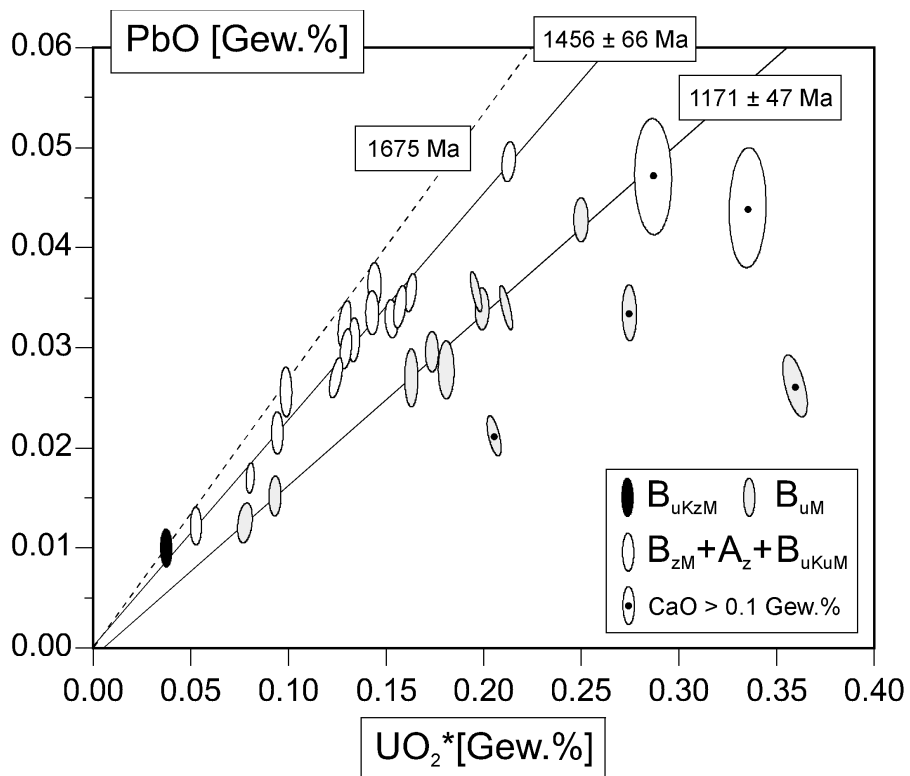


Abb. 5.5 Diagramm PbO gegen UO_2^* für Analysen von Zirkonen aus dem Vånga-Granit (S20).

Tab. 5.1 Mittlere U-, Hf- und F-Gehalte der einzelnen Domänen in Zirkonen des Vånga-Granits sowie die fehlergewichteten, mittleren scheinbaren Alter (\bar{t}_σ). Der angegebene Fehler entspricht der einfachen Standardabweichung des Mittelwertes.

Domäne	n	UO ₂ [Gew. %] [§]	HfO ₂ [Gew. %]	n	F [Gew. %] [§]	n^\dagger	\bar{t}_σ [Ma]
A _z	15	0.144 ± 0.019	1.05 ± 0.02	5	0.06 ± 0.01	9	1454 ± 30
A _u	3	0.011 ± 0.006	0.53 ± 0.09	-	-	-	-
B _{uKzM}	9	0.013 ± 0.004	0.80 ± 0.06	-	-	1	1675 ± 284
B _{uKuM}	12	0.066 ± 0.017	0.83 ± 0.06	7	0.02 ± 0.01	5	1496 ± 45
B _{zKuM}	9	0.045 ± 0.009	1.02 ± 0.04	2	0.03 ± 0.02	-	-
B _{zM}	15	0.113 ± 0.013	1.04 ± 0.03	-	-	2	1448 ± 45
B _{uM}	27	0.183 ± 0.013	2.44 ± 0.10	19	0.22 ± 0.07	9	1132 ± 26
mag*	51	0.099 ± 0.010	-	-	-	16	1462 ± 21

† Anzahl der Analysen mit Ca-Gehalten von weniger als 0.1 Gew. %.

§ Für Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze wurde 0.0 Gew. % angenommen.

* Mittlere U-Konzentration aus den magmatischen A_z-, B_{uKuM}-, B_{zKuM}- und B_{zM}-Domänen.

5.1.4 Diskussion

Das Alter von 1675 ± 284 Ma eines unzonierten Kernes (B_{uKzM}-Domäne) stimmt trotz des hohen Fehlers auffällig gut mit einem U/Pb-Diskordia-Alter von 1620 ± 22 Ma von optisch unzonierten Zirkonen im benachbarten Karlshamn-Granit überein, die hier eine ererbte Komponente repräsentieren (Kornfält 1996). Die Zirkone des Karlshamn-Granit sind denen des Vånga-Granits durchweg sehr ähnlich (vgl. Abb. 1 in Kornfält 1996). Dies legt die Vermutung nahe, daß auch die B_{uKzM}-Domänen ererbte Zirkonkerne verkörpern, die möglicherweise aus einer ähnlichen Quelle stammen und vermutlich auch nicht älter als 1700 Ma sind.

Die Zirkonkerne vom Typ B_{uKuM}, die Kristalle vom Typ A_z sowie die B_{zM}-Manteldomänen besitzen im Bereich der Fehler identische Alter (Tab. 5.1). Der vielfach erkennbare feine Zonarbau dieser Domänen ist ein eindeutiger Hinweis dafür, daß es sich um magmatische Zirkondomänen handelt. Das Alter von 1447 ± 20 Ma kann demzufolge als Intrusionsalter des Vånga-Granits interpretiert werden. Es ist auffällig, daß dieses Alter sehr gut mit den Rb/Sr-Gesamtgesteinsaltern von 1485 Ma und 1452 ± 24 von Welin (aus Lundegårdh 1978) bzw. von Åberg *et al.* (1985) übereinstimmt und damit ebenfalls größer ist, als das von Åberg *et al.* (1985) als Intrusionsalter interpretierte Rb/Sr-Gesamtgesteinsalter von 1347 Ma.

Das früh svekonorwegische Alter der Manteldomänen (B_{uM}) von 1132 ± 26 Ma ist vergleichbar mit den Rb/Sr-Mineralalter von 1240 Ma und dem K/Ar-Biotitalter von 1221 Ma von Åberg

et al. (1985). Die hohen Hf- und F-Gehalte dieser Manteldomänen sprechen für eine Kristallisation aus hydrothermalen Lösungen (Rubin *et al.* 1989, Vavra *et al.* 1996). Rubin *et al.* (1989) konnten zeigen, daß natürliche Zirkone in Rhyolithen von Trans-Pecos in Texas, die aus hydrothermalen Lösungen kristallisierten, gegenüber magmatischen Zirkonen signifikant höhere Hf-Gehalte besitzen. Die vorliegenden Ergebnisse unterstützen daher die Hypothese von Åberg *et al.* (1985), daß die Intrusion syenitischer Magmen entlang der Protoginzone zu dieser Zeit eine hydrothermale Aktivität ausgelöst und zum Neuwachstum von Zirkon geführt hat. Die hohen F-Gehalte in den 1132 Ma-Manteldomänen sind möglicherweise auch ein Hinweis dafür, daß dieses Ereignis auch zur Fluorit- und Topas-Mineralisation im Vånga-Granit geführt hat, die von Lundegårdh (1978) im Zusammenhang mit einer Greisenbildung gesehen wird. Es muß in diesem Fall davon ausgegangen werden, daß die Temperaturen bis in das pneumatolytische Stadium reichten. Die teilweise runde Morphologie der Zirkonkerne könnte dann dadurch erklärt werden, daß zu Beginn dieses pneumatolytisch-hydrothermalen Ereignisses überkritische, HF-saure wäßrige Lösungen zu einer randlichen Auflösung der Zirkone geführt haben. Erst später, als die sich abkühlenden hydrothermalen Lösungen mit Zirkonium gesättigt waren, kam es zur Kristallisation der Manteldomänen. Es könnte sich daher um einen *dissolution-precipitation*-Prozeß handeln. Es ist davon auszugehen, daß - wie auch von Åberg *et al.* (1985) vermutet - dieses pneumatolytisch-hydrothermale Ereignis die Ursache für die niedrigeren K/Ar- und Rb/Sr-Mineralalter ist. Es ist ferner anzunehmen, daß die K/Ar- und Rb/Sr-Systeme bereits unter höheren Temperaturen re-äquilibriert wurden, während sich ein Teil der Zirkonkerne noch auflösten. Theoretisch müßte sich aus der Differenz des Alters der Re-Äquilibrierung der K/Ar- und Rb/Sr-Mineralssysteme und dem Alter der Manteldomänen die Dauer der pneumatolytisch-hydrothermalen Aktivität ergeben. Dies würde bedeuten, daß eine hydrothermale Konvektionszelle etwa 100 Ma aktiv war, was jedoch unrealistisch erscheint.

Åberg *et al.* (1985) nehmen an, daß das U/Pb-Zirkonalter bedeutungslos ist, da die Zirkone ältere, ererbte Kerne besitzen. Um die U/Pb-Isotopendaten der von Åberg *et al.* (1985) analysierten Zirkonfraktionen möglicherweise neu interpretieren zu können, wurde der prozentuale Volumenanteil an hydrothermalen Zirkondomänen von 41 unzerbrochenen Zirkonkristallen bestimmt, da diese Domänen mikroskopisch eindeutig von den restlichen Domänen differenziert werden können. Unter der Annahme, daß die polierten Kristalle zufällig verteilte Anschnitte senkrecht zu [100] oder [010] repräsentieren und die Zirkonkristalle eine ellipsoidale Form besitzen, entspricht das Summenverhältnis der Flächenanteile von hydrothermalen zu magmatisch plus ererbten Zirkondomänen in etwa deren Volumenverhältnis in der Zirkonpopulation.

Die Bestimmung der Flächenanteile erfolgte anhand digitaler Bilder der betreffenden Zirkonkristalle mit Hilfe des Programms *Analysis*. Es wurde ein Volumenverhältnis von magmatischen und ererbten zu hydrothermalen Zirkondomänen von 0.80 : 0.20 bestimmt. Obwohl dieses Verhältnis nur als grobe Abschätzung gewertet werden sollte, wird aber deutlich, daß die Mantelkomponente innerhalb der Zirkonpopulation stark vertreten ist.

Eine Zirkonfraktion, die aus einer Mischung von zwei konkordanten Zirkonkomponenten besteht, müßte Isotopenverhältnisse liefern, die im Concordia-Diagramm auf einer Mischungsgeraden liegen, dessen Endglieder auf der Concordia durch die beiden Alter dieser Generationen definiert werden. Die genaue Lage dieser Fraktion auf der Geraden wird durch die Volumenanteile der einzelnen Generationen innerhalb der Fraktion bestimmt. Im Falle einer dritten Alterskomponente, wie vermutlich beim Vånga-Granit, müßten die Isotopenverhältnisse dieser Fraktion innerhalb eines Mischungsdreiecks liegen, dessen Eckpunkte auf der Concordia durch die drei Alter dieser Komponenten definiert werden. Ein geologisch sinnvolles Schnittpunktalter kann in diesem Fall nicht mehr bestimmt werden.

Nimmt man nun für die ererbten Zirkone ein Maximalalter von ~1700 Ma an, so müßten die Isotopenanalysen in einen Bereich fallen, der durch die Eckpunkte auf der Concordia von 1132, 1447 und 1700 Ma begrenzt wird. Aus Abb. 5.6A wird jedoch deutlich, daß die fünf Isotopenanalysen von Zirkonfraktionen des Vånga-Granits nicht in dieses Mischungsdreieck fallen, sondern stark diskordant sind. Die wiederum systematische Beziehung in Abb. 5.4 zwischen den scheinbaren Altern und den Ca-Gehalten ist ein Indiz dafür, daß die Diskordanz zum Mischungsdreieck durch einen rezente Pb-Verlust erklärbar ist, der nach der Kristallisation der hydrothermalen Manteldomänen in mittlerweile metamikten Zirkonbereichen durch meteorische Wässer verursacht wurde (vgl. Kap. 4). Es muß hier betont werden, daß die Anzahl an Meßpunkten mit hohem Ca-Gehalten in diesem Fall nicht repräsentativ für die Zirkonpopulation ist, da Ca-reiche Bereiche möglichst nicht analysiert wurden. Die bisherigen Beobachtungen lassen folgende Schlußfolgerung zu: Durch die rezente Öffnung des U-Th-Systems haben sich die Isotopenverhältnisse entlang einer Geraden verschoben, die durch den Ursprung und die heute gemessenen Isotopenverhältnissen verläuft (Abb. 5.6, vgl. auch Abb. 2.1). Dies verursachte auch eine leichte Rotation der Diskordia und somit ein zu hohes oberes Schnittpunktalter. Der Bereich, der durch diese Geraden und dem Mischungsdreieck aus den drei Alterskomponenten definiert wird, liegt zwischen dem EMS-Alter der magmatischen Domänen und dem Alter der hydrothermalen Manteldomänen (Abb. 5.6).

Betrachtet man die mittleren U-Gehalte in Tab. 5.1, so wird deutlich, daß auch in diesen Fraktionen größere Anteile an Manteldomänen vorhanden sein müssen. Keine dieser Zirkon-

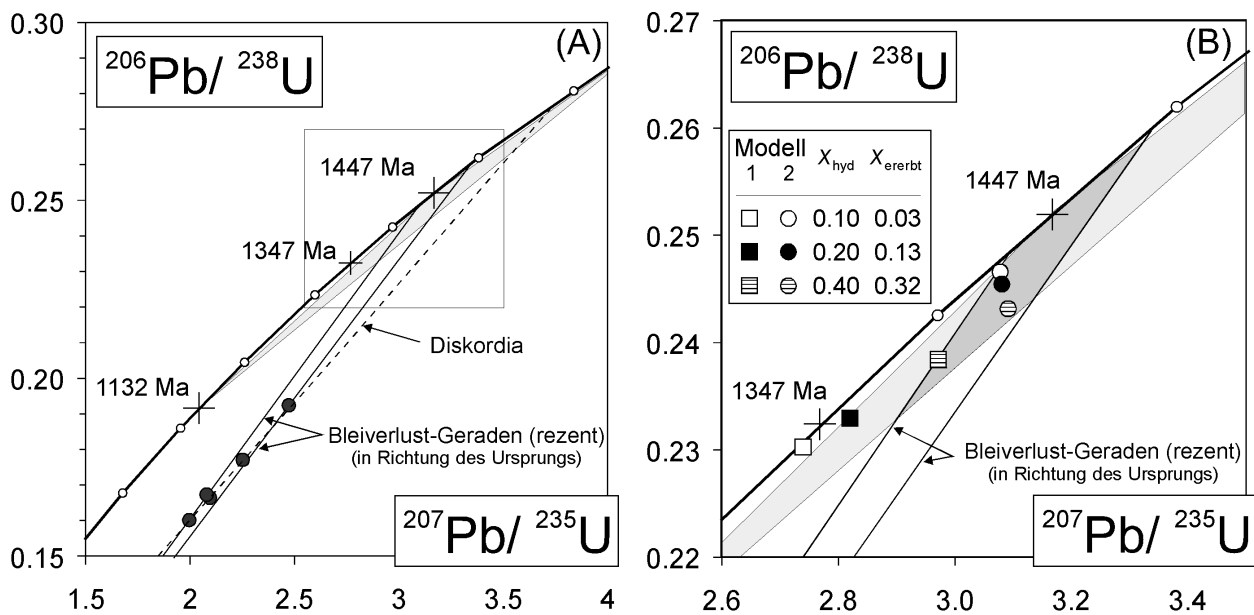


Abb. 5.6 (A) Concordia-Diagramm für U/Pb-Isotopenanalysen von Zirkonfraktionen aus dem Vånga-Granit (Daten von Åberg *et al.* 1985). **(B)** Ausschnitt aus dem Concordia-Diagramm in Abb. 5.6A mit Ergebnissen von Mischungsrechnungen. Die schattierte Fläche entspricht einem Mischungsdreieck, in das die Isotopendaten fallen müssten, wenn man annimmt, daß innerhalb der Zirkonfraktionen drei konkordante Zirkongenerationen mit den Altern von 1132, 1447 und 1700 Ma vorkommen. Ein rezenter Pb-Verlust führt zu einer Verschiebung der Isotopenverhältnisse entlang der eingetragenen Geraden in Richtung des Ursprungs (siehe Text für nähere Erläuterungen).

fraktionen wurden der Luftabstrations-Technik nach Krogh (1982) unterzogen, um auf diese Weise die Manteldomänen zu entfernen. Vier der fünf Zirkonfraktionen von Åberg *et al.* (1985) besitzen U-Gehalte zwischen 901 und 949 ppm (0.1022 und 0.1077 Gew. % UO_2) und eine Fraktion aus rötlich gefleckten Kristallen 1453 ppm (0.1648 Gew. %). Aus den mit der EMS bestimmten mittleren U-Gehalten der hydrothermalen (B_{uM}), magmatischen (B_{zM} , B_{uKuM} , B_{zKuM}) und der vermutlich ererbten Zirkonkomponente (A_{u} und B_{uKzM}) sowie der mittleren U-Konzentration der vier nicht rötlich gefleckten Zirkonfraktionen von Åberg *et al.* (1985) läßt sich folgende Mischungsgleichung aufstellen:

$$x_{\text{hyd}} U_{\text{hyd}} + x_{\text{mag}} U_{\text{mag}} + x_{\text{ererb}} U_{\text{ererb}} = U_{\text{Frak}} \quad (5.1)$$

wobei x_{hyd} , x_{mag} und x_{ererb} für die Volumenanteile und U_{hyd} , U_{mag} und U_{ererb} für die U-Gehalte der hydrothermalen, magmatischen bzw. ererbten Zirkondomänen steht. U_{Frak} repräsentiert hier die mittlere U-Konzentration von 927 ppm aus den vier Zirkonfraktionen von Åberg *et al.* (1985).

Als Randbedingung gilt:

$$x_{\text{hyd}} + x_{\text{mag}} + x_{\text{ererb}} = 1 \quad (5.2)$$

Dieses unterbestimmte Gleichungssystem kann für zwei unbekannte Volumenanteile gelöst werden, d.h. x_{mag} und x_{ererb} können bestimmt werden, wenn man für x_{hyd} den mikroskopisch abgeschätzten Volumenanteil von 0.20 einsetzt. Auf diese Weise ergeben sich Volumenanteile von 0.68 und 0.12 für die magmatische und ererbte Zirkonkomponente. Aus diesen geschätzten Volumenanteilen lassen sich nun theoretische Mischungen aus konkordanten Isotopenverhältnissen für die Alter 1132, 1447, 1700 Ma (Modell 1) und 1130, 1347, 1700 Ma berechnen (Modell 2). In Abb. 5.6B sind neben der Lösung $x_{\text{hyd}} = 0.2$ noch die Lösungen des Gleichungssystems für $x_{\text{hyd}} = 0.1$ und $x_{\text{hyd}} = 0.4$ für beide Modellansätze in das Concordia-Diagramm eingetragen. Es wird deutlich, daß die mit einem magmatischen Zirkonalter von 1447 Ma (Modell 1) berechneten Isotopenverhältnisse in den Bereich fallen, der durch die Pb-Verlust-Geraden und dem Mischungsdreieck definiert wird, nicht hingegen die Isotopenverhältnisse, die mit einem Kristallisationsalter von 1347 Ma berechnet wurden. Erst ein Volumenanteil von hydrothermalen Zirkondomänen von $x_{\text{hyd}} = 0.4$ ergibt ein Volumenverhältnis von $x_{\text{hyd}} : x_{\text{mag}} : x_{\text{ererb}} = 0.40 : 0.28 : 0.32$, das unter Annahme dieses Alters in den durch die Pb-Verlust-Geraden begrenzten Mischungsbereich fallen würde (Abb. 5.6B). Ein Anteil von 32 Vol. % ererbter Zirkone erscheint jedoch höchst unrealistisch. Dies gilt um so mehr, wenn man das Zirkonsättigungs-Modell von Watson und Harrison (1983) betrachtet. Das Modell ermöglicht es die Zr-Sättigungskonzentration einer granitischen Schmelze in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Schmelzzusammensetzung zu berechnen. Die im folgenden vorgestellten Rechnungen basieren auf Gesamtgesteinsanalysen vom Vånga-Granit von Kornfält und Bergström (1990, Analysen Nr. 16-19 aus Tab. 6 dieser Arbeit). Clemens *et al.* (1986) haben experimentell gezeigt, daß alkali-granitische Teilschmelzen erst bei Temperaturen von weit mehr als 830 °C entstehen. Betrachtet man diese Temperatur als unabhängige Schätzung der Minimumschmelztemperatur der Vånga-Granitschmelze, so zeigt sich, daß bei dieser Temperatur und der chemischen Zusammensetzung die Schmelze bei einer Zr-Konzentration von 220-300 ppm Zr gesättigt war. Von den vier repräsentativen Gesamtgesteinsanalysen vom Vånga-Granit besitzt nur eine Analyse eine Zr-Konzentration oberhalb dieser Zr-Sättigungskonzentrationen (Abb. 5.7). Dies macht um so mehr deutlich, daß es höchst unwahrscheinlich ist, daß ein ererbter Zirkonanteil von 32 Vol. % im Vånga-Granit vorhanden ist. Dies wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß keine Xenolithe im Vånga-Granit vorkommen (Lundegårdh 1978). Ferner ist die gute lineare Anordnung

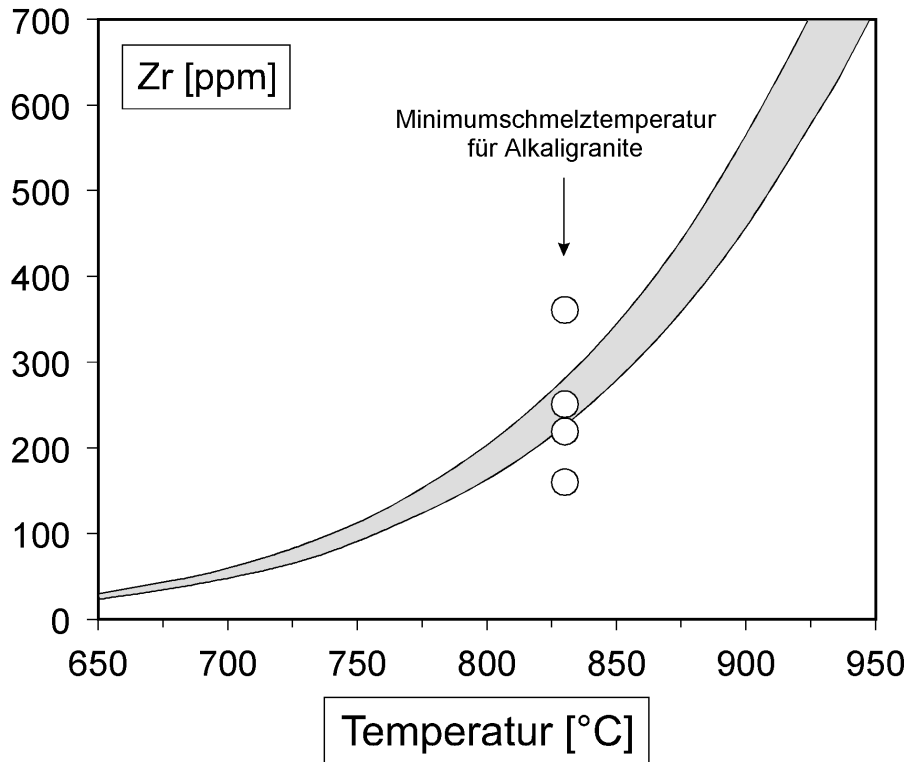


Abb. 5.7 Nach dem Modell von Watson und Harrison (1983) berechnete Zr-Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur der Schmelze für vier Gesamtgesteinsanalysen vom Vånga-Granit (graues Feld, Daten von Kornfält und Bergström 1990). Die Zr-Gehalte der vier Vånga-Granitproben (Kreise) liegen mit einer Ausnahme unterhalb der theoretischen Zr-Sättigungskonzentration, wenn man als Minimumschmelztemperatur für Alkaligranite 830 °C annimmt (Clemens *et al.* 1986).

der Mehrkorn-Isotopenverhältnisse selbst ein Hinweis darauf, daß ererbte Kerne nur untergeordnet vertreten sind.

Das EMS-Alter als auch die anderen höheren Rb/Sr-Alter stehen mit den U/Pb-Isotopendaten im Einklang, wenn man die Ergebnisse der Mischungsrechnungen und die Interpretation des Pb-Verlustes betrachtet. Es ist daher um so mehr davon auszugehen, daß das ‚wahre‘ Alter des Vånga-Granit zwischen 1447 und 1485 Ma und nicht bei 1347 Ma liegt. Die Rb/Sr-Referenzisochrone von 1347 Ma ist demnach vermutlich das Resultat eines unvollständigen radiogenen Strontiumverlustes aus dem Mineralverband einiger Proben während des hydrothermalen Ereignisses zwischen 1132 und 1240 Ma. Geht man von der Richtigkeit der radiometrischen Datierungen für den benachbarten Karlshamn-Granit aus, so ist der Vånga-Granit zeitlich ein wenig vor diesem intrudiert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen ferner, daß ein rezenter Pb-Verlust aus Zirkonen mit mehr als nur einer Alterskomponente eine Verschiebung und Rotation der Mehrkorn-Diskordia verursachen kann, ohne aber notwendigerweise deren statistische Qualität zu beeinflussen.

5.2 Beispiel 2: Der Hammer-Granit und ein Gneis von der Insel Bornholm, Dänemark

5.2.1 Einleitung und geologischer Überblick

Die dänische Insel Bornholm ragt als Grundgebirgshorst aus der Ostsee heraus und liegt am Rande des fennoskandischen Schildes im Bereich zweier großer Störungszonen, der Sorgenfrei-Tornquist und der Tornquist-Teisseyre Zone (Abb. 5.8A). Den Hauptanteil an den Grundgebirgsgesteinen Bornholms bilden proterozoische Orthogneise, die im Osten der Insel graduell in Migmatite übergehen und in die an mehreren Stellen Granite, wie den Hammer-, Vang- oder Svaneke-Granit, intrudiert sind (Abb. 5.8B). Im südlichen Teil der Insel ist das Grundgebirge von phanerozoischen Sedimenten bedeckt. In das Grundgebirge sind etwa 250 basaltische Gänge intrudiert, die vermutlich teilweise ein proterozoisches Alter, zumindest jedoch ein präkambrisches Alter besitzen.

Die Foliation der Gneise, die sich makroskopisch vor allem durch eingeregelterte Biotite zeigt, streicht im nördlichen und zentralen Bereich von WNW nach OSO, während sie im südlichen Bereich von N nach S orientiert ist (Abb. 5.8C). Dieser Wechsel wurde durch eine tiefgreifende Faltung des Grundgebirges erzeugt (Ostbornholm'sche Faltung), nachdem sich die Foliation im Gneis gebildet hatte (Gravesen 1996). Zwischen diesen beiden Deformationen hat man noch eine dritte Deformationsperiode nachgewiesen, die jedoch nur schwer zu erkennen ist (Gravesen 1996). Auf der Basis strukturgeologischer Geländebefunde wurde vermutet, daß die Granite größtenteils jünger als die Gneise sind (Micheelsen 1961). Auffällig ist, daß das Gefüge einiger jüngerer Granite, wie das des Svaneke-Granits, graduell in ein Gneisgefüge übergeht. In älterer Literatur findet sich daher die These, daß die jüngeren Granite anatektische Teilschmelzen des Bornholm-Gneises repräsentieren (Jørgart 1968, Platou 1970).

Aufgrund fehlender moderner radiometrischer Datierungen ist derzeit die Stellung des Grundgebirges von Bornholm in Bezug zu den tektono-magmatischen Einheiten des baltischen Schildes noch weitgehend unklar. In der Literatur finden sich nach eingehender Recherche nur fünf K/Ar-Biotitanalysen und eine K/Ar-Hornblendenanalyse für drei Granitoide von Bornholm. Die Analysen ergaben Alter zwischen 1245 und 1335 Ma³ (Larson 1971). Das höchste K/Ar-Biotitalter von 1335 ± 30 Ma wurde dabei für den Hammer-Granit bestimmt. Auf der Basis strukturgeologischer Befunde und der erwähnten K/Ar-Alter der drei Granite wird ver-

³ Die K/Ar-Alter wurden auf Basis der Zerfallskonstanten nach Steiger und Jäger (1977) neu berechnet.

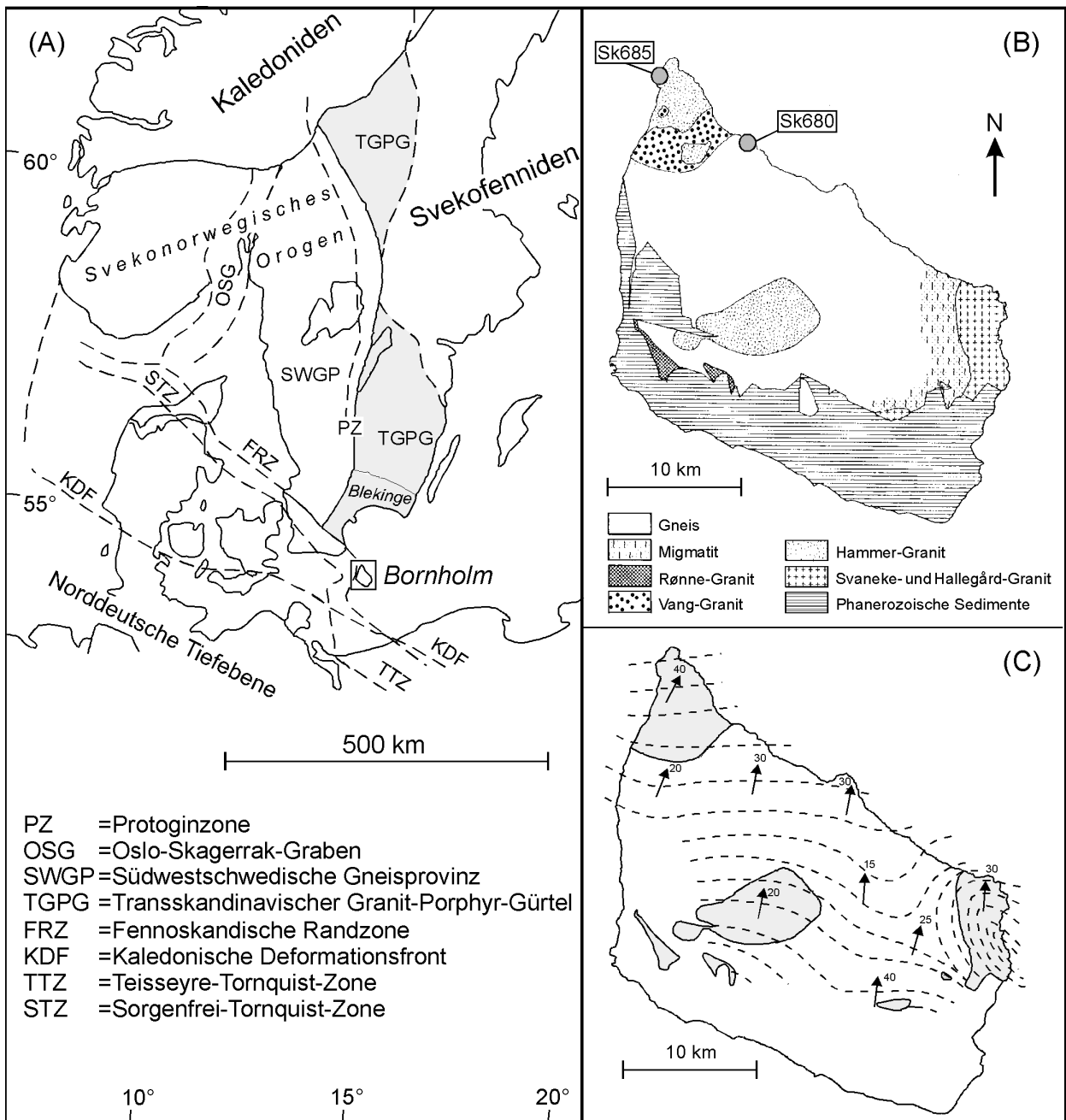


Abb. 5.8 (A) Tektono-magmatische Einheiten in Schweden und Norwegen sowie Hauptstörungszonen im nordeuropäischen Raum (umgezeichnet nach Berthelsen 1992). (B) Geologische Karte von Bornholm, Dänemark (aus Larson 1971) mit Probenlokalitäten. (C) Struktur-geologische Karte von Bornholm (nach Micheelsen 1961).

mutet, daß die Gneise und der pyroxen-führende Rønne-Granit ein svekofennisches Alter (~1900-1750 Ma) besitzen (vgl. Abb. 12 in Gravesen 1996).

Aufgrund fehlender struktur-geologischer Hinweise sowie der hohen K/Ar-Biotitalter wird ein Einfluß der svekonorwegischen Orogenese, der für die polymetamorphe, südwestschwedische Gneisprovinz mittlerweile durch eine Reihe von K/Ar-, U/Pb- und Sm/Nd-Datierungen eindeutig belegt ist (siehe Möller *et al.* 1996), für das Grundgebirge von Bornholm ausgeschlossen (Grave-

sen 1996). Ähnlichkeiten der Gesteine von Bornholm mit den Gesteinen aus Blekinge in Südostschweden wurden hingegen schon früh von Cohen und Deecke (1891, in Larson 1971) und Habetha (1936, in Larson 1971) erwähnt. Die jüngeren Granite auf Bornholm finden demnach ihr Äquivalent in den anorogenen Graniten der Karlshamn-Suite, während die Gneise mit den älteren, stark foliierten und teilweise migmatisierten Graniten in Blekinge korreliert werden. Die älteren Granitoide in Blekinge wurden lange Zeit aufgrund ihrer metamorphen Geschichte zu einer eigenen tektono-magmatischen Provinz gezählt. Neuere U/Pb-Zirkondatierungen dieser Granitoide lieferten jedoch Hinweise darauf, daß die älteren Granitoide die südliche Verlängerung des TGPG repräsentieren und die Blekinge-Småland-Grenze den nördlichen Rand einer tiefgreifenden Deformation des TGPG darstellt (vgl. Abb. 5.8A, Kornfält 1996).

Um die geochronologische Geschichte des Grundgebirges von Bornholm und seine Stellung in Bezug zu den tektono-magmatischen Einheiten des Baltischen Schildes aufzuklären, sind weitere detaillierte Datierungen notwendig. Einen Beitrag hierzu sollten die im folgenden vorgestellten chemischen Datierungen von Zirkonen aus einem Granit, dem sogenannten Hammer-Granit, sowie einem benachbarten Gneis leisten.

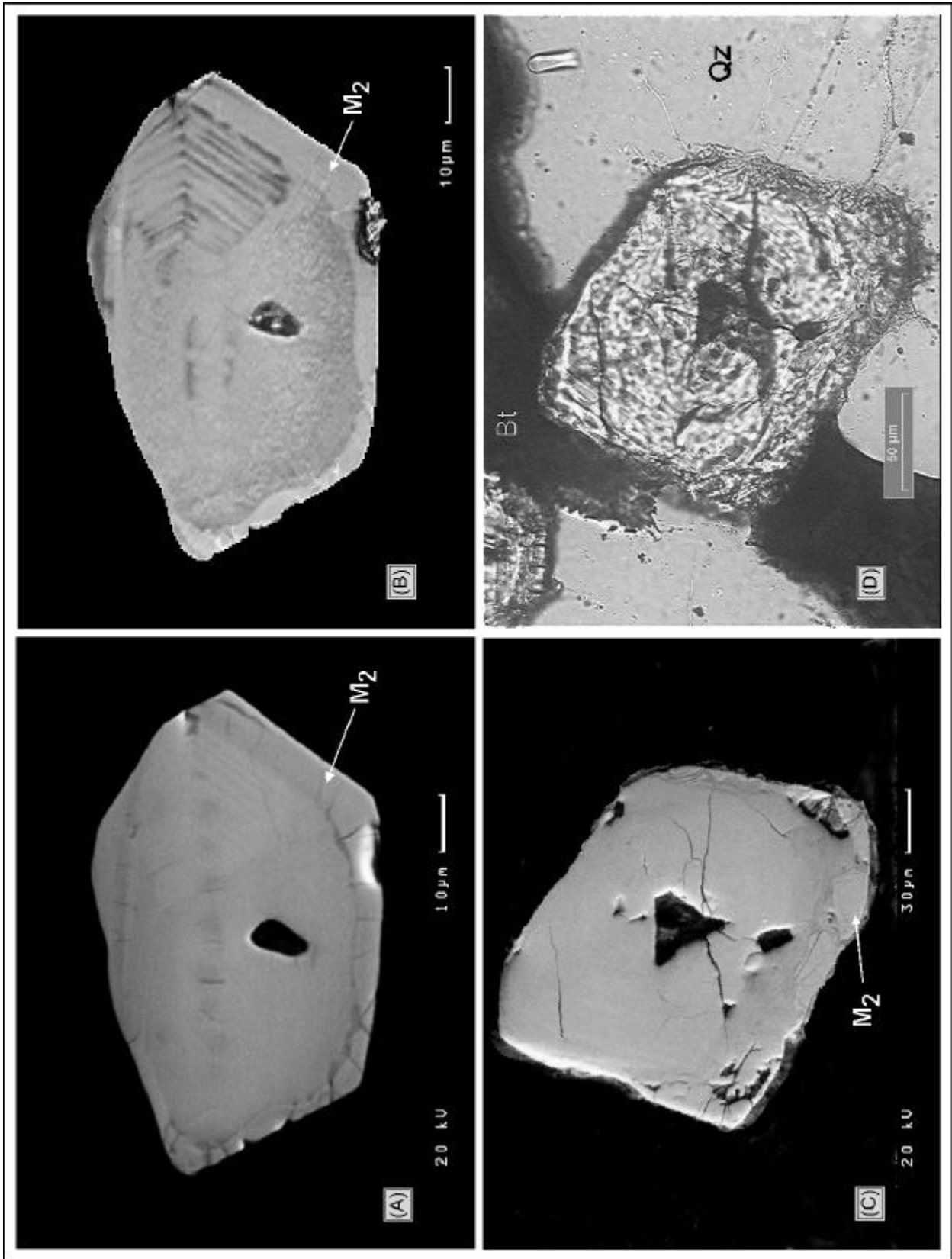
5.2.2 Petrographie der Proben und Beschreibung der Zirkone

Hammer-Granit (Probe Sk685)

Die Probe von Hammer-Granit stammt aus einem Steinbruch nahe des Hammer Sees im Nordwesten Bornholms ($55^{\circ}16'93''\text{N} / 14^{\circ}45'66''\text{O}$, Abb. 5.8B) und ist ein mittelkörniger, rotgrauer Granit. Die Modalzusammensetzung der Probe ist in Tab. A1 des Anhangs A mit aufgeführt. Die Probe besteht aus Kalifeldspat (teilweise Mikroklin), Quarz, Plagioklas und Biotit. Größere Kalifeldspatkristalle (3-6 mm) umschließen häufig Plagioklas und rundliche Quarzkörner. Myrmekit, der im Hammer-Granit oft beobachtet wurde (Callisen 1943, in Larson 1971), ist in der Probe nicht vorhanden. Die Plagioklase sind im Kern häufig stark serizitisiert und die Biotite zeigen erste Anzeichen einer Chloritisierung. Neben Zirkon tritt vor allem Titanit als Akzessorium häufig auf.

Alle fünf untersuchten Zirkone besitzen schmale Manteldomänen, die jedoch den Kristall nicht immer vollständig umschließen (Abb. 5.9). Die Manteldomänen sind im BSE-Bild durch hellere Grautöne gekennzeichnet, die eine höhere mittlere Ordnungszahl dieser Bereiche widerspiegeln. Im BSE-Bild vom Zirkon Z3 ist erkennbar, wenn auch schwach, daß die Manteldomänen unregelmäßig, transgressiv in den Zirkonkern vordringen, was eher auf eine Rekristallisation

5. Anwendungsbeispiele der U-Th-Gesamtblei-Datierung von Zirkonen



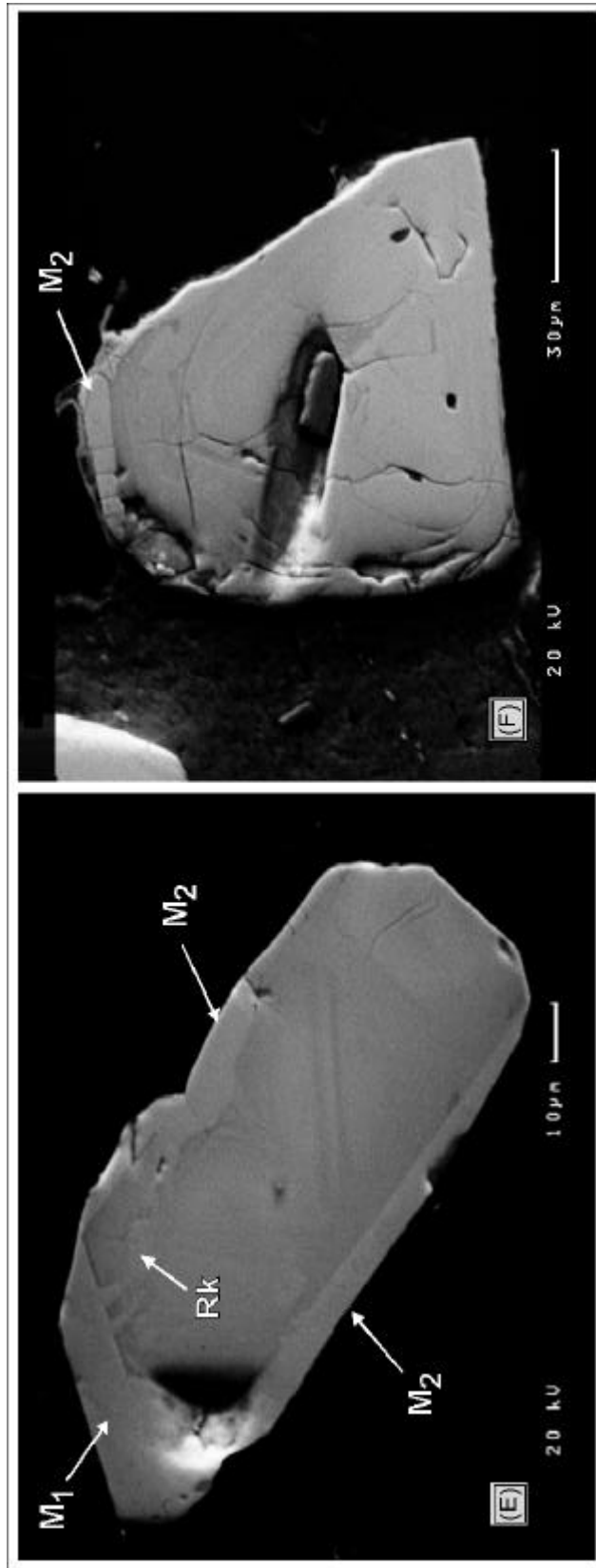
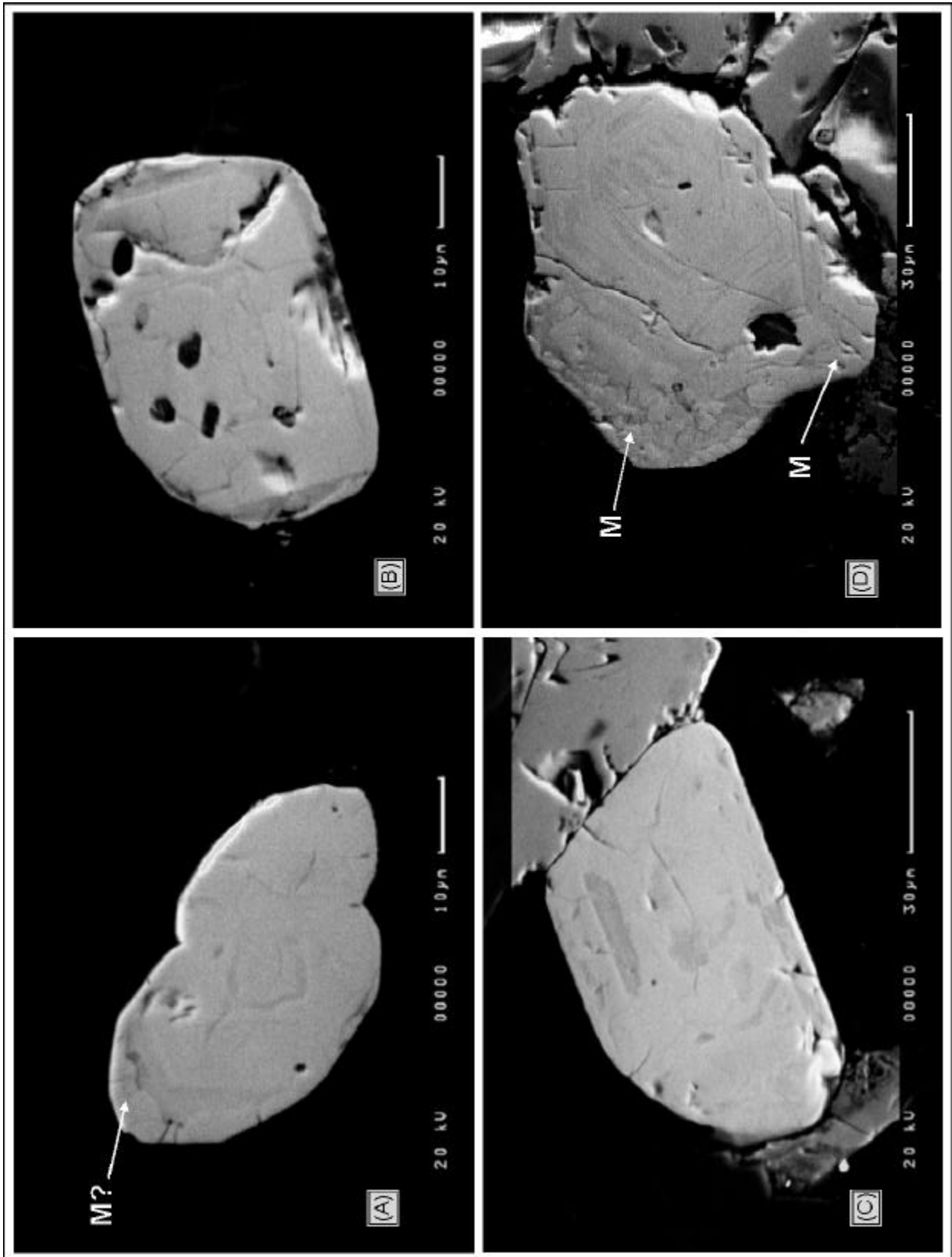


Abb. 5.9 Zirkone aus dem Hammer-Granit (Probe Sk685) (A) BSE-Bild vom Zirkon Z1. Deutlich erkennbar ist ein schmaler Mantel mit Spaltrissen, entlang derer vermutlich wäßrige, Ca-reiche Lösungen in den Zirkon eingedrungen sind. (B) Auflichtbild vom HF-geätzten Zirkon Z1. Im Gegensatz zum BSE-Bild ist hier innerhalb eines Fensters ein ausgeprägter Zonarbau erkennbar (vgl. Abb. 5.9A). Der unzonierte Bereich innerhalb des Kerns ist vermutlich rekristallisiert. (C) BSE-Bild vom Zirkon Z3. Auf diesem Bild ist erkennbar, daß die Manteldomänen unregelmäßig in den Kern vordringen. (D) Durchlichtbild vom Zirkon Z3. Auffällig ist, daß hier im Gegensatz zum BSE-Bild ein schwacher Zonarbau erkennbar ist. Ferner sind deutlich Auflösungserscheinungen entlang der Korngrenze zum Quarz, nicht jedoch an der Korngrenze zum Biotit erkennbar. (E) BSE-Bild vom Zirkon Z2. Dieser Zirkon besitzt zwei unterschiedlich alte Manteldomänen (M_1 und M_2 -Domänen), die jedoch im BSE-Bild nicht voneinander unterschieden werden können. Helle Bereiche innerhalb des Kerns sind vermutlich rekristallisierte Domänen (Rk-Domänen). Sie besitzen wie die M_2 -Domänen niedrigere Th-U-Verhältnisse. (F) BSE-Bild vom Zirkon Z4 mit Kern-Mantelstruktur.



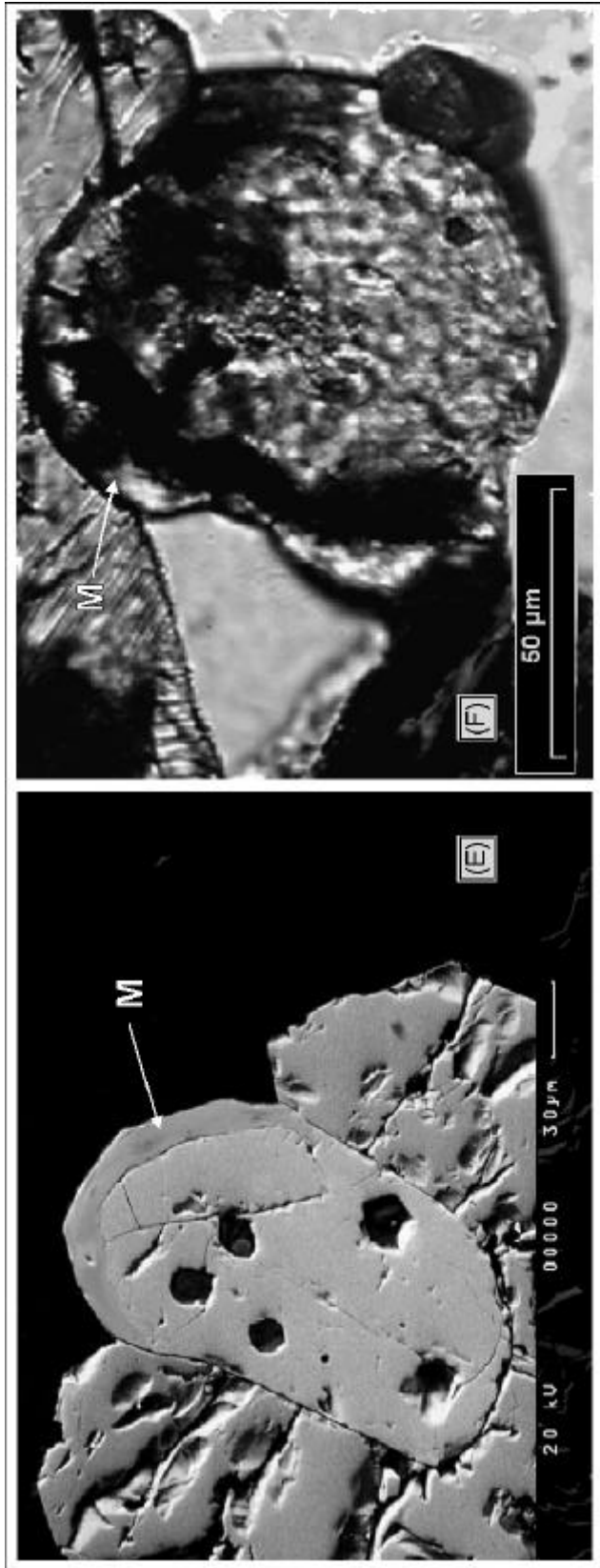


Abb. 5.10 Zirkone aus dem Bornholm-Gneis (Probe Sk680). (A) BSE-Bild vom Zirkon Z4. Dieser Zirkon besteht eigentlich aus zwei miteinander verwachsenen Zirkonen, die beide stark gerundete Kristallkanten besitzen. Auffällig ist ein schmaler Saum, der unregelmäßig in den Kristall vordringt. Hierbei könnte es sich um rekrystallisierte Domänen handeln. (B) BSE-Bild vom Zirkon Z5. Dieser Zirkon ist nahezu senkrecht zur c-Achse angeschnitten. (C) BSE-Bild vom Zirkon Z8. Die Flächen mit niedrigem Z-Kontrast besitzen hohe Ca-Gehalte und sind vermutlich hydratisiert. (D) BSE-Bild vom Zirkon Z9. Dieser Zirkon besitzt einen breiten Mantel, der teilweise stark hydratisiert ist (dunkle Flächen). (E) BSE-Bild vom Zirkon Z3. Dieser Zirkon ist in Magnetit eingeschlossen und besitzt einen schmalen, vermutlich neugewachsenen Mantel, der auffälligerweise nicht an der Korngrenze zum Magnetit auftritt. Der Mantel besitzt ferner hohe Ca-Gehalte. Der Kern dieses Kristalls konnte nicht datiert werden, da er sehr niedrige U- und Th-Gehalte besitzt. (F) Durchlichtbild vom Zirkon Z14 mit Kern-Mantelstruktur: Der Kern dieses Kristall ist sehr U-reich und liefert trotz hoher Ca-Gehalte die höchsten scheinbaren Alter. Der Mantel dieses Kristalls wurde nicht analysiert, da er nicht gut poliert werden konnte.

äußerer Kernbereiche als auf einen Neuwachstum der Manteldomänen schließen läßt (Abb. 5.9E, Abb. 5.11B). Mit Hilfe der BSE-Analytik ist in allen Zirkonen kein Zonarbau erkennbar. Der Zirkon Z3 zeigt jedoch im Durchlicht eine schwach ausgeprägte Zonierung (Abb. 5.9D). Ferner ist erkennbar, daß die Kanten dieses Zirkons nach der Kristallisation der Manteldomänen von Lösungen angegriffen wurden, die entlang der Korngrenzen zirkulierten. Hierbei kam es zu Auflösungserscheinungen, die im BSE-Bild dieses Zirkons erkennbar sind (Abb. 5.9C).

Nach den EMS-Messungen wurde der Dünnschliff zusätzlich schrittweise bis zu einer halben Stunde über HF-Dampf (1 Teil HF, 3 Teile Wasser) geätzt, um weitere Informationen zur Internstruktur der Zirkone zu gewinnen. Nur der Zirkon Z1 läßt nach der Ätzung mit HF eindeutig einen typisch magmatischen Zonarbau erkennen, der im BSE-Bild nur erahnt werden kann. Der Zonarbau tritt innerhalb einer Art Fenster auf, d.h. die Wachstumszonen werden von Domänen umschlossen, die vom HF-Dampf weniger angegriffen wurden (Abb. 5.9B, Abb. 5.11A). Bei diesen Domänen handelt es sich wahrscheinlich um rekristallisierte, ehemals zonierte Bereiche. Die Grenze zwischen diesen Domänen und dem Zonarbau verläuft dabei parallel zu den Wachstumszonen, wobei letztere auch parallel zu den Flächen des Kristalls verlaufen. Die Rekristallisation steht zeitlich vermutlich mit der Bildung der äußeren Manteldomänen im Zusammenhang, die am wenigsten vom Hf-Dampf angegriffen wurden. Die beobachtete Internstruktur dieses Zirkons ist vergleichbar mit Rekristallisationsstrukturen, die von Pidgeon (1992) beschrieben wurden.

Bornholm-Gneis (Probe Sk680)

Diese Probe stammt von einer Küstenklippe 3 km südöstlich von Teja an der Nordküste Bornholms (55°14'27'' N / 14°52'16'' O) und ist ein monoton aussehender, feinkörniger, durch Hämatitaggregate rötlich gefärbter Gneis, der hauptsächlich aus Kalifeldspat (Mikroklin), Quarz und serizitisiertem Plagioklas besteht. Als mafische Bestandteile kommen Biotit und wenig Hornblende und als Akzessorien Fe-Ti-Oxide, Erz, Titanit und Zirkon vor. Das Gefüge ist granular; jedoch mit deutlich eingeregelter Biotit. Die Modalzusammensetzung der Probe ist in Tab. A1 des Anhangs A mit aufgeführt.

Insgesamt wurden auf neun Zirkonen innerhalb eines Dünnschliffes U-, Th-, und Pb-Analysen durchgeführt. Die meisten dieser Zirkone sind 50 bis maximal 100 µm groß. Sie besitzen nahezu alle stark korrodierte und gerundete Kristallkanten (Abb. 5.10). Der Kristall Z14 besitzt einen ausgesprochenen gerundeten Habitus mit einem schmalen Mantel (Abb. 5.10F).

Auffällig sind im BSE-Bild der Zirkon Z8 und Z9 unregelmäßige, dunkle Flecken, die auf eine Hydratisierung hindeuten (Abb. 5.10C, Abb. 5.10D). Die Zirkone Z3, Z9 und Z14 besitzen eine Kern-Mantel-Struktur. Die Mantelbereiche sind gewöhnlich schmaler als 10 µm, nur beim Zirkon Z9 sind sie partiell bis zu 30 µm breit. Die Mantelbereiche bilden in der Regel eine scharfe Grenze zu den Kernbereichen (Abb. 5.10D), so daß es sich vermutlich um neu gewachsene Zirkondomänen handelt. Ein im BSE-Bild durch einen helleren Grauton, d.h. durch eine höhere mittlere Ordnungszahl, gekennzeichneter schmaler Saum um den Zirkon Z4 ist jedoch vermutlich ein Hinweis auf eine Rekristallisation, die von außen nach innen in den Kristall vorgedrungen ist. Durch eine Ätzung der Kristalle mit HF konnten keine weiteren Erkenntnisse zur Internstruktur gewonnen werden.

5.2.3 Ergebnisse

Hammer-Granit (Probe Sk685)

Insgesamt wurden 65 U-, Th und Pb-Analysen auf fünf Zirkonen - davon 18 Messungen auf Mantelbereichen - im Dünnschliff während zweier Meßkampagnen durchgeführt.

Betrachtet man zunächst das Diagramm PbO gegen UO_2^* , so wird deutlich, daß die Analysen der Mantelbereiche sowie der einzelnen Zirkonkerne komplexe Streuwolken erzeugen (Abb. 5.12A). Erst das Diagramm t_s gegen CaO macht wieder deutlich, daß ein Teil der Störung des U-

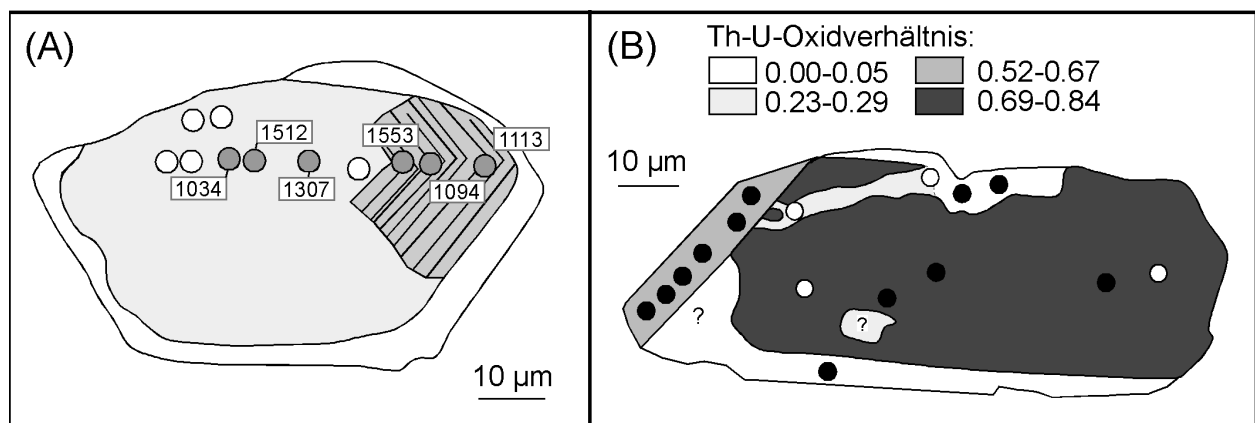


Abb. 5.11 (A) Schematische Zeichnung vom Zirkon Z1 der Probe Sk685 mit Meßpunkten und den jeweiligen scheinbaren Altern [in Ma]. Offene Kreise repräsentieren Meßpunkte mit Ca-Gehalten von mehr als 0.2 Gew. % CaO. **(B)** Schematische Zeichnung vom Zirkon Z2 der Probe Sk685 mit Meßpunkten und den Th-U-Verhältnissen der einzelnen Domänen.

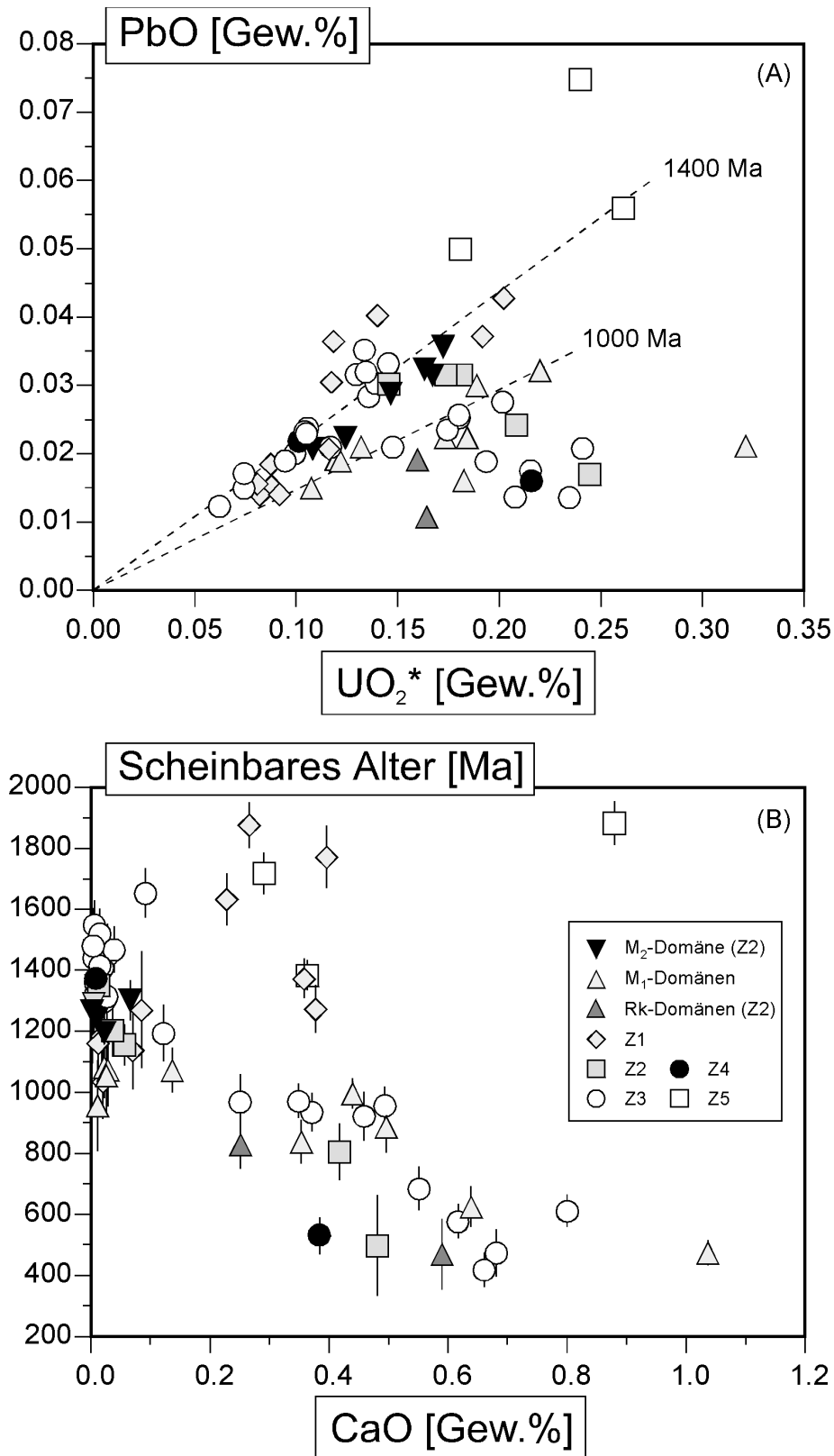


Abb. 5.12 (A) Diagramm PbO gegen UO_2^* für Analysen von Zirkonen des Hammer-Granits (Sk685). Die Größe der 2σ -Fehlerellipsen ist vergleichbar mit der Größe der Symbole. **(B)** Die scheinbaren Alter in Abhängigkeit von den Ca-Gehalten für Zirkone aus dem Hammer-Granit. Die Fehlerbalken markieren den 1σ -Vertrauensbereich.

Th-Pb-Systems auch hier auf eine Einwirkung niedrig temperierter, wäßriger Lösungen zurückzuführen ist (Abb. 5.12B). Wie schon erwähnt, konnten Lösungserscheinungen am Zirkon Z3 durch wäßrige Lösungen schon mikroskopisch festgestellt werden (vgl. Abb. 5.9E). Im Gegensatz zu den Zirkonen des Bornholm-Gneises ist für die Zirkone des Hammer-Granits eine schmale Ca-Verteilungslücke zwischen ~0.1 und 0.2 Gew. % CaO ausgebildet (vgl. Abb. 5.14).

Auffällig ist, daß nur für die Kerne der Zirkone Z2, Z3 und Z4 eine 'normale' t_s -Ca-Beziehung entwickelt ist. Bei den Zirkonen Z1 und Z5 ergeben Meßpunkte mit hohem Ca-Gehalt z.T. auch signifikant höhere scheinbare Alter (Abb. 5.12B). Der Zirkon Z5 besitzt dabei weit überdurchschnittliche Hf-Gehalte von 3.6-3.8 Gew. % HfO₂ gegenüber 1.1-1.6 Gew. % in den Manteldomänen und 0.5 bis 0.9 Gew. % in den Kernbereichen (Abb. 5.13). Zwei Meßpunkte dieses Zirkons besitzen ferner sehr hohe Th/U-Werte, was möglicherweise durch einen Verlust von Uran oder Thorium erklärbar wäre. Neben einem Verlust von Aktiniden ist aber auch eine sekundäre Anreicherung mit gewöhnlichem Blei denkbar. Eine lokale Pb-Anreicherung wurde z.B. von Medenbach (1976) in einem Zirkon von Heddesbach, Odenwald nachgewiesen. Es ist aber nicht eindeutig auszuschließen, daß es sich hier doch um eine ältere Zirkonkomponente handelt.

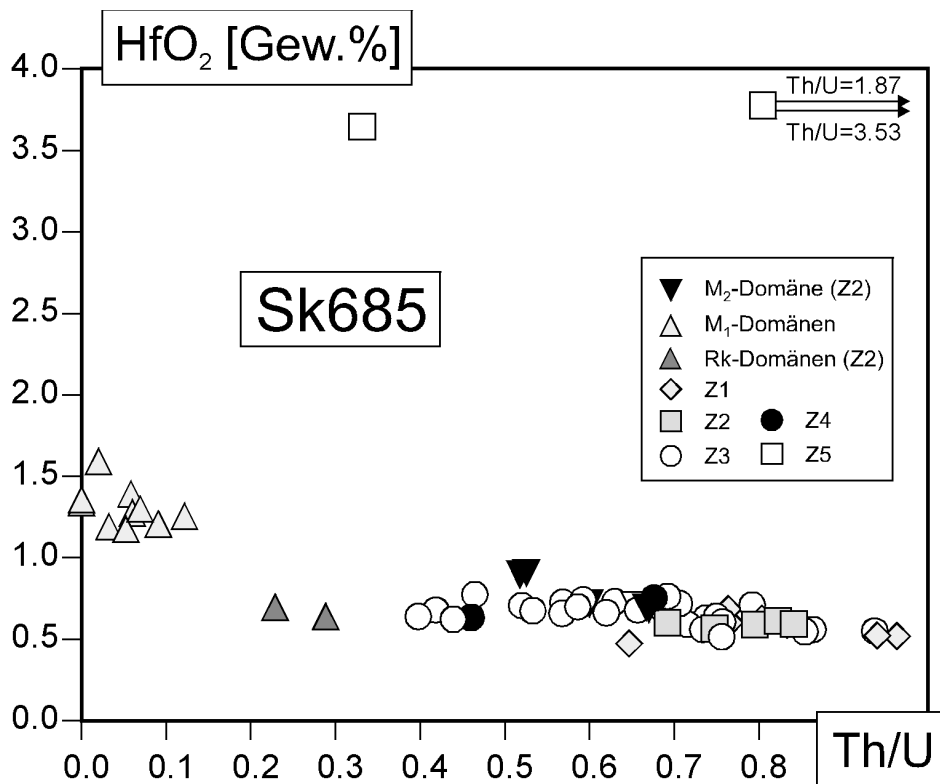


Abb. 5.13 Diagramm HfO₂ gegen Th/U für Analysen von Zirkonen des Hammer-Granits.

Die teilweise höheren Alter für den Zirkon Z1 können hingegen nur durch eine lokale Umverteilung des radiogenen Bleis erklärt werden. Das Th-U-Verhältnis dieses Zirkons ist nahezu konstant, d.h. die U- und Th-Konzentrationen dieses Zirkons sind hoch signifikant korreliert ($r^2 = 0.985$), so daß ein U- oder Th-Verlust ausgeschlossen werden kann (Abb. 5.13). Ferner sind die höheren Alter mit keiner strukturellen Einheit dieses Zirkons korrelierbar (Abb. 5.11A, Tab. 5.2). Drei Meßpunkte aus dem vermutlich magmatisch zonierten Bereich, die Ca-Gehalte von weniger als 0.2 Gew. % besitzen, ergeben Alter zwischen 1094 und 1553 Ma, während drei Analysen vom wahrscheinlich rekristallisierten Bereich Alter liefern, die zwischen 1034 und 1512 Ma streuen. Diese Streuung ist weit höher als durch die Meßfehler zu erwarten wäre, was entweder auf den Einfluß von wäßrigen Lösungen auf diesen Zirkon oder aber auf das Ereignis zurückzuführen ist, das zur Bildung des äußeren Mantels geführt hat (vgl. Abb. 5.9A und 5.9B). Aus allen Analysen dieses Kristalls, inklusive der Analysen, die Ca-Gehalte von mehr als 0.2 Gew. % ergeben haben, ergibt sich ein \bar{t}_σ -Alter von 1427 ± 205 Ma. Dieses Alter stimmt auffällig gut mit den Altern zusammen, die aus den U-Th-Pb-Daten von den Zirkonen Z3 und Z4 resultieren. So ergeben 13 U-Th-Pb-Analysen für den Kern des Zirkons Z3 ein \bar{t}_σ -Alter von 1427 ± 27 Ma und eine Analyse vom Zirkon Z4 ein scheinbares Alter von 1381 ± 99 Ma (Tab. 5.2). Alle 14 Analysen zusammen ergeben ein \bar{t}_σ -Alter von 1424 ± 25 Ma und ein YORK I-Alter von 1572 ± 81 Ma mit einem Achsenabschnitt von -0.0030 ± 0.0017 und einem *MSWD* von 0.58. Aufgrund des nahezu auf dem 95%-Vertrauensniveau signifikant negativen, und damit bedeutungslosen Achsenabschnitts, wird hier das \bar{t}_σ -Alter von 1424 ± 25 Ma als beste Schätzung für das Kristallisationsalter beider Zirkone angesehen. Die gute Übereinstimmung dieses Alters mit dem \bar{t}_σ -Alter aus allen Meßpunkten vom Zirkon Z1, legt die Vermutung nahe, daß das U-Th-Pb-System des Zirkon Z1 geschlossen geblieben ist und nur innerhalb dieses Zirkons eine Umverteilung des radiogenen Bleis stattgefunden hat.

Betrachtet man das Diagramm Th/U gegen HfO₂, so fällt auf, daß die Manteldomänen ein deutlich niedriges Th-U-Verhältnis sowie leicht höhere Hf-Gehalte besitzen (Abb. 5.13). Niedrige Th-U-Verhältnisse wurden als Ausdruck einer Rekristallisation vorhandener Zirkonbereiche gewertet, bei der diese Thorium verloren haben (Pidgeon 1992, Nemchin und Pidgeon 1997). Diese Manteldomänen werden im folgenden als M₂-Domänen bezeichnet. Die M₂-Domänen von drei Kristallen (Z2, Z3 und Z5) liefern im Rahmen der Fehler identische Alter (Tab. 5.2). Zusammen ergeben sie ein \bar{t}_σ -Alter von 1061 ± 46 Ma. Eine Ausnahme bilden Mantelbereiche vom Zirkon Z2, die parallel der Pyramidenflächen verlaufen und deren Th-U-Verhältnis signifikant höher ist als das der M₂-Domänen, jedoch niedriger als das Th-U-Verhältnis der Kernbereiche dieses Zirkons (Abb. 5.11B, Abb. 5.13). Dieser Mantel wird im folgenden als M₁-Domäne

bezeichnet. Sechs Analysen ergeben ein \bar{t}_σ -Alter von 1281 ± 36 Ma, das sich vom Alter des Kerns (1241 ± 91 Ma) nicht unterscheiden läßt (Tab. 5.2). Der M_1 -Mantel repräsentiert möglicherweise eine späte Wachstumszone dieses Zirkons. Die Analysen beider Bereiche zusammen ergeben ein \bar{t}_σ -Alter von 1264 ± 27 Ma.

Zwei Meßpunkte aus unregelmäßig begrenzten Bereichen innerhalb des Kernes vom Zirkon Z2 ergaben Th-U-Verhältnisse, die zwischen denen der M_2 -Domänen und denen der M_1 -Domäne liegen (Abb. 5.11B, Abb. 5.13). Dies ist vermutlich ein Hinweis darauf, daß es sich bei den im BSE-Bild schwach erkennbaren, helleren Bereichen innerhalb des Kernes möglicherweise ebenfalls um zum Zeitpunkt der Bildung der M_2 -Domänen rekristallisierte Bereiche handelt (Rk-Domänen). Ein geologisch sinnvolles Alter dieser Bereiche konnte jedoch nicht ermittelt werden, da diese Bereiche hohe Ca-Gehalte besitzen und daher vermutlich radiogenes Blei verloren haben (vgl. Abb. 5.12B).

Die Interpretation der beiden Alter von 1424 ± 25 Ma und 1264 ± 27 Ma ist nicht eindeutig. Nimmt man an, daß der Hammer-Granit vor 1264 ± 27 Ma intrudiert ist, so müßte das Alter von

Tab. 5.2 Gewichtete mittlere scheinbare Alter (\bar{t}_σ) für Zirkone aus dem Hammer-Granit (Probe Sk685).

Zirkon	Internstruktur	n [†]	\bar{t}_σ [Ma] [‡]
Z1	magmatisch zonierte Kernbereiche	3	<i>1094 – 1553</i>
	rekristallisierte Domänen	3	<i>1034 – 1512</i>
	Mantel (M_2 ?)	-	-
Z2	unzonierte Kernbereiche	3	1241 ± 91
	rekristallisierte Domänen	-	-
	Mantel (M_1)	6	1281 ± 36
	Mantel (M_2)	3	1046 ± 70
Z3	leicht zonierter Kern	13	1427 ± 27
	Mantel (M_2)	1	1072 ± 73
Z4	unzonierter Kern	1	1381 ± 99
	Mantel (M_2 ?)	-	-
Z5	unzonierter Kern	-	-
	Mantel (M_2)	1	1073 ± 119

‡ Kursiv gedruckte Alter sind aufgrund einer intensiven Störung des U-Th-Pb-Systems vermutlich bedeutungslos (siehe Text).

† n repräsentiert die Anzahl der Meßpunkte, die zur Altersberechnung benutzt wurden, d.h. die Anzahl der Meßpunkte mit Ca-Gehalten von weniger als 0.2 Gew. %.

1424 ± 25 Ma als Alter ererbter Zirkone gewertet werden. Diese dürften dann jedoch während der Kristallisation der Schmelze nicht mit dieser in Berührung gekommen sein und müßten infolgedessen als Einschlüsse in ebenfalls ererbten Mineralphasen vorgelegen haben. Es ist jedoch eher davon auszugehen, daß das höhere der beiden Alter als Intrusionsalter gewertet werden kann. In diesem Fall ist das Alter der Kernbereiche und der M₁-Domänen vom Zirkon Z2 nur durch einen partiellen Pb-Verlust während des thermischen Ereignisses erklärbar, das zur Bildung der M₂-Domänen geführt hat, dann aber keine Auswirkung auf die Zirkone Z3 und Z4 hatte. Diese Möglichkeit ist auf dem Hintergrund der intensiven Rekristallisationsstrukturen in den Zirkonen Z1 und Z2 am wahrscheinlichsten. Das Alter von 1424 ± 25 Ma wird daher als Intrusionsalter des Hammer-Granits gewertet.

Bornholm-Gneis (Probe Sk680)

Wie im Falle der Analysen von Zirkonen aus dem Hammer-Granit definieren auch die U-Th-Pb-Analysen von neun Zirkonen aus dem Bornholm-Gneis im Diagramm PbO gegen UO₂* keine Isochrone, sondern streuen extrem stark (Abb. 5.14A). Auch hier wird erst durch das Diagramm t_s gegen CaO deutlich, daß ein Pb-Verlust durch wäßrige Lösungen eingetreten sein muß (Abb. 5.14B). Auffällig ist, daß alle drei Meßpunkte vom Zirkon Z14 signifikant höhere scheinbare Alter liefern und im Diagramm t_s gegen CaO deutlich vom Haupttrend abgegrenzt liegen. Betrachtet man aber zunächst die Ergebnisse für die sechs anderen analysierten Zirkone, so ist mit Hilfe dieser Beziehung in diesem Fall keine klare Abgrenzung von beeinflussten und nicht beeinflussten Meßbereichen möglich, da zum einen keine Ca-Verteilungslücke ausgebildet ist und die Analysen zum anderen einen breiten Trendbereich beschreiben. Die Streuung der scheinbaren Alter bei gegebenem Ca-Gehalt ist größer als die Fehler erwarten lassen. Es sind ferner keine systematischen Altersunterschiede zwischen den einzelnen Zirkonen erkennbar (vgl. Abb. 5.14A und Abb. 5.14B). Die Alter für Meßpunkte mit den geringsten Ca-Gehalten schwanken zwischen ~1000 und ~1450 Ma. Ferner fallen auch vier Analysen von den Manteldomänen in diesen Trendbereich. Betrachtet man nur die vier Meßpunkten mit den geringsten Ca-Gehalten (Z9-2, Z9-4, Z4-4 und Z4-5), d.h. CaO < 0.02 Gew. %, so ergibt sich ein \bar{t}_σ -Alter von 1454 ± 42 Ma.

Der Zirkon Z14 besitzt hohe U-Konzentrationen (sowie auffällig hohe Pb-Konzentrationen) bei vergleichsweise niedrigen Th-Gehalten (Abb. 5.15A). Es könnte daher vermutet werden, daß dieser Zirkon möglicherweise Thorium während eines thermischen Ereignisses verloren hat. Eine Korrektur des Th-U-Verhältnisses auf das mittlere Th-U-Verhältnis der anderen Zirkone

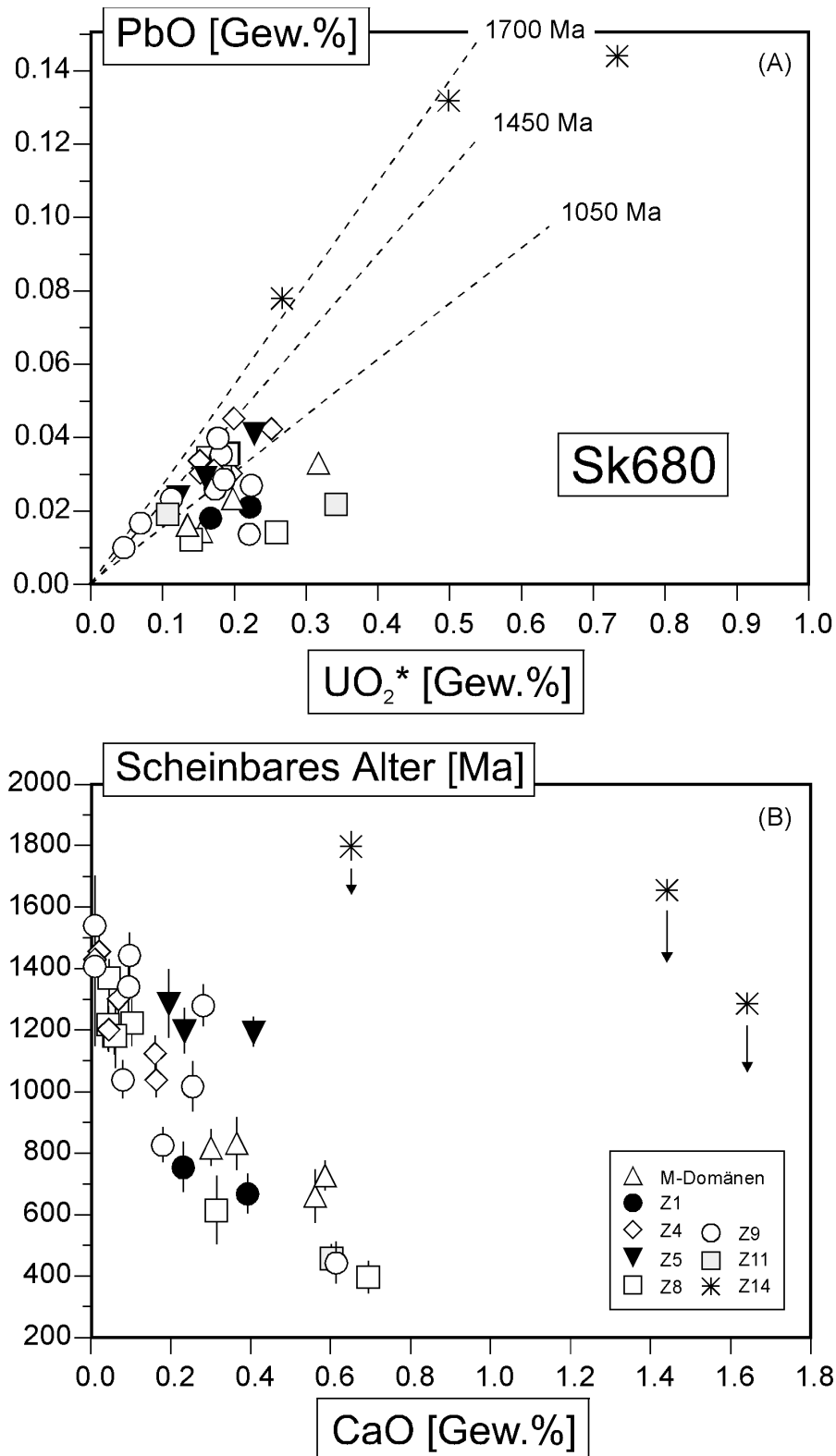


Abb. 5.14 (A) Diagramm PbO gegen UO_2^* für Analysen von Zirkonen aus dem Bornholm-Gneis (Sk680). Die Größe der 2σ -Fehlerellipse ist kleiner als die Größe der Symbole. (B) Die scheinbaren Alter in Abhängigkeit von den Ca-Gehalten für Zirkone aus dem Bornholm-Gneis. Die Enden der Pfeile an den Symbolen für den Zirkon Z14 markieren die scheinbaren Alter, die durch eine Korrektur eines Th-Verlustes resultieren würden (siehe Text). Die Fehlerbalken markieren den 1σ -Vertrauensbereich.

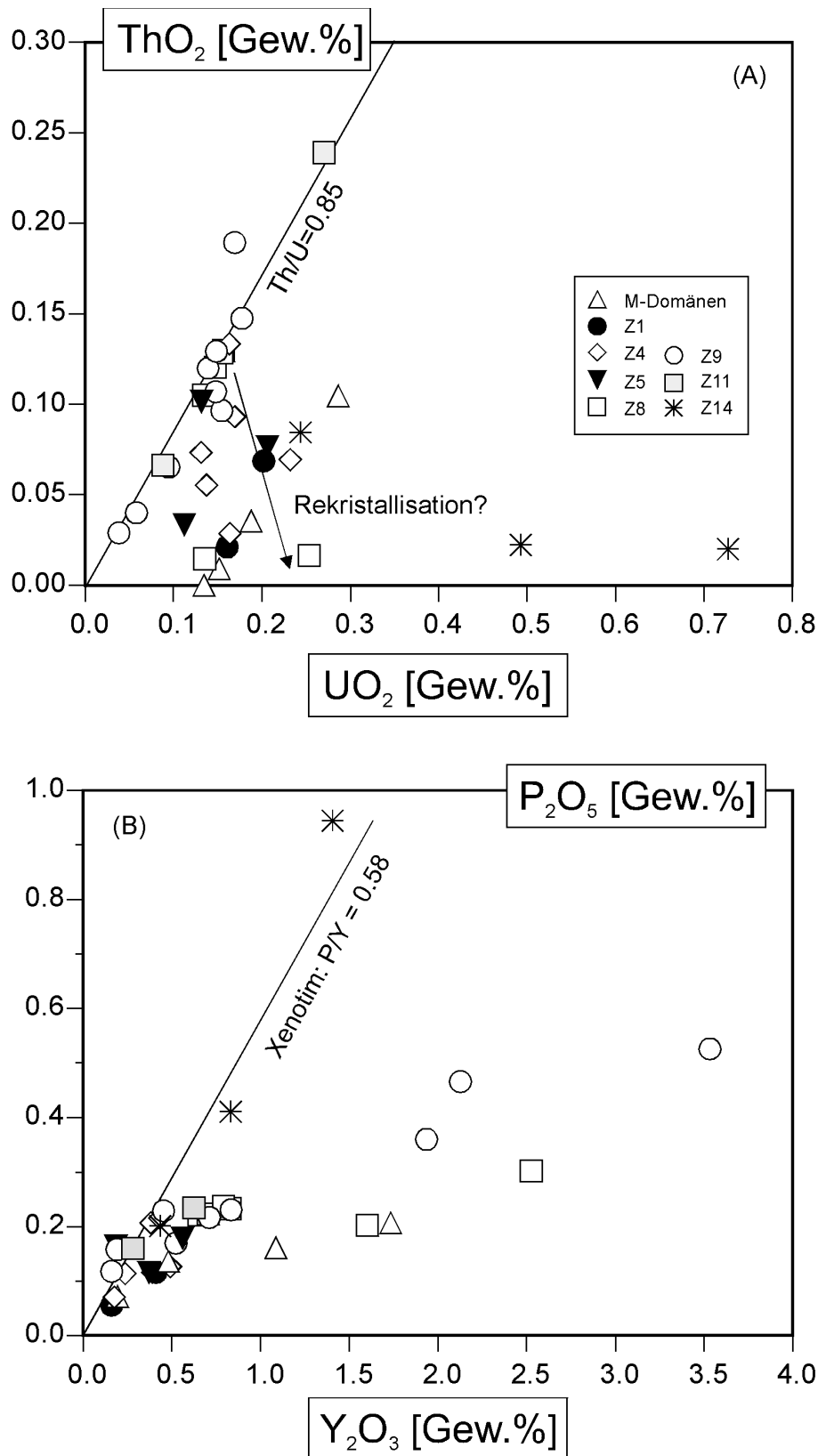


Abb. 5.15 (A) Diagramm ThO_2 gegen UO_2 . (B) Diagramm P_2O_5 gegen Y_2O_3 für Analysen von Zirkonen aus dem Bornholm-Gneis (Sk680). Das P-Y-Oxidverhältnis von Zirkon Z14 läßt eine Einlagerung von Phosphor und Yttrium in Form einer Xenotim-Komponente vermuten.

würde die scheinbaren Alter jedoch nicht soweit reduzieren, daß die Datenpunkte des Zirkons Z14 im Diagramm t_s gegen CaO in den Trendbereich der anderen Zirkone fallen (siehe Abb. 5.14B). Betrachtet man ferner das Diagramm P_2O_5 gegen Y_2O_3 , so wird deutlich, daß diese Meßpunkte einen eigenen Trend definieren und ein P-Y-Oxidverhältnis besitzen, das dem von stöcheometrischem Xenotim entspricht (Abb. 15B). Die beiden Meßpunkte mit den niedrigsten Ca-Gehalt ergeben ein \bar{t}_σ -Alter von 1696 Ma. Dieses Alter sollte jedoch nur als eine grobe Abschätzung eines Minimalalters für diesen Zirkon gewertet werden. Es muß hier ferner betont werden, daß auch eine sekundäre Anreicherung mit gewöhnlichem Blei nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann.

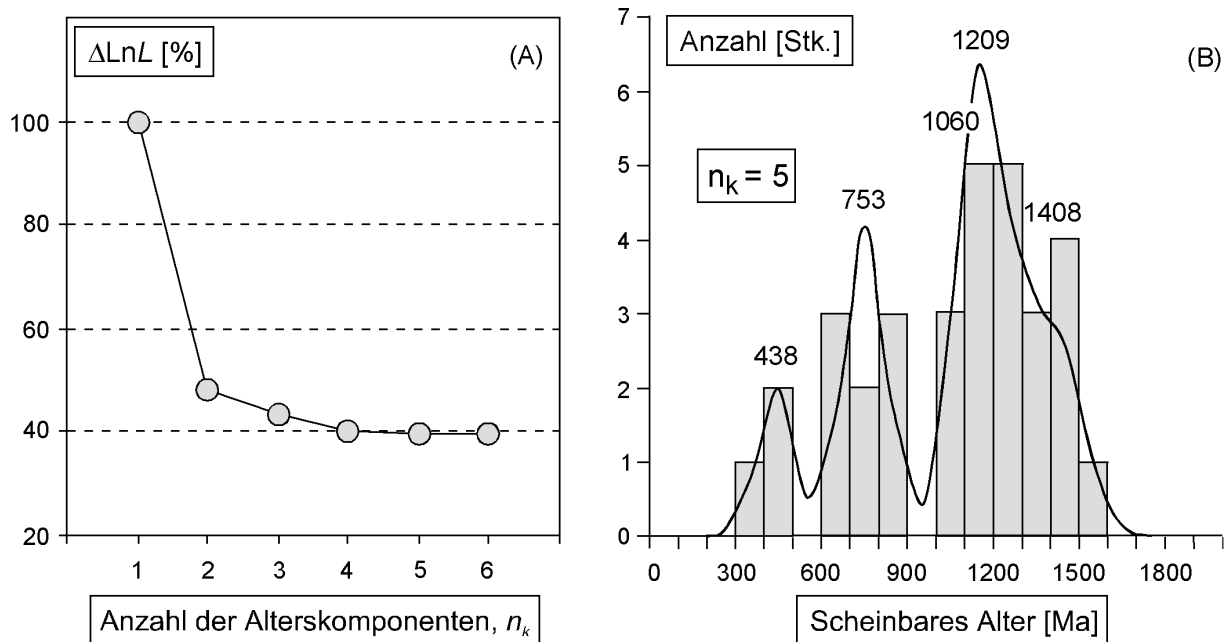


Abb. 5.16 (A) Misfit der besten *maximum-likelihood*-Lösung, $\Delta \text{Ln}L$, in Abhängigkeit von der Anzahl der angenommenen Alterskomponenten, n_k , für die scheinbaren Alter von Zirkonen aus dem Bornholm-Gneis (Sk680). **(B)** Verteilung der scheinbaren Alter von Zirkonen aus dem Bornholm-Gneis (Sk680) als Histogramm mit der *maximum-likelihood*-Lösung für $n_k = 5$.

Die starke Streuung der scheinbaren Alter innerhalb des zweiten Trends im Diagramm t_s gegen CaO läßt vermuten, daß möglicherweise mehr als eine Altersverteilung innerhalb der Zirkonpopulation vorhanden ist. Es wurde daher die *maximum-likelihood*-Prozedur nach Sambridge und Compston (1994) auf alle Altersdaten, jedoch ohne die drei Analysen vom Zirkon Z14, angewendet. Eine kurze mathematische Beschreibung dieser Methode findet sich in Kap. 2.2. Das größte Problem bei dieser Methode ist, die Anzahl der Alterskomponenten n_k in einer Population

zu bestimmen. Eine einfache Möglichkeit besteht jedoch darin, n_k zu variieren und jeweils die beste *maximum-likelihood*-Lösung zu berechnen und daraufhin die negativen Logarithmen (*misfit*: $-\ln L$ in Gl. 2.10) dieser besten Lösungen gegen n_k aufzutragen (vgl. Sambridge und Compston 1994). Je höher die Anzahl der angenommenen Alterskomponenten, d.h. je mehr Parameter an die Daten angeglichen werden, desto kleiner sollte $-\ln L$ werden. In Abb. 5.16A sind die relativen negativen Logarithmen, $\Delta \ln L$, der besten Lösungen gegen n_k für die oben definierten Meßdaten aufgetragen. Es wird deutlich, daß ab fünf angenommenen Alterskomponenten keine weitere Reduktion des *misfits* erfolgt. Ferner ist die Reduktion von $-\ln L$ zwischen vier und fünf angenommenen Alterskomponenten sehr gering. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß nur vier oder maximal fünf verschiedene Alterskomponenten innerhalb des Datensatz vertreten sind. Die *maximum-likelihood*-Lösungen dieser beiden Versuche sind in der Tab. 5.3 zusammengefaßt. In der Abb. 5.16B ist die scheinbare Altersverteilung im Histogramm zusammen mit der theoretischen *maximum-likelihood*-Verteilung für $n_k = 5$ dargestellt. Es wird deutlich, daß die *maximum-likelihood*-Lösung die empirische Verteilung im Histogramm gut widerspiegelt.

Tab. 5.3 Ergebnis der *maximum-likelihood*-Prozedur nach Sambridge und Compston (1994) für Zirkone aus dem Bornholm-Gneis (Sk680).

n_k	Alter	Proportionen	$-\ln L$
4	1156 ± 23	0.41 ± 0.13	221.5
	1393 ± 36	0.25 ± 0.10	
	755 ± 24	0.24 ± 0.09	
	438 ± 31	0.10	
5	1209 ± 29	0.34 ± 0.19	219.9
	753 ± 24	0.24 ± 0.09	
	1408 ± 39	0.20 ± 0.10	
	1060 ± 76	0.11 ± 0.07	
	438 ± 31	0.10	

Die *maximum-likelihood*-Lösungen der beiden Versuche wurde auf der Basis von 100 zufällig erzeugten initialen Proportionen und Alter im Bereich von 300 bis 1700 Ma mit dem Programm ChemAge 2.0 berechnet.

Es ist auffällig, daß für $n_k = 5$ die drei höchsten Alter extrem gut mit den ermittelten Altern für die Probe Sk685 übereinstimmen (vgl. Tab. 5.2 und Tab. 5.3). Die Alter von 1060 Ma und

1408 Ma dieser *maximum-likelihood*-Lösung spiegeln ferner die obere und untere Altersgrenze, die in etwa von Meßpunkten mit Ca-Gehalten von weniger als 0.02 Gew. % CaO markiert wird, gut wider (Abb. 5.14B). Dennoch ist auch in diesem Fall unklar, welche Bedeutung das Alter von 1208 Ma besitzt, da es mit keiner diskreten, mikroskopisch definierbaren Wachstumsgeneration oder einzelnen Zirkonen korrelierbar ist. Ferner ist die Differenz zwischen dem Alter von 1209 Ma und 1060 Ma kleiner als die Summe der 2σ -Fehler, d.h. beide Alter sind auch statistisch nicht signifikant verschieden.

Das Diagramm ThO_2 gegen UO_2 macht deutlich, das eine große Anzahl der Meßpunkte aus Kern- sowie die Mantelbereiche möglicherweise Thorium verloren haben (Abb. 5.15A). Dies deutet möglicherweise auf eine in den BSE-Bildern nicht erkennbare intensive Rekristallisation hin. Diese Rekristallisation führte zu einem partiellen Pb-Verlust, der dann möglicherweise mit dem thermischen Ereignis verbunden ist, daß zur Bildung der Manteldomänen geführt hat. In Analogie zur Interpretation der Alter des Kerns und der M_1 -Manteldomänen vom Zirkon Z2 aus dem Hammer-Granit, ist das Alter von 1209 Ma vermutlich geologisch unbedeutend und repräsentiert das mittlere Alter partiell rekristallisierter und später alterierter Domänen. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß zu dieser Zeit ein thermisches Ereignis stattgefunden hat, daß das U-Th-Pb-System komplett zurückgesetzt hat. Die auffällige Übereinstimmung zwischen den Zirkonen der Proben Sk680 und Sk685 mag diese Annahme unterstützen. Das *maximum-likelihood*-Alter von 1408 Ma muß als Minimalalter angesehen werden, da davon auszugehen ist, daß die einzelnen Altersverteilungen aufgrund eines Pb-Verlustes vermutlich nicht gaußverteilt, d.h. nicht symmetrisch sind. Es ist daher anzunehmen, daß das \bar{t}_σ -Alter von 1454 ± 42 Ma aus den Meßdaten mit den geringsten Ca-Gehalten als beste Schätzung für ein Minimalalter der Zirkone aus dem Bornholm-Gneis gewertet werden kann. Das *maximum-likelihood*-Alter von 1060 Ma spiegelt vermutlich den Zeitpunkt des Ereignisses wider, das zur Bildung der Manteldomänen und zu einem möglicherweise partiellen Pb-Verlust in den Zirkonen geführt hat. Die Manteldomänen selbst ergeben aufgrund eines Pb-Verlustes durch wäßrige Lösungen ein geologisch nicht sinnvolles Alter. Die Orientierung aller vier Analysen im Diagramm t_s gegen CaO weist jedoch in Richtung auf einen t_s -Achsenabschnitt von ca. 1050 Ma (Abb. 5.14B). Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß diese Manteldomänen wie die M_2 -Domänen der Zirkone des Hammer-Granits vor etwa 1050 Ma kristallisierten. Die chemische Zusammensetzung dieser Mantelbereiche ist nahezu identisch mit den M_2 -Domänen der Zirkone des Hammer-Granits, obwohl die strukturellen Merkmale dieser Manteldomänen eher auf ein Neuwachstum schließen lassen, nicht jedoch auf eine Rekristallisation älterer Zirkonbereiche (vgl. Abb. 5.9, 5.10).

Die Alter von 754 und 438 Ma für beide *maximum-likelihood*-Lösungen aus Tab. 5.3 sind geologisch bedeutungslos, was auf der Basis der t_s -Ca-Beziehung begründet werden kann (vgl. Kap. 4).

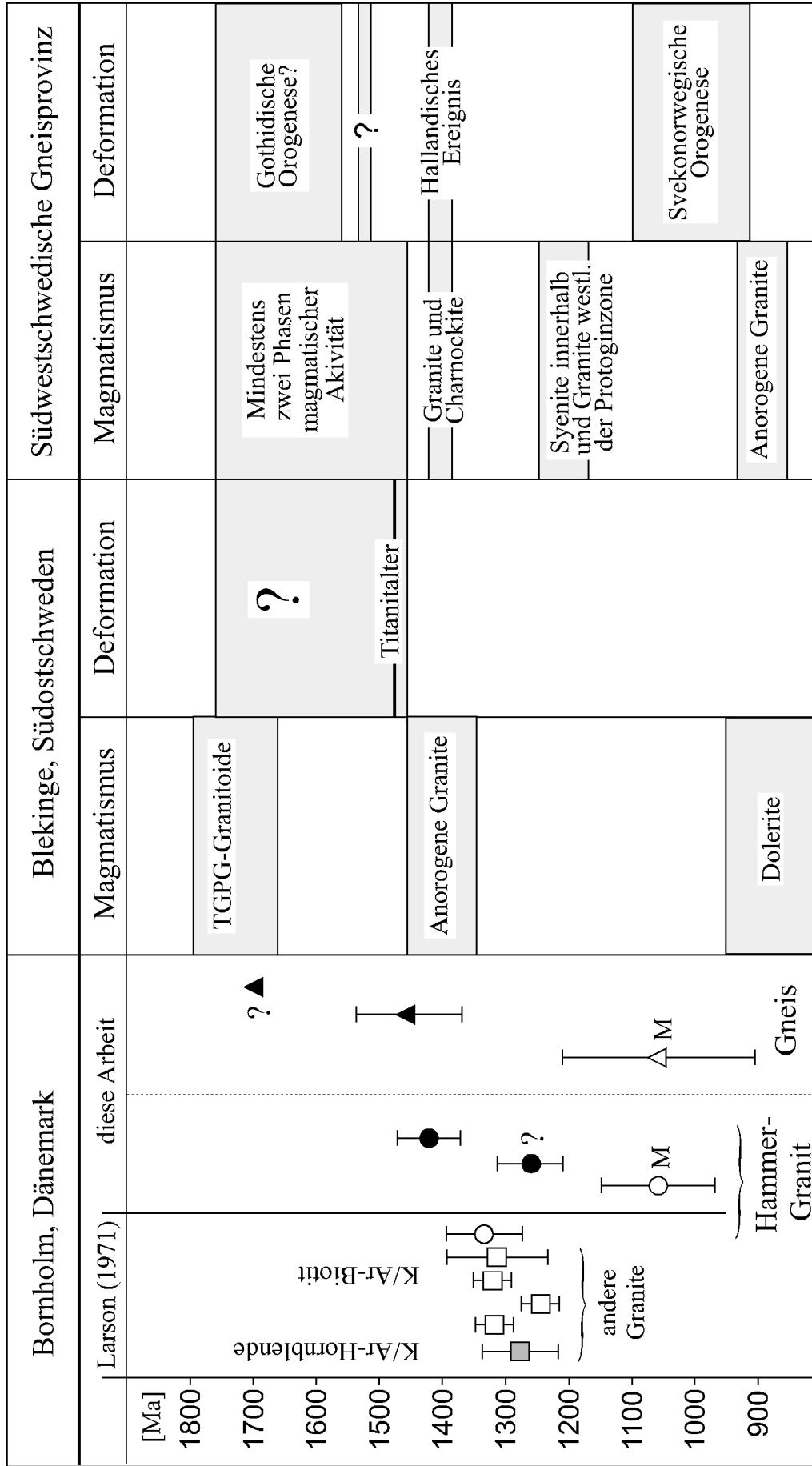
5.2.3 Diskussion

Die ermittelten EMS-Alter für die Zirkone aus dem Bornholm-Gneis und dem Hammer-Granit sind aufgrund eines vermutlich partiellen Pb-Verlustes in einigen Zirkonen nicht eindeutig zu interpretieren. Aus den ermittelten Altersbeziehungen kann jedoch folgendes geochronologisches Modell abgeleitet werden:

Das Protolith-Alter des Bornholm-Gneises ist älter als ~1700 Ma. Vor mehr als ~1450 Ma führte eine metamorphe Überprägung zu einer kompletten Re-Äquilibration des U-Th-Pb-Systems in einigen ehemals magmatischen Zirkonen, aber möglicherweise auch zu einem metamorphen Neuwachstum von Zirkon. Nach dieser Deformation intrudierte der Hammer-Granit vor 1424 ± 25 Ma, möglicherweise zusammen mit den anderen jüngeren Graniten. Diese Szenario steht grundsätzlich im Einklang mit der derzeit etablierten Interpretation der K/Ar-Mineralalter (Larson 1971, Gravesen 1996). Bei Betrachtung der Tab. 5.4 wird deutlich, daß dieses Modell eine Analogie zur geologischen Entwicklung des Grundgebirges in Blekinge darstellt. Kornfält (1996) führte U/Pb-Datierungen an Titaniten aus dem Almö-Granit in Blekinge durch, die ein Alter von 1471^{+77}_{-13} Ma ergaben, das nach Kornfält möglicherweise in Verbindung mit der Deformation der TGPG-Granitoide in Blekinge steht. Dieses Alter ist vergleichbar mit dem EMS-Minimalalter von ~1450 Ma der metamorph gebildeten oder rekristallisierten Zirkone aus dem Bornholm-Gneis.

Obwohl der Hammer-Granit keine sichtbaren petrographischen Anzeichen einer starken metamorphen Überprägung zeigt, besitzen die Zirkone ausgeprägte Rekristallisationssäume (M₂-Domänen), die ein svekonorwegisches Alter von 1061 ± 46 Ma ergeben haben. Diese Rekristallisationssäume sowie auch die Manteldomänen um einige Zirkone des Bornholm-Gneises, die vermutlich ebenfalls ein svekonorwegisches Alter besitzen, sind ein Hinweis darauf, daß zu dieser Zeit zumindest kurzfristig höhere Temperaturen geherrscht haben müssen. Diese könnten möglicherweise im Zusammenhang mit einem jüngeren, derzeit nicht nachgewiesenen magmatischen Ereignis stehen, das zu einer regionalen Temperaturerhöhung geführt hat, oder aber auf einen Einfluß der svekonorwegischen Orogenese auf das Grundgebirge von Bornholm hinweisen, das zu derzeit dann möglicherweise im Marginalbereich der svekonorwegischen Orogenese lag. Legt man ein unterschiedliches Kompetenzverhalten der Granitoide gegenüber tektonischem

Tab. 5.4 Die U-Th-Gesamtblei-Zirkonalter dieser Arbeit und K/Ar-Mineralalter von weiteren Graniten von Bornholm in Beziehung zur geologischen Entwicklung der südwestschwedischen Gneisprovinz sowie von Blekinge, Südostschweden.



basierend auf Daten und Interpretationen von: Gaál und Gorbatshev (1987), Johansson et al. (1993), Kornfält (1996), Möller et al. (1996), Johansson (1998).

Streß zu Grunde, so wäre es auf der Basis der hier vorgestellten Altersdaten jedoch auch denkbar, daß Bornholm eine mit der südwestschwedischen Gneisprovinz vergleichbare Entwicklung durchgemacht hat (vgl. Tab. 5.4).

Offen ist jedoch, warum das Ereignis, das zur Bildung der Manteldomänen geführt hat, nicht eine Re-Äquilibration des K/Ar-Systems in den Biotiten und Hornblenden verursacht hat. Dies wäre nur dadurch zu erklären, daß die Temperaturen unterhalb der derzeit etablierten Schließungstemperatur des K-Ar-Systems in Biotiten von 280 ± 40 °C geblieben sind (Harrison und McDougall 1980). Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß unterhalb dieser Temperatur die beobachteten, intensiven Rekristallisationsstrukturen in einigen Zirkonen des Hammer-Granits hätten entstehen können, da erste Rekristallisationserscheinungen in Zirkonen erst ab einer Temperatur von 300 °C nachgewiesen wurden (Farges 1994).

Die vorgestellten Ergebnisse eröffnen grundsätzlich mehr Fragen als Antworten. Sie zeigen jedoch, daß die geologische Entwicklung Bornholm komplizierter ist, als derzeit angenommen, und, daß ein Einfluß der svekonorwegischen Orogenese auf das Grundgebirge Bornholms im Moment nicht mehr generell ausgeschlossen werden kann. Weitere Datierungen von Zirkonen aus dem metamorphen Grundgebirge und aus den anderen Graniten, wie z.B. den pyroxenführenden Rønne-Granit, in Verbindung mit detaillierten strukturgeologischen und petrologischen Untersuchungen sind notwendig, um die geologische Geschichte Bornholms zu rekonstruieren und seine Beziehung zu den tektono-magmatischen Einheiten des Baltischen Schildes aufzuklären. Auf dem Hintergrund der beobachteten komplexen Morphologie und Internstruktur der Zirkone kann vermutet werden, daß konventionelle Altersbestimmungsmethoden alleine nicht ausreichen würden, um die geochronologische Geschichte der Grundgebirgsgesteine von Bornholm vollständig, präzise und vor allem akkurat zu erfassen. Es ist daher davon auszugehen, daß hier nur eine Datierung einzelner Zirkongenerationen mit Hilfe von Mikrosonden, wie der EMS oder der Ionensonde Erfolg verspricht.

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, daß im Falle eines partiellen Pb-Verlustes, der durch eine Rekristallisation ausgelöst wurde, die chemischen Alter schwer zu interpretieren und möglicherweise teilweise geologisch bedeutungslos sind. Die Datierung polygenetischer Zirkone erfordert daher parallel die Verwendung von Methoden, die eine bessere Einsicht in die Internstruktur der Zirkone ermöglichen, wie z.B. die Kathodolumineszenzmethode (vgl. Kap. 2.1.3), aber auch eine systematische Auswertung der Neben- und Spurenelementchemie einzelner Zirkondomänen.

6. Zusammenfassung

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde ermöglicht eine räumlich hochauflösende (ca. 1 μm), zerstörungsfreie, röntgenspektrometrische Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung einzelner Bereiche von Mineralphasen in Gesteinen. Mit Hilfe einer speziell zur Spurenelementanalyse entwickelten analytischen Methodik konnten mit der EMS die U-, Th- und Pb-Konzentrationen individuelle Bereiche einzelner akzessorischer Zirkonkristalle präzise bis hinunter auf weniger als 100 ppm bestimmt und aus diesen dann ein sogenanntes chemisches Alter berechnet werden. Für die Auswertung der Meßdaten wurde ein Windows-Computerprogramm namens ChemAge 2.0 entwickelt. Die wesentlichen Ergebnisse der methodisch-analytischen Arbeit sollen hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

- Die Gesamtzählzeiten wurden in mehrere Teilintervalle zerlegt, wodurch systematische Fehler erkannt werden können bzw. auch vermieden werden.
- Auch bei hohen Anregungsenergien des Elektronenstrahls konnte keine systematische Migration von Uran, Thorium oder Blei im Zirkon während der Messungen festgestellt werden.
- Eine neue Methode zur Untergrundeichung führt zu einer signifikanten Reduktion der Gesamtmeßzeit für eine einzelne Punktanalyse. Die Methode basiert auf einzelnen Untergrundmessungen auf den zu untersuchenden Zirkonen, die gegen eine abgeänderte Funktion von Kramers Gleichung aufgetragen und denen dann eine lineare Funktion mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt wird. Aus den Parametern der Gerade können für alle weiteren Messungen die Untergrundintensitäten und deren Fehler berechnet werden.
- Mit Hilfe eines massenspektrometrisch analysierten, ausreichend homogenen Zirkoneinkristalls konnten empirische Korrekturfaktoren für die U-, Th- und Pb-Analyse bestimmt werden, die die Genauigkeit der U-, Th- und Pb-Analyse an die Genauigkeit der massenspektrometrischen Analyse koppelt. Die Abweichung bei Verwendung von synthetischem UO_2 , einem natürlichen Monazit und einem Pb-Zn-Silikatglas als Standard für Uran, Thorium bzw. Blei zwischen der massenspektrometrischen und der EMS-Analyse betrug für Uran und Blei etwa 10 Prozent, während für Thorium eine Abweichung von etwa 30 Prozent festgestellt wurde. Die Abweichung bei der U- und Pb-Analyse ist vermutlich auf Ungenauigkeiten in der mathematischen Beschreibung der physikalischen Prozesse, die bei der Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung durch Elektronen auftreten, aber möglicher-

weise auch auf ungenau bestimmte Massenschwächungs- oder Rückstreuelektronen-Korrekturfaktoren zurückzuführen. Die Diskrepanz bei der Th-Analyse hingegen kann derzeit nicht erklärt werden.

- Es hat sich anhand einer Reihe von Zirkonen aus radiometrisch datierten Gesteinen empirisch gezeigt, daß höhere Ca-Gehalte in einzelnen Bereichen oder Wachstumszonen in Zirkonen ein gestörtes U-Th-Pb-System anzeigen. Systematische Beziehungen zwischen den scheinbaren Altern und den Ca-Gehalten sowie der α -Dosis in mehreren Zirkonpopulationen aus radiometrisch datierten Gesteinen sind ein Hinweis darauf, daß ein höherer Ca-Gehalt in Zirkonen als ein objektiver Indikator für einen Pb-Verlust in metamikten Zirkondomänen durch niedrig temperierte, wäßrige Lösungen gewertet werden kann. Der Pb-Verlust als auch der Ca-Gewinn sind dabei abhängig vom Grad der Metamiktisierung und stehen in Verbindung mit einer Hydratisierung der Zirkonstruktur. An einem Beispiel wurde deutlich, daß eine Einwirkung von wäßrigen Lösungen auch zu einem U-Verlust führen kann. Die scheinbaren Alter von Meßpunkten mit den geringsten Ca-Gehalten stimmen in allen Fällen sehr gut mit den publizierten radiometrischen Altern der Proben überein.
- Die relative Abweichung des EMS-Alters vom jeweiligen konventionellen Alter ist in allen Fällen kleiner 6 Prozent. Diese gute Übereinstimmung macht deutlich, daß systematische Fehler bei der U-, Th-, und Pb-Analyse nicht signifikant in Erscheinung getreten sind.

Ein großer Vorteil der EMS gegenüber konventionellen Altersbestimmungsmethoden ist, daß die hohe räumlich Auflösung eine Datierung einzelner Wachstumsgenerationen innerhalb polygenetischer Zirkone ermöglicht. Anhand zweier Anwendungsbeispiele konnten die Vorteile der chemischen EMS-Datierung von Zirkonen, aber auch deren Grenzen aufgezeigt werden. So lieferten U-, Th- und Pb-Analysen von vermutlich ererbten Kernen, magmatisch und hydrothermal gewachsenen Domänen in Zirkonen aus dem Vånga-Granit in Blekinge, Südschweden, U-Th-Gesamtblei-Modellalter von 1675 ± 284 Ma, 1447 ± 20 Ma und 1132 ± 26 Ma. Dies bedeutet, daß der Vånga-Granit älter ist als bisher auf der Basis von Rb/Sr-Gesamtgesteinsdatierungen angenommen wurde (1347 Ma, Åberg *et al.* 1985). Das ermittelte Intrusionsalter steht mit den konventionellen U-Pb-Isotopendaten von Zirkonen im Einklang (Åberg *et al.* 1985), wenn man die Isotopendaten neu interpretiert, während das Alter der hydrothermalen Zirkondomänen gut mit K/Ar- und Rb/Sr-Mineralaltern vom Vånga-Granit übereinstimmt, die auf eine hydrothermal Überprägung hinweisen (Åberg *et al.* 1985).

Nicht so eindeutig zu interpretieren sind jedoch U-Th-Gesamtblei-Modellalter von Zirkonen aus dem Hammer-Granit und einem Gneis von der Insel Bornholm, Dänemark. Stark streuende

scheinbare Alter von Ca-armen Bereichen in zwei Zirkonen vom Hammer-Granit können in Verbindung mit strukturellen Beobachtungen derzeit nur durch einen partiellen Bleiverlust während eines thermischen Ereignisses erklärt werden, das auch zur Bildung von schmalen Manteldomänen geführt hat. Im Hammer-Granit führte dieses Ereignis in den Zirkonen zu komplexen Rekristallisationsstrukturen, das vermutlich auch zu einer relativen Erniedrigung des Th-U-Verhältnis gegenüber nicht rekristallisierter Bereiche geführt hat. Trotz dieses Pb-Verlustes lieferten Ca-arme Bereiche von zwei weiteren Zirkonen ein geologisch sinnvolles und signifikantes Alter von 1424 ± 25 Ma, das als Intrusionsalter gewertet wird. U-, Th- und Pb-Analysen von den rekristallisierten Manteldomänen ergaben ferner ein svekonorwegisches Alter von 1061 ± 46 Ma. Ungeklärt bleibt derzeit, warum das K/Ar-System in Biotiten vom Hammer-Granit während diese Ereignisses nicht zurückgesetzt wurde. Eine K/Ar-Biotitanalyse ergab ein Alter von 1335 ± 30 Ma (Larson 1971). Ein svekonorwegisches U-Th-Gesamtblei-Modellalter lieferten aber auch z.T. neu gewachsene Manteldomänen von Zirkonen aus einer Probe vom Bornholm-Gneis. Die Signifikanz zweier weiterer chemischer Alter aus Kernbereichen dieser Zirkone von ~ 1450 Ma und ~ 1700 Ma ist jedoch derzeit aufgrund einer starken Streuung der scheinbaren U-Th-Gesamtblei-Alter unklar. Auf der Basis der Ergebnisse kann derzeit ein Einfluß der svekonorwegischen Orogenese auf das Grundgebirge von Bornholm nicht mehr ausgeschlossen werden.

Im Vergleich mit konventionellen massenspektrometischen Techniken ist die chemische Altersbestimmung mit der EMS zwar weniger Präzise, dafür aber extrem kostengünstig und in einigen Fällen in weniger als einem Tag am Dünnschliff durchführbar (für konventionelle Analyse werden hingegen gewöhnlich mehrere Wochen und ein staubfreies Labor benötigt). Die während dieser Arbeit maximal erreichte Präzision der Pb-Analyse von $\sim 15\%$ (1σ) bei 0.01 Gew. % PbO beschränkt derzeit eine routinemäßige Datierung jedoch auf präkambrische Zirkone, da in der Regel erst diese Blei in ausreichender Menge akkumuliert haben. Die EMS-Datierung bietet daher potentiell die Möglichkeit präkambrische Schilde relativ schnell geochronologisch großräumig zu kartieren, aber auch Gerölle in Konglomeraten, Xenolithe in magmatischen Gesteinen oder Gesteine aus Bohrkernen schnell und kostengünstig zu datieren. In Verbindung mit der konventionellen U/Pb-Datierung, insbesondere mit der Einkristalldatierung, kann die chemische EMS-Datierung dazu genutzt werden, im vornherein polygenetische Zirkone sowie einen rezenten Pb-Verlust zu erkennen. Eine weitere, potentiell bedeutende Anwendungsmöglichkeit liegt in der direkten Korrelation von chemischen U-Th-Pb-Analysen mit strukturellen Daten, wobei letztere mit Hilfe der μ -Raman oder μ -IR-Spektroskopie bestimmt werden können. Hierdurch ist potentiell die Möglichkeit gegeben, Untersuchungen im μ m-Bereich über die physiko-chemische Stabilität des U-Th-Pb-Systems in Zirkonen unter verschiedenen geologischen Prozessen zu untersuchen.

7. Literaturverzeichnis

- Ahrens, L. H., 1965. Some observations on the uranium and thorium distributions in accessory zircon from granitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 711-716.
- Aines, R. D., Rossman G. R., 1986. Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz and topaz. *Am. Mineral.* 71, 1186-1193.
- Åmli, R., Griffin, W. L., 1975. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *Am. Mineral.* 60, 599-606.
- Arndt, N., Todt, W., 1994. Formation of 1.9-Ga-old Trans-Hudson continental crust: Pb isotopic data. *Chem. Geol.* 118, 9-26.
- August, H.-J., 1992. Calculation of depth distribution functions for characteristic and for continuous radiation. *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 12, 139-146.
- Åberg, G., Kornfällt, K.-A., Nord, G. N., 1985. The Vånga granite, south Sweden –a complex granitic intrusion. *Geol. Fören. Stockholm Förel.* 107, 153-159.
- Berthelsen, A. 1992. From Precambrian to Variscan Europe. In: Blundell, D., Freeman, R., Mueller, St. (Hrsg.). *A Continent Revealed: The European Geotravers.* Cambridge Univ. Press. Cambridge, 153-164.
- Bessette, D., Vellmer, C., Schleicher, H., 1996. Petrogenese von Granitoiden der südlichen 'Eastern Desert', Ägypten: Bedeutung für die Krustenentwicklung des Nubisch-Arabischen Schildes. *Beih. z. Eur. J. Mineral.* Vol. 8, 19.
- Black, L. P., 1987. Recent Pb loss in zircons: a natural or laboratory-induced phenomenon. *Chem. Geol.* 65, 25-33
- Black, L. P., Williams, I. S., Compston, W., 1986. Four zircon ages from one rock: the history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Enderby Land, Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94, 427,437.
- Bowles, J. F. W., 1990. Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. *Chem. Geol.* 83, 47-53.
- Brueckner, H. K., 1972. Interpretation of Rb-Sr ages from the Precambrian and Paleozoic rocks of southern Norway. *Am. J. Sci.* 272, 334-358.
- Brunnée, C., Voshage, H., 1964. *Massenspektrometrie.* Karl Thiemig, München.
- Cameron, M., Collerson, K. D., Compston, W., Morton, R., 1981. The statistical analysis and interpretation of imperfectly-fitted Rb-Sr isochrons from polymetamorphic terrains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1087-1097.

- Caruba, R., Baumer, A., Ganteaume, M., Iacconi, P., 1985. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of the metamict state. *Am. Mineral.* 70, 1224-1231.
- Chakoumakos, B. C., Murakami, T., Lumpkin, G. R., Ewing, R. C., 1987. Alpha-decay-induced fracturing in zircon: the transition from the crystalline to the metamict state. *Science* 236, 1556-1559.
- Clemens, J. D., Holloway, J. R., White, A. J. R., 1986. Origin of an A-type granite: experimental constraints. *Am. Mineral.* 71, 317-324.
- Cocherie, A., Legendre, O., Peucat, J. J., Koumelan, A., 1997. In situ Th-U-Pb dating using an electron microprobe: a powerful tool for complex polygenic monazites. *Abstract Suppl. No. 1, Terra Nova Vol. 9*, 441.
- Crawford, J. H., 1965. Radiation damage in solids: A survey. *Ceram. Bull.* 44, 963-970.
- Cumming, G.L., Richards, J. R., 1975. Ore lead isotope ratios in continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 28, 155-171.
- Elburg, M.A., 1996. U-Pb ages and morphologies of zircon in microgranitoid enclaves and peraluminous host granite: evidence for magma mingling. – *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 177-189.
- El-Gaby, S., List, F. K., Tehrani, R., 1987. Geology, evolution and metallogenesis of the Pan-African belt in Egypt. In: El-Gaby, S., Greiling, R. O. (Hrsg.) *The Pan-African belt of northeastern Africa and adjacent areas*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, pp. 17-68.
- Farges, F., 1994. The structure of metamict zircon: a temperature-dependent EXAFS study. *Phys. Chem. Minerals* 20, 504-514.
- Fielding, P. E., 1970. The distribution of uranium, rare earths, and color centers in a crystal of natural zircon. *Am. Mineral.* 55, 428-440.
- Finger, F., Helmy, H. M., 1998. Composition and total-Pb model ages of monazite from high-grade paragneisses in the Abu Swayel area, southern Eastern Desert, Egypt. *Mineral. Petrol.* 62, 269-289.
- Gaál, G., Gorbachev, R., 1987. An outline of the Precambrian evolution of the Baltic Shield. *Prec. Res.* 35, 15-52.
- Gebauer, D., Grünenfelder, M., 1976. U-Pb zircon and Rb-Sr whole rock dating of low-grade metasediments. Example: Montagne Noire (Southern France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 59, 13-32.

- Gebauer, D., Grünenfelder, M., 1979. U-Th-Pb dating of minerals. In: Jäger, A., Hunziker, J. (Hrsg.) *Lectures in Isotope Geology*. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 105-131.
- Geisler, T., Schleicher, H., 1996. Th-U-Pb Datierung von Zirkonen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde. *Beih. z. Eur. J. Mineral. Vol. 8*, 68.
- Geisler, T., Schleicher, H., 1997. Routine Th-U-Pb dating of zircons in thin-sections by electron microprobe. *Beih. z. Eur. J. Mineral. Vol. 9*, 116.
- Geyh, M. A., Schleicher, H., 1990. *Absolute age determination*. Springer Verlag-Berlin, Heidelberg.
- Görz, H., 1974. Microprobe studies of inclusions in zircons and compilation of minor and trace elements in zircons from the literature. *Chemie der Erde 33*, 326-357.
- Goldich, S. S., Mudrey, M. G. jr., 1972. Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages. In: Tugarinov, A. I. (Hrsg.). *Contributions to Recent Geochemical and Analytical Chemistry*. A. P. Vinogradov Vol., Nauka Publ. Office, Moskau, 415-418.
- Gottfried, D., Senftle, F. E., Waring, C. L., 1956. Age determination of zircon crystals from Ceylon. *Am. Mineral. 41*, 759-765.
- Gravesen, P., 1996. *Bornholm. En beskrivelse af områdets af national geologisk interesse*. Geografforlaget.
- Grünenfelder, M., Hoffmänner, F., Grögler, N., 1964. Heterogenität akzessorischer Zirkone und die petrologische Deutung ihrer Uran/Blei-Zerfallsalter. II. Präkambrische Zirkonbildungen im Gotthardmassiv. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 44*, 543-558.
- Hanchar, J. M., Miller, C. F., 1993. Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and backscattered electron images: implications for interpretation of complex crustal histories. *Chem. Geol. 110*, 1-13.
- Hansen, B. T., Persson, P. O., Söllner, F., Lindh, A., 1989. The influence of recent lead loss on the interpretation of disturbed U-Pb systems in zircons from metamorphic rocks in southwest Sweden. *Lithos 23*, 123-136.
- Harrison, T. M., McDougall, I., 1980. Investigations of an intrusive contact, North-west Nelson, New Zealand –I. Thermal, chronological and isotopic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta 44*, 1985-2030.
- Holland, H. D., Gottfried, D., 1955. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Cryst. 8*, 291-300.
- Holmes, A., 1911. The association of lead with uranium in rock-minerals, and its application to the measurement of geological time. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 85*, 248-256.

- Hoppe, G., 1962. Petrogenetische auswertbare morphologische Erscheinungen an akzessorischen Zirkonen. *N. Jb. Mineral., Abh.*, 98, 35-50.
- Jarl, L.-G., Johansson, Å., 1988. U-Pb zircon ages of granitoids from Småland-Värmland granite-porphyry belt, southern and central Sweden. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* 110, 21-28.
- Jezek, P. A., Noble, D. C., 1978. Natural hydration and ion exchange of obsidian: an electron microprobe study. *Amer. Mineral.* 63, 266-273.
- Johansson, Å., Meier, M., Oberli, F., Wikman, H., 1993. The early evolution of the Southwest Swedish Gneiss Province: geochronological and isotopic evidence from southernmost Sweden. *Prec. Res.* 64, 361-388.
- Johansson L., 1998. Charnockitization and polyphase metamorphism in the eastern segment of the Southwest Swedish Gneiss Region. *Geologiska Föreningens årsmöte 1998. Program och abstracts.*
- Jørgart, T., 1968. Hallegård-granitens petrologi. Dissertation, Universitat Kopenhagen.
- Kinny, P. D., Compston, W., Williams, I. S., 1991. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 849-859.
- Köppel, V., Sommerauer, J., 1974. Trace elements and the behaviour of the U-Pb system in inherited and newly formed zircons. *Contrib. Mineral. Petrol.* 43, 71-82.
- Kornfalt, K.-A., 1996. U-Pb zircon ages of six granite samples from Blekinge County, southeastern Sweden. In: Lundqvist, T. (Hrsg.). Radiometric dating results 2. Division of Bedrock Geology, Geological Survey of Sweden. *Sver. Geol. Unders. C* 828, 15-31.
- Kornfalt, K.-A., Bergström, J., 1990. Beskrivning till berggrundskartorna, Karlshamn SV och SO. *Sver. Geol. Unders. Ser. Af* 167 och 168.
- Krogh, T. E., 1973. A low contamination method for the hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 485-494.
- Krogh, T. E., 1982. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using air abrasion technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 485-494.
- Krogh, T. E., Davis, G. L., 1973. Alteration in zircons with discordant U-Pb ages. *Carnegie Inst. Year Book*, 560-567.
- Krogh, T. E., Davis, G. L., 1975. Alteration in zircons differential dissolution of altered and metamict zircon. *Carnegie Inst. Yearb.* 74, 619-623.
- Larson, O., 1971. K/Ar age determinations from the Precambrian of Denmark. *Danm. Geol. Unders. II Rekke* 97, 1-35.

- Lumkin, G. R., Chakoumakos, B. C. (1988) Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *Am. Mineral.* 73, 1405-1419.
- Lundegårdh P. H., 1978. The Vånga granite in southernmost Sweden. *Sver. Geol. Unders.* 749, 1-23.
- Mansfeld, J., 1996. Geological, geochemical and geochronological evidence for a new Palaeoproterozoic terrane in southeastern Sweden. *Prec. Res.* 35, 353-365.
- McLaren, A. C., Fitz Gerald, J. D., Williams, I. S., 1994. The microstructure of zircon and its influence on the age determination from Pb/U isotopic ratios measured by ion microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 993-1005.
- Medenbach, O., 1976. *Geochemie der Elemente in Zirkon und ihre räumliche Verteilung – Eine Untersuchung mit der Elektronenstrahlmikrosonde*. Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg.
- Merlet, C., Bodinier, J.-L., 1990. Electron microprobe determination of minor and trace elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN 1611. *Chem. Geol.* 83, 55-69.
- Mezger, K., Krogstad, E. J., 1997. Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation. *J. Metam. Geol.* 15, 127-140.
- Micheelsen, H. I., 1961. Bornholms grundfjæld. *Medd. Dansk. Geol. Fören.* 14, 308-349.
- Möller, C., Johansson, L. Andersson, J. Söderlund, U., 1996. South-Swedish Granulite Region. *Beih. z. Eur. J. Mineral.* 8, 1-41.
- Montel, J.-M., Veschambre M., Nicollet, C., 1994. Datation de la monazite à la microsonde électronique. *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 318, série II*, 1489-1495.
- Montel, J.-M., Veschambre M., Nicollet, C., Provost, A., 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.* 131, 37-53.
- Mumpton, F. A., Roy, R., 1961. Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 217-238.
- Murakami, T., Chakoumakos, B. C., Ewing, R.C., Lumkin, G. R., Weber, R. W. J., 1991. Alpha-decay event damage in zircon. *Am. Mineral.* 76, 1510-1532.
- Myklebust, R. L., Newbury, D. E., Small, J. A., 1980. In: Wittry, D. B. (Hrsg.) *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, San Francisco, CA, 49-50.
- Nasdala, L., Pidgeon, R. T., Wolf, D., 1996. Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1091-1097.
- Nemchin, A. A., Pidgeon, R. T., 1997. Evolution of the Darling Range Batholith, Yilgarn craton, Western Australia: a SHRIMP zircon study. *J. Petrol.* 38, 625-649.

- Niecke, M., 1991. PIXE-Pikogramm-Protonenmikrosonde. Spurenelementanalytik durch Protonen induzierte Emission von Röntgenstrahlung. *Labor 2000*, 94-102.
- Paterson, B. A., Stephens, W. E., Herd, D. A., 1989. Zoning in granitoid accessory minerals as revealed by backscattered electron imagery. *Mineral. Mag.* 53, 107-110.
- Paterson, B. A., Stephens, W. E., Rogers, G., Williams, I. S., Hinton R. W., Herd, D. A., 1992. The nature of zircon inheritance in two granite plutons. *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci.* 83, 459-471.
- Pidgeon, R. T., 1992. Recrystallisation of oscillatory zoned zircon: some geochronological and petrological implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 463-472.
- Pidgeon, R. T., Compston, W., 1992. A SHRIMP ion microprobe study of inherited and magmatic zircons from four Scottish Caledonian granites. *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci.* 83, 473-483.
- Pidgeon, R. T., O Neil, R. J., Silver, L. T., 1973. Observations on the crystallinity and the U-Pb isotopic system of a metamict Ceylon zircon under hydrothermal conditions. *Fortschr. Mineral.* 50, 118.
- Pidgeon, R. T., Furfaro, D., Kennedy, A. K., Nemchin, A. A., van Boswijk, W., 1994. Calibration of zircon standards for the Curtin SHRIMP II. 8th International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology. *US Geol. Surv. Circ.* 1107, 251.
- Platou, S.W., 1970. The Svaneke granite complex and the gneisses on East Bornholm. *Bull. Geol. Soc. Denmark* 20, 93-133.
- Poldervaart, A., 1950. Statistical studies of zircon as a criterion in granitisation. *Nature* 165, 574-575.
- Poller, U., Liebetrau, V., Todt, W., 1997. CLC dating –Cathodoluminescence controlled U-Pb dating of half zircons using TIMS: Application to polymetamorphic orthogneisses. *Chem. Geol.* 139, 287-297.
- Pouchou, J. L., Pichoir, F., 1984. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part I: Application to the analysis of homogeneous samples. *Rech. Aérop.* 3, 13-38.
- Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Verdurmen, E. A. Th., Verschure, R. H., 1973. Rb-Sr investigations on Precambrian granites, granitic gneisses and acidic metavolcanics in central Telemark: metamorphic resetting of Rb-Sr whole rock systems. *Norges Geol. Unders.* 289, 37-53.
- Pupin, J. P., 1980. Zircon and granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol.* 73, 207-220.

- Rao-Sahib, T. S., Wittry, D. B., 1972. In: Shinoda, G., Kohra, K., Ichinokawa, T. (Hrsg.) *Proceedings of the 6th international conference on X-ray optics and microanalysis*. University of Tokyo, Tokyo, 60.
- Ramsden, A. R., French, D. H., 1990. Routine trace-element capabilities of electron-microprobe analysis in mineralogical investigations: An empirical evaluation of performance using spectrochemical standard glasses. *Can. Mineral.* 28, 171-180.
- Reed, S. J. B., 1975. *Electron microprobe analysis*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Rhede, D., Wendt, I., Förster, H.-J., 1996. A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals. *Chem. Geol.* 130, 247-253.
- Ries, G., 1998. *Mineralogische Untersuchungen an Zirkonen aus Graniten der „Eastern Desert“, Ägypten*. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- Riveros, J. A., Castellano, G. E., Trincavelli, J. C., 1992. Comparism of $\Phi(\rho z)$ curve models in EPMA. *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 12, 99-105.
- Robinson, B. W., Graham, J., 1992. Advances in electron microprobe trace-element analysis. *J. Computer-Assisted Microscopy* 4, 263-256.
- Robinson, K., Gibbs, G. V., Ribbe, P. H., 1971. The structure of zircon: a comparism with garnet. *Am. Mineral.* 60, 465-480.
- Romans, P. A., Brown, L., White, J. C., 1975. An electron microprobe study of Yttrium, rare earth and Phosphorous in zoned and ordinary zircon. *Am. Mineral.* 60, 475-480.
- Rubin, J. N., Henry C. D., Price G., 1989. Hydrothermal zircons and zircon overgrowth, Sierra Blanca Peak, Texas. *Am. Mineral.* 74, 865-869.
- Sambridge, M. S., Compston, W., 1994. Mixture modeling of multi-component data sets with application to ion-probe zircon ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* 128, 373-390.
- Schroeder, K., 1996. *Die Ödetofta-Vulkanite der proterozoischen Småland-Porphyre (Südostschweden): Vulkanologisch-petrographische Klassifizierung und Diskriminierung, tektono-magmatische Einordnung*. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- Sergeev, S. A., Meier, M., Steiger, R. H., 1995. Improving the resolution of single-grain U/Pb dating by use of zircon extracted from feldspar: Application to the Variscan magmatic cycle in the central Alps. *Earth Planet. Sci. Lett.* 134, 37-51.
- Shestakov, G. I., 1972. Diffusion of lead in monazite, zircon, sphene and apatite. *Geochem. Int.* 9/5, 801-807.
- Silver, L. T., 1963. The relation between radioactivity and discordance in zircons. *Nat. Acad. Sci. Publ.* 1075, 34-39.

- Silver, L. T., 1991. Daughter-parent isotope systematics in U-Th-bearing igneous accessory mineral assemblages as potential indices of metamorphic history: A discussion of the concept. In: Taylor, H. P. (Hrsg.). *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein. Geochem. Soc. Spec. Publ. 3*, 391-407.
- Small, J. A., Leigh, S. D., Newbury, D. E., Myklebust, R. L., 1987. Modelling of the bremsstrahlung radiation produced in pure-element targets by 10-40 keV electrons. *J. Appl. Phys.* *61*, 459-469.
- Smith, D. G. W., Gold, C. M., Tomlinson, D. A., 1975. The atomic number dependence of the X-ray continuum intensity and the practical calculation of background in energy dispersive electron microprobe analysis. *X-Ray Spec.* *4*, 149-156.
- Smith, D. G. W., Reed, S. J. B., 1981. The calculation of background in wavelength-dispersive electron microprobe analysis. *X-Ray Spec.* *10*, 198-202.
- Smith, D. G. W., De St. Jorre, L., Reed, S. J. B., Long, J. V. P., 1991. Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories. *Can. Mineral.* *29*, 301-309.
- Söderlund, U., 1996. Conventional U-Pb dating versus single Pb evaporation dating of complex zircons from a pegmatite in the high-grade gneisses of southwestern Sweden. *Lithos* *38*, 93-105.
- Sommerauer, J., 1976. *Die chemisch-physikalische Stabilität natürlicher Zirkone und ihr U-(Th)-Pb System*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.
- Speer, J. A., 1980. Zircon. In: Ribbe, P. H. (Hrsg.). *Reviews in Mineralogy 5*, Mineral. Soc. Am., 67-103.
- Steiger, R. H., Jäger, E., 1977. Subcommittee on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmo-chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* *36*, 359-362.
- Steiger, R. H., Wasserburg, G. J., 1969. Comparative U-Th-Pb systematics in 2.7×10^9 year plutons of different geologic histories. *Geochim. Cosmochim. Acta* *33*, 1213-1232.
- Stephens, M. B., Wahlgren, C.-H., Annertz, K., 1993. U-Pb ages in two younger suites of Palaeoproterozoic intrusions, Karlskoga area, south-central Sweden. *Sver. Geol. Unders. C* *823*, 46-59.
- Stern, T. W., Goldich, S. S., Newell, M. F., 1966. Effects of weathering on the U/Pb ages of zircon from the Morton Gneiss, Minnesota. *Earth Planet. Sci. Lett.* *1*: 369-371.
- Suominen, V., 1991. The chronostratigraphy of southwestern Finland with special reference to Postjotnian and Subjotnian diabbases. *Geol. Surv. Finland Bull.* *356*, 1-100.
- Suzuki, K., Adachi, M. J., 1991a. Precambrian Provenance and Silurian metamorphism of the Tsubunosawa paragneiss in South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the

- chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochem. J.* 25, 357-376.
- Suzuki, K., Adachi, M. J., 1991b. The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray granite of the Hida Terrane, Japan. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 38, 11-37.
- Suzuki, K., Adachi, M. J., Tanaka, T., 1991. Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe study. *Sedim. Geol.* 75, 141-147
- Streckeisen, A. (1976). To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.* 12, 1-34.
- Tilton, G. R., 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. I. *Geophys. Res.* 65, 2933-2945.
- Tilton, G. R., Aldrich, L. T., 1955. The reliability of zircons as age indicators. *Trans. Am. Geophys. Union* 36, 531.
- Ulonska, M. (in Vorbereitung). Die Stabilität metamikter Zirkone unter hydrothermalen Bedingungen: Strukturelle und kristallchemische Untersuchungen unter besonderer Berücksichtigung des Ca-U-Th-Pb-Systems. Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- Vavra, G., 1990. On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 106, 90-99.
- Vavra, G., Gebauer, D., Schmid, R., Compston, W., 1996. Multiple zircon growth and recrystallization during polyphase Late Carboniferous to Triassic metamorphism in granulites of the Ivrea Zone, Southern Alps: an ion microprobe (SHRIMP) study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 122, 337-358.
- Vinogradov, A. P., Zadorozhnyi, I. K., Zykov, S. I., 1952. Isotopic composition of lead and the age of the earth. *Dokl. Akad. Nauk USSR* 85, 1107-1110.
- Vinokurov, V. M., Gaynullina, N. M., Nizamutdinov, N. M., Krasnobayev, A. A., 1972. Distribution of admixed Fe³⁺ ions in the single zircon crystals from the kimberlite pipe "Mir". *Geokhimiya* 11, 1402-1405.
- Ware, N. G., Reed, S. J. B., 1973. Background corrections for quantitative electron microprobe analysis using a lithium drifted silicon x-ray detector. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 6, 286-288.
- Watson, E. B., Harrison, T. M., 1983. Zircon saturation revisited: temperature and compositional effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 295-304.
- Wayne, D. M., Sinha, A. K., 1988. Physical and chemical response of zircon deformation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 98, 109-121.

- Weast, R. C., 1973. *Handbook of Chemistry and Physics* (54th edn.). Chemical Rubber Company Press, Cleveland, Ohio.
- Welin, E., Kähr, A.-M., 1980. The Rb-Sr and U-Pb ages of Proterozoic gneissic granitoids in central Värmland, western Sweden. *Sver. Geol. Unders. C 777*, 24-28.
- Wendt, I., 1984. A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. *Isot. Geosci.* 2, 1-12.
- Wendt, I., 1986. *Radiometrische Methoden in der Geochronologie*. Clausthaler Tektonische Hefte 23, E. Pilger Verlag, Clausthal Zellerfeld.
- Wetherill, G. W., 1956. Discordant uranium-lead ages I. *Transactions Am. Geophys. U.* 37, 320-326.
- Wetherill, G. W., 1963. Discordant uranium-lead ages II. *J. Geophysical Res.* 68, 2957-2965.
- Wickman, F. E., Blomqvist, N. G., Geijer, P., Parwel, A., Ubisch, H., Welin, E., 1963. Isotopic constitution of ore lead in Sweden. *Archiv för Mineralogi och Geologi* 3 (1), 193-257.
- Williams, I. S., 1992. Some observations on the use of zircon U-Pb geochronology in the study of granitic rocks. *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci.* 83, 447-458.
- Woodhead, J. A., Rossman, G. R., Silver, L. T., 1991. The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics. *Am. Mineral.* 76, 74-82.
- York, D., 1969. Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 320-324.
- Ziebold, T. O., 1967. Precision and sensitivity in electron microprobe analysis. *Anal. Chem.* 39, No. 8, 858-861.
- Zielinski, R. A., Lipman, P. W., Millard, Jr., H. T., 1977. Minor-element abundances in obsidian, perlite, and felsite in calc-alkalic rhyolites. *Amer. Mineral.* 62, 426-437.
- Zschornack, G., 1989. *Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Anhang A

**(Petrographische Charakterisierung der Referenzproben
und die Beschreibung ihrer Zirkone)**

Die petrographische Klassifizierung der Proben erfolgte auf der Basis ihrer quantitativen Mineralzusammensetzung nach dem Q-A-P-Diagramm von Streckeisen (1976). Der quantitative Mineralbestand wurde mit Hilfe eines Punktzählgerätes (*point-counter*) bestimmt. Es wurden jeweils ca. 1000 Punkte ausgezählt. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Proben in der Tab. A.1 zusammengefaßt.

Für die schwedischen und finnischen Proben werden jeweils die nationalen geographischen Netzkoordinaten, für die norwegischen Proben UTM-Koordinaten und für die ägyptische Probe H1712 Längen- und Breitengrad der Probenlokalität angegeben.

Tab. A1 Quantitativer Mineralbestand der untersuchten Proben [in Vol. %]

Probe	Plg	Kf	Qz	Bt	Hbl	Kpx	Erz	Son
S1	20.3	31.1	43.5	2.9	-	-	-	2.2
S2	18.4	30.9	34.7	6.0	8.9	-	+	1.0
S4	20.1	35.5	28.3	12.9	-	-	0.4	2.8
S6	32.0	30.7	15.1	7.4	11.1	1.9	1.0	0.8
S8	38.8	29.5	23.6	7.1	-	-	0.4	0.6
N7	34.5	23.6	35.8	3.5	-	-	1.3	1.3
N12	32.8	24.5	39.3	2.4	-	-	0.8	+
K169 [†]	0.1	8.1	-	1.0	-	-	-	0.7
H1712	30.9	19.0	35.3	4.7	-	-	1.3	8.8*
S20	12.6	52.2	31.7	3.2	-	-	-	0.3
SK680	18.6	42.9	32.4	2.9	+	-	1.7	1.5
SK685	19.1	44.0	32.4	3.4	-	-	-	1.1

Abkürzungen: Pl Plagioklas (teilweise sekundäre Albite) ± Serizit ± Zoisit ± Epidot, Kf Kalifeldspat ± Serizit, Qu Quarz, Bt Biotit ± Chlorit, Hbl Hornblende, Kpx Klinopyroxen, Son Sonstige Minerale wie Zirkon ± Apatit ± Titanit ± Fluorit ± Karbonat ± Hämatit ± Chlorit ± Leukoxen. Erz beinhaltet Magnetit ± Illmenit ± ?Pyrit, + in geringen Mengen nachgewiesen.

* enthält polarisationsmikroskopisch nicht differenzierbare Feldspäte

[†] Einsprenglinge in feinkörniger Grundmasse (92.0 Vol. %) (aus Schroeder 1996).

Probe S1

Diese Probe stammt aus einem Straßenaufschluß an der 62 in Munkfors, Zentralschweden, 300 m südlich der Abzweigung zum örtlichen Krankenhaus (Blatt Munkfors NV: 663720/137345).

Die Probe S1 ist ein biotit-folierter, feinkörniger Gneisgranit. Die Probe erscheint kaum alteriert, obwohl die Biotite deutliche Anzeichen einer Chloritisierung zeigen. Die Plagioklase sind häufig unverzwillingt und nur wenig serizitisiert. Auffällig sind größere Muskovitkristalle und Hämatitkörner. Obwohl der Granit deutliche Anzeichen einer metamorphen Überprägung zeigt, ergaben Rb/Sr-Gesamtgesteins- und U-Pb-Zirkondatierungen ein übereinstimmendes Alter von 1770 Ma bzw. 1777 Ma (Welin und Kähr 1980), so daß davon ausgegangen werden konnte, daß die Zirkone nicht komplett rekristallisiert sind.

Die metamorphe Überprägung wird jedoch deutlich von der Zirkonmorphologie widerspiegelt. Die Kristalle sind gedrunken prismatisch-pyramidal, wobei die Kanten z.T. stark gerundet sind. Vielfach können mikroskopisch im Durchlicht schmale Manteldomänen erkannt werden, die deutlich zonierte, magmatischen Zirkon umschließen. Diese Manteldomänen wurden nicht analysiert.

Probe S2

Dieser Hornblende-Biotit-Granit stammt aus einem Straßenaufschluß an der Straße 63 ca. 2 km östlich Filipstad, Südschweden (Blatt 11E Filipstad SV: 662305/140975). Die Probe besteht hauptsächlich aus 5-20 mm großen Kalifeldspatkristallen (z.T. Mikroklin) und leicht bläulichem Quarz. Die Kalifeldspäte werden gelegentlich von Plagioklas ummantelt. Die mafischen Bestandteile, Biotit und Amphibol sowie untergeordnet Titanit, Apatit und Erz sind z.T. zu Gruppen angeordnet, in denen sich auch die meisten Zirkone befinden. Der Granit ist im Vergleich zu den Proben S4, S8, N7, N12, H1712 relativ frisch; es sind nur unwesentliche Anzeichen einer Alteration, wie eine Serizitisierung der Plagioklase und eine Chloritisierung der Biotite vorhanden.

Die Zirkone sind größtenteils anhedral und zeigen mikroskopisch im Durchlicht keinen Zonarbau. Nur wenige Zirkone im Dünnschliff besitzen einen prismatisch-pyramidalen Habitus. Einige wenige Zirkone besitzen einen schmalen Mantel, der ein jüngeres U-Th-Pb-Modellalter geliefert hat (vgl. Kap. 3.7.2).

Probe S4

Diese Granitprobe stammt aus einem kleinen Aufschluß an einem Forstweg bei Garphyttan bei Karlskoga in Südschweden (Blatt 10E Karlskoga NO: 658071/144850). Der Aufschluß besteht aus wechselnden Lagen aus suprakrustalen Migmatiten und Amphiboliten, in die der Granit eingedrungen ist. In den Granit intrudierten wiederum mehrere dm dicke Pegmatitgänge.

Die Probe ist sehr stark alteriert und hydrothermal überprägt, was durch eine starke Saussuritisierung beider Feldspäte, rekristallisiertem Quarz und chloritisiertem Biotit deutlich wird. Vereinzelt größere Kalifeldspäte verleihen ihr ein porphyrisches Aussehen. Als Akzessorien kommen Epidot, Zoisit, Apatit, Titanit und Zirkon vor. Die Zirkone sind häufig in Biotit eingeschlossen.

Nahezu alle Zirkonkristalle zeichnen sich durch einen Kern-Mantel-Aufbau aus und sind gewöhnlich idiomorph mit leicht gerundeten Kanten. Das Länge/Breite-Verhältnis variiert zwischen 1.5 und 4 mit einem Median von 2.3. Die Kerne sind häufig bräunlich gefärbt und dadurch mikroskopisch im Durchlicht gut zu erkennen. Mikroskopisch ist innerhalb der Mantelsäume eine magmatischer Zonarbau erkennbar.

Probe S6

Diese Probe stammt aus einem kleinen Straßenaufschluß an der Schotterstraße zwischen der Straße 243 und der Landstraße zwischen den Orten Degerfors und Björneborg bei Karlskoga, Südschweden (Blatt 10E Karlskoga SV: 656570/141590).

Die Probe ist als Quarz-Monzonit anzusprechen und ist kaum alteriert. Sie besitzt ein ausgesprochenes Kumulatgefüge mit Plagioklas und Klinopyroxen als Kumulusphase. Der Klinopyroxen wurde in der spätmagmatischen Phase (*Subsolidus*) in einen grünen Amphibol umgewandelt und ist nur noch reliktsch erhalten. Als Interkumulusphase ist Kalifeldspat neben Quarz, Biotit und Erz die dominierende Phase. Als Akzessorien treten Apatit und Zirkon auf.

Die Zirkone sind vermutlich ebenfalls aus der Interkumulusschmelze entstanden. Ein hauptsächlich langgestreckter, xenomorpher und teilweise gerundeter Habitus weist auf ein schnelles Wachstum aus einer Zr-übersättigten Restschmelze hin (vgl. Abb. 7 bei Elburg 1996). Einige Kristalle besitzen große Einschlüsse von Apatit. Im normalen Durchlicht sind weder Kerne noch ein Zonarbau erkennbar.

Probe S8

Diese als Väjö-Granit bezeichnete Probe wurde von einem Rundhöcker abgeschlagen, der ca. 1 km südöstlich Sjögelstad zwischen Linköping und Mjölby, Småland, Südschweden von einer Straße angeschnitten ist (Blatt 8F Linköping SV: 647058/147499).

Diese Probe ist ein stark alterierter Biotit-Granit mit bläulichen Quarzen. Die Plagioklase sind stark serizitisiert. Die Kalifeldspäte (z.T. Mikroklin) hingegen sind nicht so stark von der Serizitisation betroffen, wie die Kalifeldspäte der Probe S4. Neben reichlich Zirkon kommen noch Fluorit, Titanit und Apatit als Akzessorien und untergeordnet Erz vor.

Viele Zirkone zeigen mikroskopisch im normalen Durchlicht einen ausgesprochenen feinen Zonarbau (vgl. Abb. 4.3A). Sie sind ideomorph mit primatischem Habitus und leicht gerundeten Kanten. Die Oberflächen der Zirkone wirken z.T. stark angelöst. Im Gegensatz zu den Zirkonen aus der Probe von Jarl und Johansson (1988) wurden in der vorliegenden Population keine ererbten Kerne beobachtet.

Probe A764

Von dieser Probe wurden Zirkone freundlicherweise von Herrn V. Suominen zur Verfügung gestellt. Die Probenbezeichnung wurde von Suominen (1991) übernommen.

Die Zirkone stammen von einem Rapakivi-Granit von Getabergen, Geta auf den Åland-Inseln, Finnland (Blatt 1021 05: 6697.65-1436.55). Die Probe besteht nach Suominen (1991) hauptsächlich aus Quarz, Kalifeldspat und untergeordnet Plagioklas. Magnetit, Biotit, Hornblende und Zirkon sind weitere Minerale, die als Akzessorien vorkommen.

Die Zirkone sind prismatisch und die Pyramidenflächen sind in vielen Kristallen sehr gut entwickelt. Wachstumszonierungen sind vielfach mikroskopisch deutlich erkennbar. Die Kristalle sind in der Regel farblos und transparent mit z.T. vielen Einschlüssen. Das Längen-Breiten-Verhältnis variiert zwischen 2 und 7 (Suominen 1991).

Probe N7

Diese Probe stammt aus der Dachregion des Grimstad-Granitplutons nahe der Abzweigung der R404 von der E18 in Grimstad, Südnorwegen (Blatt Arendal 1611 I: 412 854). Im Aufschluß ist der Granit im Kontakt zu Amphibolen und Gneisen aufgeschlossen.

Die Probe ist als Biotit-Granit anzusprechen, fällt aber im QAP-Diagramm nach Streckeisen (1976) an die Grenze zum Granodioritfeld. Sie ist stark alteriert, was durch serizitisierte und sauritisierete Plagioklase, sekundäre Albite (Schachbrett-Albit), chloritisierte Biotite und durch reichlich Karbonat deutlich wird. Als Akzessorien kommen neben Zirkon noch Titanit, Apatit und Fluorit vor.

Die im Dünnschliff auftretenden Zirkone sind z.T. stark kantengerundet und werden häufig von Biotit umwachsen. Einige Kristalle besitzen einen groben Zonarbau.

Probe N12

Probe N12 stammt von einem Straßenaufschluß an der R38 zwischen Dalen und Åmot, südlich der Farm Bringsvær, Südnorwegen (Blatt Dalen 1513 IV: 414 953).

Diese Probe ist der Probe N7 extrem ähnlich (vgl. Tab. A1) und ebenfalls stark alteriert. Nur Karbonat und Fluorit wurden im Dünnschliff nicht beobachtet.

Die Zirkone besitzen in der Regel einen magmatischen Zonarbau, der durch eine extreme Hydratation einzelner Zonen und einer damit verbundenen Erniedrigung des Reflexionsvermögens auch im Auflicht erkennbar ist (vgl. Medenbach 1976).

Probe K169

Diese Probe stammt von K. Schroeder (1996) und ist ein feinkörniger Rhyolith aus einem Straßenaufschluß an der Straße zwischen Älgult und Lenhovda, Småland, Südschweden (Blatt 5E Växjö NO: 6319700/148300).

Makroskopisch sind hauptsächlich Kalifeldspat-Einsprenglinge erkennbar. Neben den Kalifeldspat-Einsprenglingen kommen noch wenig Plagioklas- und Biotit-Einsprenglinge vor. Die Kalifeldspäte sind z.T. stark serizitisiert und die Biotite stark chloritisiert. Schachbrett-Albite und Karbonat weisen ebenfalls auf eine starke hydrothermale Überprägung hin.

Die wenigen unzerbrochenen Zirkone sind gedrunken prismatisch mit leicht gerundeten Pyramidenflächen. Ein magmatischer Zonarbau ist nur bei wenigen Kristallen erkennbar. Die Kristalle sind in der Regel stark mit Rissen durchsetzt.

Probe H1712

Diese Probe stammt von G. Ries (1998) und ist ein fein- bis mittelkörniger Granit vom Gebel Hamradom in der südlichen Eastern Desert, Ägypten ($27^{\circ}45' \text{ N} / 35^{\circ}94' \text{ O}$).

Die Probe hat ein granulares Rekristallisationsgefüge und besteht hauptsächlich aus Plagioklas, teilweise rekristallisiertem Quarz, Kalifeldspat und untergeordnet Biotit sowie vereinzelt Erzkörnern. Sie ist extrem stark alteriert, was durch eine starke Serzitisierung und Saussuritisierung der Plagioklase und Chloritisierung der Biotite deutlich wird. Auffällig sind große Muskovitkristalle, die vermutlich sekundären Ursprungs sind.

Die Zirkone sind typisch prismatisch-pyramidal, bräunlich gefärbt und mit mikroskopisch erkennbarem magmatischen Zonarbau. Sie zeigen vielfach randlich deutliche Korrosionserscheinungen (vgl. Abb. 4.1). Eine detaillierte Beschreibung der Zirkonmorphologie findet sich in Ries (1998).

Anhang B

(Fehlerrechnungen)

Mathematische Herleitung der Fehlerkorrelation zwischen PbO und UO_2^ , des Fehlers von UO_2^* sowie des Fehlers des scheinbaren Alters*

UO_2^* und PbO sind nicht unabhängig voneinander, da gilt: $U^* = f(Pb, Th, U)$, wobei U^* , U , Th , und Pb hier der Einfachheit halber jeweils die Oxidform repräsentiert (vgl. Gl. 2.5). Die Kovarianzmatrix, Σ , von U^* and Pb einer einzelnen Analyse ist definiert durch:

$$\Sigma = AS_xA^T \quad (B1)$$

mit

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial U^*}{\partial Pb} & \frac{\partial U^*}{\partial Th} & \frac{\partial U^*}{\partial U} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

als 2 x 3 Matrix, die die partiellen Ableitungen von $f(Pb, Th, U)$ enthält und S_x als 'semi-empirische' Kovarianzmatrix von Pb , U und Th . Unter Anwendung von Regeln der Matrixalgebra erhält man aus Gl. B1 die 2 x 2 Kovarianzmatrix mit $\Sigma_{12} = \text{cov}(Pb, U^*)$:

$$\text{cov}(Pb, U^*) = \left(\frac{\partial U^*}{\partial Pb} \sigma_{Pb}^2 \right) + \text{cov}(Pb, Th) \frac{\partial U^*}{\partial Th} + \text{cov}(Pb, U) \frac{\partial U^*}{\partial U} \quad (B2)$$

und der Varianz von U^* ($=\Sigma_{11}$):

$$\begin{aligned} \sigma_{U^*}^2 &= \left(\frac{\partial U^*}{\partial Pb} \sigma_{Pb} \right)^2 + \left(\frac{\partial U^*}{\partial Th} \sigma_{Th} \right)^2 + \left(\frac{\partial U^*}{\partial U} \sigma_U \right)^2 \\ &+ 2 \text{cov}(Pb, Th) \frac{\partial U^*}{\partial Pb} \frac{\partial U^*}{\partial Th} + 2 \text{cov}(Pb, U) \frac{\partial U^*}{\partial Pb} \frac{\partial U^*}{\partial U} + 2 \text{cov}(Th, U) \frac{\partial U^*}{\partial Th} \frac{\partial U^*}{\partial U} \end{aligned} \quad (B3)$$

Die Kovarianzen $\text{cov}(Pb, U)$ usw. wurden aus den empirischen Korrelationskoeffizienten zwischen Pb und U usw. aus mehrfachen Messungen auf einem Meßpunkt nach Gl. 3.14 berechnet (vgl. Kap. 3.6.5)

Die Varianz des scheinbaren Alters, hier einfach t , eines Meßpunktes ergibt sich direkt durch die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gl. 2.4 unter Berücksichtigung der Kovarianzen zwischen U , Th , und Pb aus:

$$\begin{aligned} \sigma_t^2 &= \left(\frac{\partial t}{\partial Pb} \sigma_{Pb} \right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial Th} \sigma_{Th} \right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial U} \sigma_U \right)^2 \\ &+ 2 \text{cov}(Pb, Th) \frac{\partial t}{\partial Pb} \frac{\partial t}{\partial Th} + 2 \text{cov}(Pb, U) \frac{\partial t}{\partial Pb} \frac{\partial t}{\partial U} + 2 \text{cov}(Th, U) \frac{\partial t}{\partial Th} \frac{\partial t}{\partial U} \end{aligned} \quad (B4)$$

Der Korrelationskoeffizient, r_{PbU^*} , für einen Meßpunkt ergibt sich per Definition aus der Kovarianz zwischen Pb und U^* (Gl. B2) und deren Standardfehler, σ_{Pb} bzw. σ_{U^*} , aus folgender Gleichung:

$$r_{PbU^*} = \frac{\text{cov}(Pb, U^*)}{\sigma_{Pb} \sigma_{U^*}} \quad (B5)$$

r_{PbU^*} wurde für die Wichtung einzelner Meßpunkte beim York I-Modell benötigt (York 1969).

Die partiellen Ableitungen in Gl. B2 bis Gl. B4 ergeben sich durch Differentiation von Gl. 2.5 nach Pb , U und Th :

$$\frac{\partial U^*}{\partial Th} = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial A}{\partial Th} \right) - \frac{A}{B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial Th} \right)$$

$$\frac{\partial U^*}{\partial Pb} = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial A}{\partial Pb} \right) - \frac{A}{B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial Pb} \right)$$

$$\frac{\partial U^*}{\partial U} = 1 + \frac{1}{B} \left(\frac{\partial A}{\partial U} \right) - \frac{A}{B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial U} \right)$$

mit

$$A = 139ThW_U \left[\exp(\lambda_{232}t) - 1 \right]$$

$$B = W_{Th} \left[\exp(\lambda_{235}t) + 138 \exp(\lambda_{238}t) - 139 \right]$$

$$\frac{\partial A}{\partial U} = 139ThW_U \lambda_{232} \frac{\partial t}{\partial U} \exp(\lambda_{232}t)$$

$$\frac{\partial B}{\partial U} = W_{Th} \frac{\partial t}{\partial U} \left[\lambda_{235} \exp(\lambda_{235}t) + 138 \lambda_{238} \exp(\lambda_{238}t) \right]$$

$$\frac{\partial B}{\partial Th} = W_{Th} \frac{\partial t}{\partial Th} \left[\lambda_{235} \exp(\lambda_{235}t) + 138 \lambda_{238} \exp(\lambda_{238}t) \right]$$

$$\frac{\partial A}{\partial Th} = 139W_U \left[\exp(\lambda_{232}t) \left(1 + \lambda_{232}Th \frac{\partial t}{\partial Th} \right) - 1 \right]$$

$$\frac{\partial B}{\partial Pb} = W_{Th} \frac{\partial t}{\partial Pb} \left[\lambda_{235} \exp(\lambda_{235}t) + 138 \lambda_{238} \exp(\lambda_{238}t) \right]$$

$$\frac{\partial A}{\partial Pb} = 139ThW_U \lambda_{232} \frac{\partial t}{\partial Pb} \exp(\lambda_{232}t)$$

Die partiellen Differentiale $\partial t / \partial Pb$ etc. ergeben sich aus

$$\frac{\partial t}{\partial Pb} = - \frac{\partial X}{\partial Pb} / \frac{\partial X}{\partial t} \text{ etc.,}$$

mit X als Gl. 2.4 in impliziter Form und den partiellen Differentialen

$$\frac{\partial X}{\partial U} = \frac{W_{Pb}}{W_U} \left[\frac{\exp(\lambda_{235}t) + 138 \exp(\lambda_{238}t)}{139} - 1 \right]$$

$$\frac{\partial X}{\partial Th} = \frac{W_{Pb}}{W_{Th}} \left[\exp(\lambda_{232}t) - 1 \right]$$

$$\frac{\partial X}{\partial Pb} = -1$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = W_{Pb} \left\{ \frac{Th}{W_{Th}} \lambda_{232} \exp(\lambda_{232}t) + \frac{U}{139W_U} \left[\lambda_{235} \exp(\lambda_{235}t) + 138 \lambda_{238} \exp(\lambda_{238}t) \right] \right\}$$

Anhang C

(EMS-Analysedaten)

Tab. C1 EMS-Analysedaten [in Gew. %] für Zirkone aus den Referenzproben

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Probe S1															
Z1-1	64.76	30.55	1.56	0.47	0.03	0.054	nd	-	-	-	-	0.0338	0.1278	0.0499	97.64
Z1-2	64.49	30.37	1.72	0.47	0.04	0.009	nd	-	-	-	-	0.0753	0.2456	0.0619	97.48
Z1-3	64.63	31.01	1.73	0.12	0.01	0.011	nd	-	-	-	-	0.0216	0.0795	nd	97.61
Z1-4	65.50	31.41	1.86	0.31	0.08	0.036	nd	-	-	-	-	0.0817	0.2743	0.0442	99.60
Z1-5	66.74	31.02	1.65	0.25	0.07	0.039	nd	-	-	-	-	0.0572	0.1580	0.0387	100.02
Z1-6	65.80	31.23	1.75	0.21	0.09	0.041	0.01	-	-	-	-	0.0385	0.1157	0.0269	99.31
Z1-7	65.93	30.98	1.42	0.29	0.08	0.009	nd	-	-	-	-	0.0261	0.1036	0.0209	98.86
Z1-8	66.70	31.34	1.25	0.22	0.07	0.008	nd	-	-	-	-	0.0233	0.0817	0.0233	99.72
Z1-9	66.57	31.13	1.05	0.18	0.05	0.006	nd	-	-	-	-	0.0133	0.0490	0.0121	99.06
Z1-10	65.73	32.37	1.77	0.73	0.10	0.007	nd	-	-	-	-	0.0241	0.1088	0.0072	100.85
Z1-11	66.63	31.40	1.01	0.16	0.13	0.010	nd	-	-	-	-	0.0174	0.0694	nd	99.43
Z1-12	64.56	30.54	1.19	0.28	0.07	0.053	nd	-	-	-	-	0.0691	0.2386	0.0309	97.03
Z1-13	64.15	30.62	2.14	0.56	0.11	0.089	0.04	-	-	-	-	0.0384	0.1008	0.0463	97.89
Z2-1	64.92	29.92	1.24	0.22	0.21	0.181	nd	-	-	-	-	0.0447	0.1575	0.0072	96.90
Z2-2	59.11	28.07	0.72	3.65	0.35	0.765	0.39	-	-	-	-	0.0155	0.0889	0.0177	93.18
Z2-3	63.66	29.71	0.83	0.70	0.27	0.369	0.05	-	-	-	-	0.0482	0.1653	0.0419	95.84
Z2-4	65.26	30.14	0.79	0.19	0.12	0.023	nd	-	-	-	-	0.0200	0.0718	0.0169	96.63
Z2-5	65.89	31.03	1.21	0.19	0.06	0.012	nd	-	-	-	-	0.0456	0.1428	0.0154	98.60
Z2-6	65.75	30.93	1.07	0.20	0.07	0.014	nd	-	-	-	-	0.0343	0.1224	0.0104	98.20
Z2-7	65.72	31.02	1.12	0.21	0.15	0.015	nd	-	-	-	-	0.0568	0.1756	0.0440	98.51
Z2-8	65.04	31.10	2.21	0.29	0.13	0.045	0.01	-	-	-	-	0.0259	0.1050	nd	98.96
Z2-9	65.28	31.23	1.92	0.21	0.12	0.054	0.01	-	-	-	-	0.0402	0.1255	nd	98.99
Probe S2															
Z1-1	65.56	31.52	0.48	0.39	0.20	0.031	0.01	-	-	-	-	0.0289	0.0874	0.0347	98.34
Z1-2	65.00	30.96	0.52	0.21	0.14	0.017	nd	-	-	-	-	0.0076	0.0238	0.0143	96.89
Z2-1	64.45	31.69	0.79	0.26	0.17	0.003	nd	-	-	-	-	0.0201	0.0649	0.0258	97.47
Z2-2	65.30	31.42	0.75	0.13	0.18	0.005	nd	-	-	-	-	0.0138	0.0470	0.0114	97.86
Z3-1	65.23	31.62	0.80	0.12	0.18	0.017	nd	-	-	-	-	0.0294	0.1037	0.0210	98.12
Z3-2	63.98	31.77	0.89	0.02	0.18	0.009	nd	-	-	-	-	0.0229	0.0798	0.0061	96.96
Z4-1	64.82	31.09	0.62	0.27	0.17	0.047	nd	-	-	-	-	0.0166	0.0476	0.0208	97.10
Z4-2M	64.05	31.20	0.74	0.14	0.20	0.043	nd	-	-	-	-	0.0112	0.0533	0.0230	96.46
Z5-1M	66.23	31.25	0.77	0.14	0.16	0.022	nd	-	-	-	-	0.0144	0.0642	0.0147	98.67
Z5-2	66.50	30.73	0.57	0.04	0.10	0.019	nd	-	-	-	-	0.0248	0.0905	0.0157	98.09
Z5-3	65.92	30.53	0.57	0.09	0.09	0.036	nd	-	-	-	-	0.0245	0.0891	0.0193	97.37
Z6-1	66.55	31.65	0.85	0.13	0.12	0.014	nd	-	-	-	-	0.0205	0.0744	0.0115	99.42
Z7-1	66.91	31.48	0.61	0.22	0.12	0.008	nd	-	-	-	-	0.0126	0.0464	0.0067	99.41
Z8-1M	66.75	31.25	1.30	0.02	0.05	0.036	nd	-	-	-	-	0.0316	0.1309	0.0055	99.57
Z8-2M	66.45	31.18	1.46	0.05	0.04	0.094	0.01	-	-	-	-	0.0483	0.2166	nd	99.55
Z8-3	65.78	31.64	1.41	0.06	0.10	0.150	0.19	-	-	-	-	0.0708	0.2424	0.0055	99.65
Z8-4M	65.80	31.54	1.31	0.06	0.11	0.151	0.18	-	-	-	-	0.0659	0.2707	0.0073	99.49
Z9-1	66.39	31.54	1.29	0.07	0.03	0.053	nd	-	-	-	-	0.0445	0.1505	nd	99.57
Z9-2M	66.46	31.46	0.51	0.29	0.11	0.052	nd	-	-	-	-	0.0146	0.0630	0.0167	98.98
Z9-3	65.81	31.84	1.38	0.05	0.13	0.100	nd	-	-	-	-	0.0471	0.1609	0.0043	99.52
Z10-1	65.77	31.70	1.84	0.03	0.05	0.016	nd	-	-	-	-	0.0357	0.1251	nd	99.57
Z10-2M	65.95	31.05	1.35	0.08	0.06	0.129	0.01	-	-	-	-	0.0306	0.1293	0.0260	98.81
Z12-1M	65.53	29.87	1.07	0.06	0.06	0.053	nd	-	-	-	-	0.0119	0.0547	0.0147	96.72
Probe S4															
Z1-1	65.97	30.92	-	0.15	0.12	0.020	nd	-	-	-	-	0.0658	0.2110	nd	97.46
Z1-2	64.01	30.32	-	0.18	0.18	0.020	nd	-	-	-	-	0.0626	0.2017	0.0156	94.99
Z2-1	57.80	28.75	-	0.46	0.30	3.370	0.10	-	-	-	-	0.0091	0.3034	0.1787	91.27
Z2-2K	65.24	30.78	-	0.02	0.06	0.010	nd	-	-	-	-	0.0435	0.0787	nd	96.23
Z2-3	62.38	29.58	-	0.77	0.39	3.700	0.24	-	-	-	-	0.0224	0.4627	0.1654	97.71
Z2-4	62.98	30.00	-	0.31	0.25	0.230	nd	-	-	-	-	0.0544	0.1517	0.0062	93.98

Tab. C1 (Fortsetzung)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z2-5	65.65	31.39	-	0.31	0.26	0.080	nd	-	-	-	-	0.0240	0.0677	0.0774	97.86
Z2-6	64.66	30.56	-	0.08	0.15	0.120	nd	-	-	-	-	0.0367	0.1310	nd	95.74
Z3-1	61.45	31.43	-	0.22	0.18	0.130	0.05	-	-	-	-	0.0321	0.0920	0.0158	93.60
Z5-1	63.19	30.73	-	0.14	0.20	nd	nd	-	-	-	-	0.0537	0.1628	0.0060	94.48
Z9-1	65.00	31.33	-	0.20	0.28	nd	nd	-	-	-	-	0.0550	0.1901	0.0063	97.06
Z21-1	64.35	31.15	-	0.08	0.20	0.010	nd	-	-	-	-	0.0280	0.0887	0.0072	95.91
Z23-1	65.18	30.85	-	0.11	0.15	0.740	nd	-	-	-	-	0.0536	0.2118	0.0232	97.32
Z26-1	65.57	30.95	-	0.12	0.18	nd	nd	-	-	-	-	0.0618	0.1997	0.0013	97.08
Z26-2K	64.21	30.99	-	0.34	0.18	0.020	nd	-	-	-	-	0.0202	0.0455	0.0341	95.84
Z26-3	64.43	30.84	-	0.27	0.23	0.020	nd	-	-	-	-	0.0221	0.0575	0.0534	95.92
Z26-4	65.61	30.55	-	0.14	0.18	0.070	0.01	-	-	-	-	0.0446	0.1477	0.0135	96.77
Z26-5	63.29	30.09	-	0.17	0.23	0.040	nd	-	-	-	-	0.0582	0.1894	0.0144	94.08
Z26-6	65.00	30.81	-	0.12	0.16	0.040	nd	-	-	-	-	0.0660	0.2167	0.0161	96.43
Z27-1	61.90	29.48	-	0.59	0.31	2.730	0.05	-	-	-	-	0.0379	0.2149	0.0923	95.41
Z32-1	64.47	30.90	-	0.28	0.12	0.030	nd	-	-	-	-	0.0406	0.1030	0.0525	96.00
Probe S6															
Z2-1	65.92	31.54	1.41	0.12	0.08	0.015	nd	-	-	-	0.04	0.0421	0.1418	0.0704	99.38
Z2-2	66.85	31.42	0.85	0.15	0.09	0.011	nd	-	-	-	0.04	0.0073	0.0282	0.0218	99.47
Z2-3	66.92	32.45	1.49	0.03	0.06	0.008	nd	-	-	-	0.01	0.0124	0.0483	nd	101.03
Z2-4	66.15	32.09	1.48	0.07	0.08	0.015	nd	-	-	-	0.04	0.0473	0.1507	0.0585	100.18
Z7-1	66.93	31.37	1.25	0.10	0.10	0.017	nd	-	-	-	0.03	0.0288	0.0901	0.0463	99.96
Probe S8															
Z1-1	65.22	31.29	0.66	0.20	0.13	0.011	nd	-	-	-	-	0.0186	0.0580	0.0200	97.61
Z1-2	64.16	31.18	0.30	0.59	0.24	0.015	nd	-	-	-	-	0.0204	0.0641	0.0376	96.61
Z1-3	63.69	31.28	0.31	0.57	0.23	0.012	nd	-	-	-	-	0.0186	0.0610	0.0353	96.21
Z1-4	64.12	31.07	0.68	0.18	0.13	0.029	nd	-	-	-	-	0.0154	0.0496	0.0186	96.29
Z1-5	62.91	30.94	0.33	0.47	0.26	0.055	0.03	-	-	-	-	0.0273	0.0937	0.0379	95.15
Z3-1	63.03	29.95	0.94	0.19	0.12	0.615	0.19	-	-	-	-	0.0140	0.1446	0.0442	95.24
Z3-2	64.76	31.01	0.90	0.26	0.13	0.419	0.02	-	-	-	-	0.0261	0.1800	0.0583	97.76
Z3-3	65.92	31.65	1.20	0.11	0.08	0.019	nd	-	-	-	-	0.0217	0.0785	0.0225	99.10
Z3-4	65.70	31.26	1.16	0.08	0.08	0.005	nd	-	-	-	-	0.0285	0.0938	0.0229	98.43
Z3-5	66.22	31.10	0.28	0.50	0.14	0.017	nd	-	-	-	-	0.0213	0.0720	0.0330	98.38
Z3-6	63.13	30.50	1.11	0.53	0.13	0.242	0.16	-	-	-	-	0.0207	0.1223	0.0404	95.99
Z6-1	64.95	31.29	1.17	0.14	0.20	0.012	0.07	-	-	-	-	0.0235	0.0773	0.0254	97.96
Z6-2	65.41	31.47	1.17	0.19	0.21	0.090	nd	-	-	-	-	0.0390	0.1161	0.0236	98.72
Z6-3	65.33	31.06	0.16	0.75	0.26	0.008	nd	-	-	-	-	0.0198	0.0501	0.0491	97.69
Z6-4	65.57	31.26	1.24	0.05	0.16	0.015	nd	-	-	-	-	0.0128	0.0425	nd	98.35
Z6-5	65.42	30.70	1.78	0.02	0.15	0.206	0.01	-	-	-	-	0.0253	0.1096	nd	98.42
Z6-6	64.84	31.15	1.34	0.04	0.17	0.054	nd	-	-	-	-	0.0152	0.0462	nd	97.66
Z6-7	65.27	31.19	1.15	0.19	0.18	0.029	nd	-	-	-	-	0.0367	0.1191	0.0261	98.19
Z7-1	63.62	30.96	0.95	0.22	0.23	0.155	nd	-	-	-	-	0.0282	0.1038	0.0340	96.30
Z7-2	62.12	30.60	1.15	0.19	0.23	0.645	0.05	-	-	-	-	0.0169	0.1530	0.0418	95.20
Z8-1	65.04	31.08	0.87	0.38	0.11	0.071	nd	-	-	-	-	0.0354	0.1094	0.0501	97.75
Z8-2	66.23	31.15	0.34	0.68	0.10	0.012	nd	-	-	-	-	0.0260	0.0815	0.0454	98.66
Z9-1	64.04	30.26	0.53	0.36	0.18	0.715	0.02	-	-	-	-	0.0354	0.1722	0.1106	96.42
Z9-2	64.15	30.47	0.96	0.23	0.11	1.180	0.05	-	-	-	-	0.0617	0.3181	0.1007	97.63
Z9-3	65.89	31.00	1.18	0.14	0.07	0.165	nd	-	-	-	-	0.0473	0.1681	0.0495	98.71
Z9-4	66.42	31.30	0.68	0.19	0.13	0.018	nd	-	-	-	-	0.0261	0.0649	0.0404	98.87
Z9-5	66.74	31.16	0.56	0.27	0.14	0.020	nd	-	-	-	-	0.0260	0.0760	0.0446	99.04
Z9-6	65.92	31.24	0.56	0.33	0.14	0.010	nd	-	-	-	-	0.0225	0.0619	0.0390	98.32
Z9-7	66.10	31.42	0.61	0.23	0.15	0.018	nd	-	-	-	-	0.0316	0.0849	0.0551	98.70
Z9-8	66.42	30.93	0.78	0.19	0.10	0.012	nd	-	-	-	-	0.0226	0.0776	0.0280	98.56
Z9-9	65.70	31.03	0.94	0.29	0.16	0.432	nd	-	-	-	-	0.0501	0.1753	0.0766	98.85
Z9-10	65.68	30.58	1.12	0.17	0.13	0.253	0.01	-	-	-	-	0.0389	0.1417	0.0458	98.17

Tab. C1 (Fortsetzung)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z9-11	64.28	30.35	1.10	0.13	0.10	0.725	0.02	-	-	-	-	0.0357	0.1797	0.0566	96.98
Z9-12	66.81	31.16	0.88	0.07	0.07	0.036	nd	-	-	-	-	0.0186	0.0527	0.0200	99.12
Probe K169															
Z6-1	65.61	31.52	0.42	0.30	0.27	0.021	nd	-	-	-	-	0.0149	0.0474	0.0323	98.24
Z6-2	65.08	30.98	0.39	0.18	0.23	0.019	nd	-	-	-	-	0.0106	0.0397	0.0358	96.97
Z7-1	64.94	31.22	0.37	0.33	0.23	0.005	nd	-	-	-	-	0.0112	0.0295	0.0273	97.16
Z8-1	66.36	31.40	0.77	0.07	0.20	0.023	nd	-	-	-	-	0.0123	0.0448	0.0074	98.89
Z8-2	65.99	31.34	0.76	0.12	0.20	0.019	nd	-	-	-	-	0.0209	0.0572	0.0419	98.55
Z8-3	64.84	30.57	0.71	0.16	0.81	0.68	nd	-	-	-	-	0.0176	0.0709	0.0314	97.89
Z8-4	65.88	31.52	0.77	0.10	0.18	0.068	nd	-	-	-	-	0.0248	0.0705	0.0389	98.65
Z10-1	66.21	31.31	0.72	0.17	0.23	0.014	nd	-	-	-	-	0.0225	0.0656	0.0311	98.77
Z10-2	64.84	30.43	0.48	0.29	0.25	0.48	nd	-	-	-	-	0.0446	0.2189	0.0492	97.08
Z10-3	66.22	31.34	0.67	0.26	0.28	0.015	nd	-	-	-	-	0.0340	0.1179	0.0599	99.00
Z10-4	65.58	31.38	0.70	0.34	0.28	0.014	nd	-	-	-	-	0.0524	0.1625	0.0938	98.60
Z10-5	65.16	31.35	0.41	0.32	0.33	0.042	nd	-	-	-	-	0.0400	0.1105	0.0854	97.85
Z10-6	65.10	31.19	0.68	0.47	0.22	0.020	nd	-	-	-	-	0.0352	0.0979	0.0625	97.88
Z10-7	65.72	31.28	0.76	0.21	0.20	0.014	nd	-	-	-	-	0.0271	0.0820	0.0486	98.34
Z10-8	65.34	30.94	0.58	0.31	0.20	0.25	0.01	-	-	-	-	0.0299	0.0979	0.0625	97.82
Z10-9	65.36	31.29	0.72	0.39	0.27	0.038	nd	-	-	-	-	0.0432	0.1008	0.0579	98.27
Z10-10	65.40	31.69	0.73	0.27	0.23	0.033	nd	-	-	-	-	0.0221	0.0699	0.0382	98.48
Probe A764															
Z5-1	66.70	31.09	0.92	0.29	0.07	0.006	nd	-	-	nd	0.11	0.0241	0.0819	0.0448	99.34
Z5-2	65.60	30.48	0.86	0.29	0.07	0.008	nd	-	-	nd	0.10	0.0128	0.0663	0.0438	97.53
Z5-3	65.87	30.56	0.89	0.29	0.07	0.009	nd	-	-	nd	0.10	0.0206	0.0679	0.0447	97.92
Z5-4	66.49	30.88	0.84	0.41	0.08	0.040	0.01	-	-	nd	0.13	0.0292	0.0971	0.0449	99.05
Z5-5	66.67	31.29	0.73	0.28	0.08	0.007	nd	-	-	0.02	0.10	0.0263	0.0761	0.0329	99.31
Z5-6	66.27	31.26	0.69	0.27	0.07	0.011	nd	-	-	0.03	0.09	0.0187	0.0649	0.0271	98.80
Z5-7	65.75	31.20	0.85	0.34	0.08	0.009	nd	-	-	0.03	0.13	0.0317	0.1070	0.0513	98.58
Z5-8	65.74	30.80	0.83	0.32	0.07	0.011	nd	-	-	nd	0.11	0.0253	0.0827	0.0453	98.03
Z5-9	65.89	31.28	0.80	0.32	0.07	0.006	nd	-	-	0.06	0.11	0.0274	0.0917	0.0437	98.70
Z5-10	64.57	31.53	0.85	0.31	0.07	0.011	nd	-	-	nd	0.10	0.0310	0.0775	0.0556	97.61
Z5-11	65.62	31.62	0.82	0.32	0.08	0.009	nd	-	-	nd	0.11	0.0353	0.0898	0.0510	98.76
Z5-12	65.57	31.25	0.80	0.32	0.07	0.008	nd	-	-	0.02	0.11	0.0300	0.0961	0.0498	98.32
Z5-13	64.09	31.19	0.84	0.27	0.07	0.023	nd	-	-	nd	0.10	0.0236	0.0709	0.0359	96.71
Z5-14	65.06	30.71	0.59	0.23	0.08	0.012	nd	-	-	nd	0.07	0.0094	0.0278	0.0182	96.81
Z5-15	65.19	30.35	0.63	0.22	0.07	0.025	0.03	-	-	nd	0.07	0.0102	0.0289	0.0113	96.64
Z5-16	65.00	30.98	0.76	0.30	0.08	0.006	nd	-	-	-	-	0.0312	0.0944	0.0521	97.30
Z5-17	65.40	31.25	0.78	0.30	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0271	0.0960	0.0402	97.96
Z5-18	65.40	30.93	0.78	0.29	0.07	0.007	nd	-	-	-	-	0.0230	0.1059	0.0376	97.64
Z5-19	65.60	30.81	0.82	0.32	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0303	0.1044	0.0423	97.80
Z5-20	65.27	31.18	0.88	0.31	0.08	nd	nd	-	-	-	-	0.0373	0.1240	0.0515	97.93
Z5-21	65.85	31.42	0.91	0.31	0.07	0.004	nd	-	-	-	-	0.0372	0.1195	0.0519	98.77
Z5-22	65.61	31.40	0.91	0.33	0.08	nd	nd	-	-	-	-	0.0400	0.1312	0.0510	98.55
Z5-23	66.09	31.19	0.92	0.38	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0435	0.1484	0.0678	98.91
Z5-24	66.31	31.60	0.83	0.36	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0468	0.1555	0.0740	99.45
Z5-25	66.40	31.65	0.70	0.31	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0328	0.0918	0.0355	99.29
Z5-26	65.74	31.00	0.93	0.30	0.07	nd	nd	-	-	-	-	0.0294	0.1163	0.0674	98.25
Probe N7															
Z1-1	64.70	30.66	0.86	0.26	0.16	0.31	0.01	-	-	-	-	0.0175	0.2030	0.1534	97.33
Z4-1	62.77	31.26	0.76	0.58	0.25	0.36	0.22	-	-	-	-	0.0164	0.2098	0.1631	96.59
Z4-2	64.00	31.26	1.11	0.13	0.21	0.043	nd	-	-	-	-	0.0216	0.1263	0.0735	96.97
Z4-3	64.21	31.76	1.00	0.04	0.16	0.007	nd	-	-	-	-	0.0120	0.0564	0.0224	97.27
Z4-4	65.73	31.20	1.10	0.37	0.19	0.28	0.11	-	-	-	-	0.0117	0.1439	0.0730	99.20
Z5-1	66.60	31.77	1.06	0.23	0.19	0.20	0.09	-	-	-	-	0.0198	0.1509	0.0601	100.37

Tab. C1 (Fortsetzung)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z5-2	63.70	30.29	0.94	0.46	0.06	0.34	0.29	-	-	-	-	0.0189	0.1439	0.0969	96.34
Z5-3	67.29	31.14	0.93	0.13	0.18	0.090	0.03	-	-	-	-	0.0216	0.1258	0.0724	100.01
Z5-4	65.53	29.93	0.88	0.15	0.18	0.23	0.03	-	-	-	-	0.0243	0.1584	0.1147	97.23
Z5-5	63.07	31.73	1.10	0.39	0.24	0.32	0.27	-	-	-	-	0.0117	0.1266	0.0540	97.31
Z5-6	62.43	31.27	1.36	0.31	0.20	0.75	0.34	-	-	-	-	0.0130	0.3029	0.0956	97.07
Z8-1	65.25	30.94	0.78	0.07	0.18	0.008	nd	-	-	-	-	0.0156	0.0880	0.0744	97.41
Z8-2	63.71	30.25	0.77	0.21	0.18	0.22	0.09	-	-	-	-	0.0174	0.1518	0.1476	95.74
Z8-3	64.55	30.91	0.88	0.07	0.18	0.21	0.05	-	-	-	-	0.0161	0.1132	0.1225	97.10
Z8-4	66.47	30.98	0.83	0.08	0.21	0.025	nd	-	-	-	-	0.0235	0.1089	0.1074	98.83
Z8-5	66.66	31.49	1.06	0.11	0.19	0.068	0.04	-	-	-	-	0.0260	0.1414	0.0777	99.86
Z8-6	64.69	30.20	0.81	0.18	0.17	0.62	0.09	-	-	-	-	0.0178	0.2324	0.2468	97.26
Z8-7	66.29	31.33	0.84	0.10	0.14	0.031	0.02	-	-	-	-	0.0262	0.1342	0.0885	99.00
Z8-8	65.54	31.53	1.14	0.03	0.16	0.010	0.01	-	-	-	-	0.0107	0.0660	0.0109	98.51
Z8-9	65.99	31.27	0.81	0.14	0.16	0.021	nd	-	-	-	-	0.0249	0.1462	0.0624	98.62
Z8-10	62.70	30.45	2.16	0.07	0.13	0.18	0.04	-	-	-	-	0.0164	0.1924	0.0283	95.96
Z8-11	65.96	31.13	1.01	0.20	0.19	0.21	0.16	-	-	-	-	0.0251	0.1588	0.0510	99.09
Z8-12	64.84	30.97	0.78	0.15	0.17	0.055	0.01	-	-	-	-	0.0173	0.1243	0.0646	97.18
Z8-13	64.77	30.85	0.83	0.22	0.18	0.30	0.09	-	-	-	-	0.0249	0.2010	0.1114	97.57
Z8-14	64.43	30.18	0.53	0.39	0.33	0.49	0.22	-	-	-	-	0.0195	0.1731	0.0993	96.86
Z8-15	57.15	27.00	0.79	1.58	0.26	1.21	0.94	-	-	-	-	nd	0.7789	0.1916	89.90
Z8-16	66.17	31.26	0.84	0.07	0.18	0.008	nd	-	-	-	-	0.0136	0.0762	0.0543	98.67
Z8-17	56.71	27.44	0.82	1.73	0.26	1.72	1.00	-	-	-	-	0.0216	0.943	0.2628	90.91
Z8-18	56.29	27.86	0.76	0.61	0.15	0.98	0.72	-	-	-	-	0.0149	0.3577	0.2487	87.99
Z9-1	55.05	27.19	2.37	1.56	0.21	1.42	1.10	-	-	-	-	nd	0.4546	0.3514	89.71
Z9-2	63.46	29.73	0.76	0.38	0.19	0.45	0.31	-	-	-	-	0.0105	0.1456	0.0894	95.52
Z9-3	63.86	30.25	0.58	0.19	0.23	0.26	nd	-	-	-	-	0.0117	0.1849	0.1554	95.72
Z9-4	65.78	30.88	0.79	0.10	0.17	0.025	nd	-	-	-	-	0.0199	0.1204	0.0805	97.97
Z9-5	66.40	31.11	0.81	0.08	0.15	0.008	nd	-	-	-	-	0.0229	0.1364	0.0768	98.79
Z9-6	65.81	30.71	0.65	0.10	0.21	0.124	nd	-	-	-	-	0.0148	0.0896	0.0607	97.77
Z9-7	65.35	30.69	0.68	0.20	0.21	0.27	0.05	-	-	-	-	0.0206	0.1360	0.1061	97.71
Z9-8	56.51	28.68	2.01	1.22	0.19	1.11	0.89	-	-	-	-	0.0068	0.493	0.1640	91.27
Z9-9	65.51	30.68	0.66	0.09	0.20	0.031	nd	-	-	-	-	0.0189	0.0723	0.0463	97.31
Probe N12															
Z2-1	65.52	30.66	0.67	0.18	nd	0.005	nd	-	-	-	-	0.0193	0.0916	0.1178	97.26
Z2-2	62.16	30.67	1.26	0.27	nd	0.95	0.49	-	-	-	-	0.0189	0.3996	0.1669	96.39
Z2-3	61.54	30.59	1.25	0.21	nd	0.79	0.36	-	-	-	-	0.0114	0.3384	0.1538	95.24
Z2-4	62.54	30.38	1.15	0.14	nd	0.41	0.17	-	-	-	-	0.0128	0.2290	0.1240	95.16
Z2-5	64.48	30.54	1.05	0.16	nd	0.50	0.02	-	-	-	-	0.0190	0.2243	0.1550	97.14
Z2-6	65.79	31.28	0.76	0.06	0.03	0.014	nd	-	-	-	-	0.0181	0.0851	0.0676	98.10
Z2-7	65.95	31.39	0.77	0.06	0.03	0.028	nd	-	-	-	-	0.0164	0.0936	0.0616	98.40
Z2-8	66.15	31.20	0.80	0.12	0.05	0.23	0.01	-	-	-	-	0.0284	0.1966	0.1448	98.93
Z2-9	66.09	30.93	0.79	0.13	0.06	0.22	0.01	-	-	-	-	0.0239	0.2051	0.1700	98.63
Z2-12	66.25	31.13	1.08	0.03	0.06	0.026	nd	-	-	-	-	0.0160	0.0781	0.0477	98.72
Z2-13	65.98	30.94	1.16	0.08	0.06	0.055	0.05	-	-	-	-	0.0159	0.0884	0.0496	98.48
Z2-14	61.97	31.03	3.56	0.08	0.11	0.38	0.09	-	-	-	-	0.0122	0.2028	0.0224	97.46
Z2-15	64.30	30.64	1.16	0.09	0.04	0.42	0.04	-	-	-	-	0.0192	0.2422	0.1358	97.09
Z2-16	65.89	30.79	0.64	0.23	0.05	0.136	0.06	-	-	-	-	0.0223	0.1212	0.1216	98.06
Z2-17	66.86	31.19	0.72	0.19	0.06	0.016	nd	-	-	-	-	0.0195	0.1053	0.1090	99.27
Z2-18	62.52	29.48	0.71	0.46	0.01	1.13	nd	-	-	-	-	0.0683	0.4661	0.4880	95.33
Z2-19	62.54	30.42	0.77	0.38	0.12	1.43	0.19	-	-	-	-	0.0389	0.4082	0.4094	96.71
Z2-20	66.84	31.56	0.45	0.11	nd	0.020	nd	-	-	-	-	0.0092	0.0494	0.0371	99.08
Z2-21	67.14	31.81	0.74	0.06	0.02	0.046	0.01	-	-	-	-	0.0177	0.1076	0.0479	100.00
Z2-22	66.35	31.62	0.77	1.00	0.04	0.120	0.01	-	-	-	-	0.0282	0.1697	0.1066	100.21
Z2-23	57.33	28.62	1.08	0.26	nd	1.24	0.84	-	-	-	-	0.0108	0.4270	0.2559	90.06

Tab. C1 (Fortsetzung)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z2-24	63.91	30.40	1.03	0.14	0.02	0.38	0.06	-	-	-	-	0.0189	0.1896	0.1309	96.28
Z2-25	61.36	29.18	0.74	0.31	0.03	1.09	0.65	-	-	-	-	0.0262	0.4165	0.3382	94.14
Z2-26	66.51	31.26	0.70	0.23	0.02	0.023	nd	-	-	-	-	0.0275	0.1442	0.1319	99.05
Z2-27	65.16	30.77	1.19	0.05	nd	0.31	nd	-	-	-	-	0.0256	0.1815	0.0665	97.76
Z2-28	62.27	30.11	1.13	0.29	0.02	0.78	0.41	-	-	-	-	0.0159	0.3225	0.1731	95.52
Z2-29	64.49	30.82	1.34	0.13	0.04	0.30	0.16	-	-	-	-	0.0155	0.1671	0.0653	97.53
Z2-30	65.77	31.00	0.64	0.24	0.07	0.014	nd	-	-	-	-	0.0325	0.1177	0.1526	98.04
Z2-31	66.43	31.16	0.68	0.16	0.05	0.017	nd	-	-	-	-	0.0195	0.0969	0.1148	98.73
Z2-32	63.01	30.72	1.21	0.21	0.02	0.71	0.42	-	-	-	-	0.0237	0.3606	0.1840	96.87
Z2-33	63.04	29.72	1.06	0.19	nd	0.52	0.29	-	-	-	-	0.0121	0.2247	0.1307	95.19
Z2-34	65.79	30.68	0.70	0.19	nd	0.032	0.02	-	-	-	-	0.0186	0.1108	0.1116	97.65
Z2-35	64.07	30.57	1.08	0.10	nd	0.46	0.02	-	-	-	-	0.0210	0.2534	0.1247	96.69
Z8-1	64.19	30.27	1.10	0.08	0.03	0.36	0.04	-	-	-	-	0.0173	0.2389	0.1232	96.45
Z8-2	65.39	30.66	1.14	0.05	0.04	0.035	0.03	-	-	-	-	0.0120	0.0601	0.0456	97.46
Probe H1712															
Z2-1	54.89	27.88	1.03	0.41	0.05	2.78	2.09	2.24	0.50	nd	0.16	nd	1.79	0.517	94.33
Z2-2	65.40	31.00	0.77	0.45	0.06	0.57	0.32	1.17	0.05	0.02	0.06	0.0041	0.1426	0.0514	100.06
Z2-4	67.01	31.21	0.80	0.07	0.04	0.051	0.02	0.38	0.02	0.04	0.03	0.0104	0.1341	0.0292	99.84
Z2-5	67.06	31.97	1.16	0.05	0.04	0.044	0.01	0.19	0.03	0.14	0.03	0.0069	0.1240	0.0265	100.88
Z2-6	56.33	29.46	1.18	0.41	0.05	2.63	2.04	3.12	0.51	0.04	0.16	nd	1.66	0.4255	98.01
Z2-7	64.47	31.00	0.83	0.09	0.03	0.120	0.01	0.24	0.02	nd	0.01	0.0117	0.1067	0.0783	97.02
Z2-8	55.16	27.89	0.67	0.71	0.14	2.49	1.98	3.01	0.49	nd	0.19	nd	1.14	0.884	94.76
Z2-10	64.85	30.18	0.87	0.14	0.04	0.98	0.50	1.99	0.37	0.02	0.07	0.0172	0.2708	0.0698	100.36
Z2-11	65.74	30.76	0.99	0.16	0.05	0.29	0.35	1.22	0.08	0.03	0.03	0.0047	0.1226	0.0596	99.88
Z2-12	51.43	26.88	1.40	0.47	0.09	2.51	2.09	3.56	0.49	nd	0.18	nd	1.96	0.1555	91.22
Z2-14	67.03	31.33	0.78	0.08	0.04	0.019	nd	0.14	0.01	0.07	0.03	0.0071	0.1003	0.0371	99.67
Z2-15	60.82	28.42	0.94	0.24	0.08	2.26	0.77	2.15	0.59	nd	0.07	0.0182	0.717	0.1837	97.26
Z2-16	67.50	31.50	0.82	0.08	0.05	0.071	0.02	0.26	0.06	0.03	0.05	0.0224	0.1416	0.0187	100.62
Z2-17	63.14	30.38	0.75	0.34	0.08	0.63	0.77	0.87	0.28	0.02	0.06	0.0128	0.3375	0.0994	97.77
Z2-18	65.30	31.31	1.21	0.03	0.05	0.018	nd	0.27	0.13	0.02	0.01	0.0055	0.0802	0.0077	98.44
Z2-19	65.77	30.81	0.89	0.13	0.05	0.24	0.16	0.60	0.21	0.04	0.04	0.0099	0.1394	0.0401	99.13
Z2-20	65.91	31.66	1.28	0.15	0.06	0.198	0.27	0.06	0.07	0.02	0.03	0.0160	0.1670	0.0220	99.91
Z2-21	66.60	30.69	0.81	0.07	0.07	0.031	nd	0.67	0.23	0.05	0.03	0.0120	0.1409	0.0255	99.43
Z2-22	65.40	30.70	0.85	0.03	0.11	0.019	nd	0.66	0.23	nd	0.01	0.0093	0.1098	0.0294	98.16
Z2-23	66.47	31.03	0.77	0.09	0.15	0.045	0.02	0.45	0.17	nd	0.05	0.0141	0.1538	0.0295	99.44
Z2-24	64.62	30.79	0.80	0.16	0.16	0.26	0.25	0.15	0.03	0.02	0.05	0.0115	0.2016	0.0456	97.55
Z2-25	66.74	30.23	0.84	0.07	0.02	0.046	0.01	0.97	0.30	0.04	0.03	0.0113	0.1293	0.0331	99.47
Z2-26	65.04	30.56	0.88	0.11	0.03	0.47	0.25	0.76	0.25	nd	0.05	0.0120	0.2327	0.0340	98.68
Z2-27	56.27	28.26	0.94	0.70	0.19	2.74	1.61	2.25	0.62	0.04	0.25	nd	1.75	0.552	96.17
Z2-28	59.82	28.13	0.91	0.23	0.14	1.60	0.70	2.33	0.64	nd	0.14	0.0171	0.8151	0.0618	95.53
Z2-29	66.42	31.22	1.33	0.04	0.02	0.017	nd	0.33	0.14	0.02	0.02	0.0065	0.0702	nd	99.63
Z2-30	64.94	31.45	1.55	0.06	0.04	0.182	0.06	0.10	0.02	0.05	0.03	0.0151	0.1808	nd	98.68
Z2-31	51.19	27.39	0.99	0.84	0.15	2.85	2.40	2.81	0.76	nd	0.29	nd	2.17	0.820	92.66
Z2-32	57.22	28.29	0.70	0.72	0.13	2.61	0.91	2.23	0.61	0.03	0.19	nd	1.12	0.884	95.65
Z2-33	60.10	29.23	0.83	0.48	0.10	1.71	0.94	1.62	0.46	0.03	0.11	0.0166	0.670	0.1924	96.49
Z2-34	65.60	31.24	1.22	0.12	0.04	0.139	0.11	0.33	0.07	0.03	0.04	0.0081	0.1392	0.0210	99.11

Abkürzungen: nd nicht nachgewiesen, - nicht gemessen, K Kern, M Manteldomänen.

Tab. C2 EMS-Analysedaten [in Gew. %] für Zirkone aus dem Vånga-Granit (Probe S20)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z2-1	65.82	31.65	1.01	0.14	0.08	0.005	nd	-	-	-	0.08	0.0122	0.0504	0.0080	98.86
Z2-2uM	64.65	31.28	2.50	0.03	0.04	0.009	nd	-	-	-	0.02	0.0339	0.1948	0.0154	98.77
Z2-3uM	63.43	31.28	2.12	0.03	0.07	0.010	nd	-	-	-	0.02	0.0428	0.2420	0.0279	97.27
Z2-4uM	63.49	30.26	2.10	0.10	0.08	0.030	nd	-	-	-	0.04	0.0278	0.1742	0.0233	96.33
Z4-1uM	64.74	30.85	2.05	0.15	0.08	0.049	0.05	-	-	-	0.05	0.0296	0.1699	0.0129	98.23
Z8-1uM	64.22	31.50	2.34	nd	0.05	0.033	nd	-	-	-	0.04	0.0356	0.1961	0.0000	98.41
Z8-2uM	63.63	31.27	2.31	0.04	0.07	0.034	nd	-	-	-	nd	0.0125	0.0777	0.0000	97.44
Z8-3uM	64.37	31.10	2.20	0.02	0.07	0.013	nd	-	-	-	nd	0.0270	0.1615	0.0050	97.97
Z9-1	65.24	31.06	0.96	0.17	0.11	0.010	nd	-	-	-	0.08	0.0256	0.0911	0.0286	97.78
Z10-1	66.26	31.12	0.99	0.21	0.10	0.046	0.02	-	-	-	0.08	0.0170	0.0741	0.0228	98.94
Z10-2	66.76	31.55	1.07	0.22	0.11	0.029	nd	-	-	-	0.09	0.0299	0.1221	0.0270	100.01
Z10-3	63.94	29.80	1.02	0.59	0.16	0.183	0.31	-	-	-	0.14	0.0440	0.3000	0.1230	96.61
Z10-4	64.51	30.53	1.05	0.57	0.15	0.182	0.24	-	-	-	0.13	0.0471	0.2480	0.1380	97.80
Z10-5	66.54	30.96	0.98	0.24	0.10	0.007	nd	-	-	-	0.08	0.0341	0.1470	0.0370	99.13
Z11-1	65.24	31.21	1.04	0.27	0.12	0.008	nd	-	-	-	0.10	0.0270	0.1167	0.0279	98.16
Z11-2uK	66.84	31.72	1.16	0.08	0.08	0.010	nd	-	-	-	0.03	0.0100	0.0350	0.0090	99.97
Z11-3uK	66.51	32.17	0.67	0.13	0.08	0.006	nd	-	-	-	0.05	nd	0.0100	0.0080	99.63
Z13-1	65.77	31.53	1.15	0.25	0.09	0.014	nd	-	-	-	0.10	0.0355	0.1487	0.0508	99.14
Z13-2	65.50	31.52	0.96	0.18	0.08	0.006	nd	-	-	-	0.07	0.0363	0.1323	0.0440	98.53
Z13-3	65.52	31.48	1.00	0.18	0.10	0.009	nd	-	-	-	0.08	0.0335	0.1362	0.0247	98.56
Z13-4	65.43	31.74	1.13	0.13	0.12	0.013	nd	-	-	-	0.08	0.0215	0.0921	0.0080	98.76
Z14-1uM	62.69	30.41	2.09	0.35	0.10	0.151	0.06	-	-	-	0.14	0.0212	0.1854	0.0684	96.27
Z15-1uM	65.38	31.68	2.62	0.01	0.04	0.016	nd	-	-	-	0.04	0.0152	0.0931	0.0000	99.89
Z16-1	65.49	31.25	0.51	0.53	0.13	0.008	nd	-	-	-	0.17	0.0308	0.1077	0.0949	98.32
Z16-2uM	65.42	31.63	1.93	0.02	0.04	0.155	0.02	-	-	-	0.02	0.0335	0.2746	0.0000	99.54
Z16-3uM	64.90	31.25	1.28	0.36	0.08	0.019	nd	-	-	-	0.14	0.0340	0.1963	0.0538	98.31
Z17-1uM	63.11	29.76	2.62	1.22	0.16	0.382	0.13	-	-	-	0.33	0.0262	0.2568	0.3474	98.34
Z17-2	66.03	31.23	0.84	0.45	0.12	0.013	nd	-	-	-	0.14	0.0324	0.1122	0.0616	99.03
Z17-3	66.25	30.85	0.65	0.64	0.17	0.018	nd	-	-	-	0.18	0.0329	0.1223	0.1115	99.02
Z18-1	65.07	30.38	0.71	0.71	0.15	0.012	nd	-	-	-	0.21	0.0486	0.1794	0.1228	97.59

Abkürzungen: nd nicht nachgewiesen, - nicht gemessen, uM unzonierte Manteldomänen, uK unzonierter, älterer Kern (B_{uKzM}-Domänen)

Tab. C3 EMS-Analysedaten [in Gew. %] für Zirkone aus dem Hammer-Granit (Probe Sk685)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z1-1	65.37	30.91	0.61	0.46	0.19	0.27	nd	0.06	nd	0.02	0.16	0.0365	0.0987	0.0756	98.26
Z1-2	65.97	30.79	0.60	0.40	0.16	0.23	nd	0.06	nd	0.06	0.13	0.0305	0.0985	0.0708	98.60
Z1-3	66.53	31.15	0.69	0.30	0.17	0.018	nd	0.02	nd	0.06	0.11	0.0207	0.0956	0.0730	99.24
Z1-4	66.38	30.77	0.65	0.24	0.17	0.012	nd	0.03	nd	0.07	0.07	0.0153	0.0736	0.0506	98.53
Z1-5	65.94	31.00	0.64	0.23	0.20	0.012	nd	-	-	0.03	0.08	0.0185	0.0726	0.0540	98.28
Z1-6	65.83	31.03	0.62	0.34	0.21	0.070	nd	0.04	nd	0.03	0.11	0.0140	0.0686	0.0483	98.41
Z1-7	64.39	31.02	0.48	0.35	0.19	0.085	nd	-	-	0.03	0.13	0.0156	0.0685	0.0443	96.80
Z1-8	66.22	31.20	0.63	0.36	0.20	0.020	nd	-	-	0.01	0.12	0.0141	0.0749	0.0602	98.91
Z1-9	65.49	31.07	0.59	0.52	0.25	0.40	nd	-	-	0.07	0.18	0.0402	0.1148	0.0956	98.82
Z1-10	64.49	30.35	0.52	0.71	0.25	0.36	nd	-	-	0.08	0.23	0.0428	0.1600	0.1541	97.34
Z1-11	64.54	30.47	0.52	0.69	0.24	0.38	nd	-	-	0.16	0.21	0.0372	0.1522	0.1431	97.54
Z2-1	65.14	30.78	0.59	0.69	0.20	0.48	0.02	-	-	0.00	0.20	0.0170	0.1957	0.1647	98.48
Z2-2M ₁	66.75	31.43	0.69	0.30	0.19	0.008	nd	-	-	0.03	0.10	0.0357	0.1456	0.0971	99.78
Z2-3Rk	66.31	30.98	0.70	0.16	0.09	0.25	0.03	-	-	0.04	0.06	0.0191	0.1499	0.0342	98.82
Z2-4M ₂	67.21	31.56	1.18	0.04	0.04	0.022	nd	-	-	0.02	0.04	0.0192	0.1179	0.0062	100.26
Z2-5	65.00	30.63	0.57	0.46	0.22	0.42	nd	-	-	0.09	0.12	0.0242	0.1714	0.1282	97.83
Z2-6	66.74	31.00	0.60	0.31	0.20	0.013	nd	-	-	0.04	0.09	0.0302	0.1223	0.0847	99.23

Tab. C3 (Fortsetzung)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z2-7M ₁	65.88	31.58	0.90	0.27	0.19	0.005	nd	-	-	nd	0.02	0.0288	0.1282	0.0664	99.07
Z2-8M ₂	65.50	30.57	1.34	0.04	0.04	0.026	nd	-	-	nd	nd	0.0190	0.1218	nd	97.66
Z2-9M ₂	65.27	31.77	1.36	0.03	0.05	0.011	0.02	-	-	nd	nd	0.0150	0.1073	nd	98.63
Z2-10M ₁	66.58	31.43	0.91	0.05	0.13	nd	nd	-	-	nd	nd	0.0208	0.0942	0.0495	99.26
Z2-11	64.95	30.54	0.59	0.56	0.22	0.056	nd	-	-	0.06	0.18	0.0315	0.1485	0.1181	97.45
Z2-12	65.45	30.55	0.61	0.37	0.18	0.036	nd	-	-	0.01	0.14	0.0315	0.1412	0.1161	97.63
Z2-13M ₁	65.98	31.32	0.68	0.28	0.22	0.009	nd	-	-	0.01	0.11	0.0315	0.1409	0.0944	98.88
Z2-14M ₁	66.29	31.35	0.72	0.25	0.23	0.022	nd	-	-	0.08	0.10	0.0224	0.1064	0.0638	99.23
Z2-15Rk	65.10	30.54	0.64	0.10	0.15	0.59	nd	-	-	0.03	0.06	0.0107	0.1512	0.0436	97.42
Z2-16 M ₁	66.88	30.97	0.71	0.30	0.25	0.066	nd	-	-	0.06	0.13	0.0324	0.1382	0.0903	99.63
Z3-1	66.50	31.30	0.66	0.25	0.20	0.027	nd	0.10	nd	0.06	0.09	0.0190	0.0817	0.0464	99.33
Z3-2	62.63	29.77	0.55	0.61	0.27	0.66	0.07	0.87	0.13	0.08	0.20	0.0136	0.1870	0.1598	96.20
Z3-3	62.58	29.60	0.75	0.27	0.25	0.80	0.10	0.93	0.19	0.01	0.12	0.0208	0.2052	0.1215	95.95
Z3-4M ₂	63.48	30.57	1.28	0.10	0.17	0.137	0.03	0.94	0.18	0.00	0.05	0.0300	0.1858	0.0111	97.16
Z3-5	65.63	31.00	0.70	0.37	0.29	0.015	nd	-	-	0.07	0.16	0.0320	0.1160	0.0680	98.45
Z3-6	65.24	30.23	0.66	0.23	0.35	0.039	nd	0.09	0.02	0.03	0.10	0.0332	0.1243	0.0771	97.22
Z3-7	65.41	30.86	0.71	0.16	0.40	0.005	nd	0.05	nd	0.04	0.09	0.0233	0.0913	0.0475	97.89
Z3-8	65.27	30.79	0.68	0.17	0.42	0.015	nd	0.78	0.15	0.03	0.09	0.0230	0.0917	0.0489	98.56
Z3-9M ₂	65.03	30.73	1.30	0.22	0.35	0.44	0.11	-	-	0.02	0.06	0.0322	0.2158	0.0149	98.52
Z3-10	65.45	30.93	0.52	0.46	0.47	0.35	nd	0.5	0.1	0.09	0.16	0.0257	0.1482	0.1121	99.31
Z3-11	66.34	31.35	0.64	0.26	0.43	0.122	0.08	0.1	0	0.05	0.07	0.0210	0.1052	0.0418	99.66
Z3-12	66.24	31.78	0.62	0.12	0.50	0.004	nd	0.1	nd	0.08	0.05	0.0171	0.0663	0.0291	99.60
Z3-13	64.34	31.89	0.78	0.29	0.17	0.49	nd	0.9	0.2	0.04	0.13	0.0253	0.1594	0.0740	99.42
Z3-14	64.32	31.36	0.63	0.49	0.22	0.62	0.03	0.88	0.19	0.16	0.18	0.0175	0.1769	0.1305	99.40
Z3-15	64.43	30.67	0.59	0.55	0.22	0.55	0.02	0.74	0.16	0.12	0.17	0.0189	0.1601	0.1146	98.51
Z3-16	65.60	30.39	0.56	0.29	0.21	0.007	nd	0.09	nd	0.02	0.10	0.0201	0.0802	0.0693	97.44
Z3-17M ₂	64.59	30.61	1.39	0.05	0.06	0.50	0.02	0.70	0.17	0.02	0.04	0.0223	0.1706	0.0100	98.35
Z3-18	63.96	30.02	0.56	0.67	0.18	0.37	0.10	0.40	0.07	0.09	0.16	0.0276	0.1668	0.1224	96.90
Z3-19	64.96	30.26	0.55	0.52	0.21	0.25	nd	0.34	0.04	0.05	0.16	0.0210	0.1164	0.1091	97.59
Z3-20	67.11	31.63	0.73	0.25	0.22	0.006	nd	-	-	0.03	0.08	0.0316	0.1108	0.0698	100.27
Z3-21	65.14	30.48	0.71	0.28	0.23	0.46	nd	0.70	0.17	0.03	0.09	0.0235	0.1423	0.1128	98.57
Z3-22	66.91	31.71	0.68	0.12	0.20	0.022	nd	0.12	nd	0.05	0.06	0.0123	0.0557	0.0233	99.96
Z3-23M ₂	65.56	31.28	0.64	0.21	0.28	0.018	nd	0.10	nd	0.02	0.10	0.0150	0.0616	0.0462	98.33
Z3-24M ₂	64.39	30.97	1.59	0.06	0.09	0.64	0.05	1.02	0.17	0.02	0.04	0.0161	0.1815	0.0036	99.24
Z3-25M ₂	63.88	30.54	1.19	0.23	0.08	1.04	0.17	0.97	0.17	0.01	0.07	0.0211	0.3183	0.0104	98.70
Z3-26	66.62	31.72	0.73	0.26	0.20	0.007	nd	0.10	nd	0.02	0.10	0.0284	0.1174	0.0667	99.97
Z3-27	66.51	31.92	0.72	0.33	0.20	0.028	nd	0.16	0.20	0.04	0.13	0.0238	0.0885	0.0625	100.41
Z3-28M ₂	65.41	30.81	1.26	0.14	0.09	0.35	0.05	-	-	0.07	0.05	0.0223	0.1780	0.0216	98.46
Z3-29	64.18	29.80	0.76	0.27	0.13	0.68	nd	0.89	0.19	0.04	0.10	0.0137	0.1725	0.1194	97.35
Z3-30	66.26	30.87	0.61	0.47	0.13	0.019	nd	0.16	0.02	0.09	0.16	0.0303	0.1153	0.0873	99.02
Z3-31	66.53	30.96	0.68	0.25	0.15	0.091	nd	-	-	0.03	0.08	0.0352	0.1136	0.0746	98.99
Z4-1	65.81	30.80	0.75	0.20	0.14	0.008	nd	0.04	nd	0.02	0.07	0.0217	0.0863	0.0584	98.00
Z4-2	62.03	29.61	0.63	0.95	0.19	0.40	0.30	-	-	0.10	0.17	0.0160	0.1903	0.0876	94.66
Z5-1M ₂	66.70	31.52	1.21	0.05	0.04	0.029	0.01	-	-	0.02	0.03	0.0210	0.1287	0.0117	99.77
Z5-2	61.57	31.25	3.80	0.55	0.05	0.36	0.47	-	-	0.03	0.07	0.0559	0.1720	0.3250	98.71
Z5-3	63.71	31.42	3.64	0.12	0.10	0.29	0.04	-	-	0.03	0.04	0.0499	0.1663	0.0551	99.66
Z5-4	59.91	29.91	3.74	0.62	0.06	0.88	0.29	-	-	0.02	0.08	0.0748	0.1250	0.4414	96.15

Abkürzungen: nd nicht nachgewiesen, - nicht gemessen, M₁ M₁-Manteldomänen (Zirkon Z2), M₂ M₂-Manteldomänen, Rk Rekristallisationsdomänen.

Tab. C4 EMS-Analysedaten [in Gew. %] für Zirkone aus dem Bornholm-Gneis (Probe Sk680)

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	PbO	UO ₂	ThO ₂	Total
Z1-1	65.73	32.56	0.91	0.16	0.06	0.23	0.01	-	-	0.05	0.06	0.0180	0.1605	0.0212	99.97
Z1-2	63.28	30.92	1.19	0.41	0.12	0.39	0.10	-	-	0.07	0.15	0.0210	0.2016	0.0686	96.92
Z3-1M	61.41	30.40	0.92	1.73	0.21	0.56	0.32	-	-	0.09	0.41	0.0144	0.1514	0.0093	96.23
Z3-2M	64.19	31.07	1.07	1.09	0.16	0.36	0.26	-	-	0.07	0.28	0.0161	0.1343	0.0000	98.70
Z4-1	66.76	31.77	0.66	0.24	0.11	0.069	nd	-	-	0.03	0.08	0.0303	0.1373	0.0556	99.94
Z4-2	64.33	31.10	0.74	0.49	0.13	0.164	nd	-	-	0.05	0.15	0.0301	0.1693	0.0932	97.45
Z4-3	66.26	30.84	0.67	0.39	0.12	0.160	0.03	-	-	0.06	0.13	0.0423	0.2321	0.0696	99.00
Z4-4	66.02	31.23	0.64	0.38	0.21	0.021	nd	-	-	0.08	0.13	0.0452	0.1631	0.1335	99.05
Z4-5	67.18	31.26	0.61	0.43	0.22	0.009	0.01	-	-	0.13	0.15	0.0336	0.1313	0.0736	100.24
Z4-6	66.06	31.39	0.90	0.18	0.07	0.044	0.01	-	-	0.03	0.06	0.0311	0.1636	0.0289	98.97
Z5-1	66.77	31.77	0.59	0.19	0.17	0.195	nd	-	-	0.04	0.08	0.0237	0.1119	0.0336	99.97
Z5-2	65.68	31.06	0.49	0.37	0.12	0.41	nd	-	-	0.04	0.14	0.0409	0.2061	0.0766	98.63
Z5-3	66.67	31.06	0.60	0.56	0.18	0.23	nd	-	-	0.12	0.17	0.0289	0.1317	0.1017	99.86
Z8-1	66.28	31.66	0.54	0.65	0.22	0.045	nd	-	-	0.05	0.19	0.0344	0.1342	0.1050	99.91
Z8-2	65.39	30.87	0.52	0.83	0.23	0.043	nd	-	-	0.05	0.23	0.0355	0.1566	0.1296	98.48
Z8-3	66.38	30.83	0.50	0.71	0.22	0.058	nd	-	-	0.04	0.22	0.0321	0.1468	0.1207	99.26
Z8-5	59.76	28.00	0.98	2.53	0.30	0.69	0.55	-	-	0.46	0.60	0.0141	0.2535	0.0164	94.16
Z8-6	65.55	30.58	0.48	0.79	0.24	0.103	nd	-	-	0.15	0.25	0.0352	0.1542	0.1285	98.46
Z8-7	62.90	29.71	1.12	1.60	0.20	0.31	0.26	-	-	0.32	0.45	0.0121	0.1356	0.0146	97.04
Z9-1	58.80	28.46	0.34	3.53	0.53	0.61	0.42	-	-	0.92	0.93	0.0136	0.1772	0.1476	94.88
Z9-2	68.06	31.72	0.47	0.19	0.16	0.010	nd	-	-	0.05	0.09	0.0167	0.0581	0.0401	100.86
Z9-3M	64.97	31.69	0.93	0.48	0.14	0.59	0.18	-	-	0.10	0.18	0.0329	0.2863	0.1048	99.68
Z9-4	67.14	31.21	0.53	0.16	0.12	0.009	nd	-	-	nd	0.07	0.0100	0.0380	0.0291	99.32
Z9-5	66.12	30.77	0.62	0.52	0.17	0.094	0.06	-	-	0.04	0.16	0.0232	0.0946	0.0655	98.74
Z9-6	63.66	30.27	0.52	2.13	0.47	0.28	0.27	-	-	0.85	0.68	0.0353	0.1544	0.0967	99.42
Z9-7	66.73	31.43	0.54	0.71	0.22	0.097	0.01	-	-	0.27	0.24	0.0397	0.1477	0.1071	100.54
Z9-8M	66.21	30.71	1.00	0.19	0.07	0.30	0.06	-	-	nd	0.09	0.0233	0.1877	0.0357	98.88
Z9-9	62.85	30.12	0.38	1.93	0.36	0.26	0.17	-	-	0.17	0.45	0.0260	0.1389	0.1200	96.97
Z9-10	65.65	31.03	0.50	0.83	0.23	0.080	nd	-	-	0.05	0.23	0.0285	0.1486	0.1292	98.91
Z9-13	66.80	31.15	0.52	0.45	0.23	0.180	nd	-	-	0.04	0.13	0.0268	0.1691	0.1893	99.89
Z11-1	67.03	31.75	0.52	0.28	0.16	0.061	nd	-	-	0.02	0.09	0.0190	0.0883	0.0663	100.08
Z11-2	64.68	30.49	0.53	0.63	0.23	0.60	0.10	-	-	0.04	0.18	0.0217	0.2702	0.2390	98.01
Z14-1	64.67	31.29	0.87	0.44	0.20	1.64	0.53	-	-	0.05	0.30	0.1435	0.728	0.0200	100.88
Z14-2	62.81	28.26	1.09	1.41	0.95	1.44	1.03	-	-	0.12	0.41	0.1314	0.4927	0.0226	98.17
Z14-3	64.09	29.98	1.99	0.83	0.41	0.65	0.95	-	-	0.03	0.21	0.0777	0.2438	0.0845	99.55

Abkürzungen: nd nicht nachgewiesen, - nicht gemessen, M Manteldomänen.

Tab. C5 U- und Hf-Partialanalysen von Zirkonen aus dem Vånga-Granit (S20)

Zirkon	Domäne	HfO ₂ [Gew.%]	UO ₂ [Gew.%]	Zirkon	Domäne	HfO ₂ [Gew.%]	UO ₂ [Gew.%]
Z34	A _u	0.59	0.020	Z21	B _{uM}	2.10	0.210
Z34	A _u	0.59	0.014	Z25	B _{uM}	2.96	0.135
Z35	A _u	0.43	<0.01	Z26	B _{uM}	2.73	0.142
Z10	A _z	1.04	0.051	Z28	B _{uM}	2.20	0.208
Z10	A _z	1.07	0.090	Z30	B _{uM}	2.52	0.093
Z10	A _z	1.13	0.155	Z31	B _{uM}	2.63	0.133
Z10	A _z	1.08	0.255	Z33	B _{uM}	2.69	0.141
Z10	A _z	0.96	0.160	Z37	B _{uM}	2.16	0.257
Z13	A _z	1.18	0.042	Z19	B _{zKuM}	1.04	0.021
Z2	B _{uKuM}	0.99	0.010	Z21	B _{zKuM}	0.99	0.046
Z8	B _{uKuM}	0.59	<0.01	Z21	B _{zKuM}	0.80	0.035
Z9	B _{uKuM}	1.07	0.046	Z21	B _{zKuM}	0.94	0.053
Z20	B _{uKuM}	0.74	<0.01	Z25	B _{zKuM}	1.10	0.021
Z26	B _{uKuM}	0.86	0.040	Z25	B _{zKuM}	0.90	<0.01
Z30	B _{uKuM}	0.58	0.021	Z25	B _{zKuM}	1.14	0.078
Z31	B _{uKuM}	1.13	0.190	Z26	B _{zKuM}	1.07	0.078
Z11	B _{uKzM}	0.65	<0.01	Z26	B _{zKuM}	1.15	0.070
Z11	B _{uKzM}	0.67	<0.01	Z11	B _{zM}	1.01	0.209
Z28	B _{uKzM}	0.93	0.012	Z11	B _{zM}	1.10	0.149
Z28	B _{uKzM}	0.83	<0.01	Z11	B _{zM}	1.07	0.145
Z29	B _{uKzM}	0.56	0.014	Z11	B _{zM}	1.07	0.152
Z32	B _{uKzM}	0.76	0.016	Z11	B _{zM}	1.14	0.070
Z36	B _{uKzM}	0.99	0.034	Z28	B _{zM}	1.06	0.060
Z2	B _{uM}	2.54	0.182	Z28	B _{zM}	1.13	0.095
Z2	B _{uM}	2.14	0.169	Z28	B _{zM}	1.16	0.052
Z8	B _{uM}	2.23	0.149	Z28	B _{zM}	0.98	0.020
Z9	B _{uM}	2.21	0.368	Z29	B _{zM}	0.98	0.062
Z19	B _{uM}	3.90	0.071	Z32	B _{zM}	1.05	0.118
Z19	B _{uM}	3.76	0.201	Z36	B _{zM}	1.02	0.127
Z20	B _{uM}	2.32	0.247	Z36	B _{zM}	1.08	0.124

Abkürzungen: *siehe Kap. 5.1.*

Tab. C6 F-Analysen von Zirkonen aus dem Vånga-Granit (S20)

Zirkon	Domäne	F [Gew.%]	Zirkon	Domäne	F [Gew.%]
Z10	A _z	0.09	Z16	B _{uM}	0.03
Z10	A _z	0.06	Z16	B _{uM}	0.05
Z10	A _z	0.04	Z16	B _{uM}	0.05
Z10	A _z	0.07	Z19	B _{uM}	0.37
Z13	A _z	0.04	Z19	B _{uM}	0.20
Z2	B _{uKuM}	0.03	Z19	B _{uM}	0.50
Z8	B _{uKuM}	0.04	Z19	B _{uM}	0.15
Z16	B _{uKuM}	<0.01	Z21	B _{uM}	0.12
Z16	B _{uKuM}	0.03	Z25	B _{uM}	0.04
Z21	B _{uKuM}	0.02	Z25	B _{uM}	1.38
Z30	B _{uKuM}	0.04	Z25	B _{uM}	0.12
Z30	B _{uKuM}	0.02	Z30	B _{uM}	0.17
Z2	B _{uM}	0.12	Z30	B _{uM}	0.17
Z2	B _{uM}	0.18	Z30	B _{uM}	0.07
Z8	B _{uM}	0.13	Z19	B _{zKuM}	0.04
Z8	B _{uM}	0.15	Z21	B _{zKuM}	0.01
Z16	B _{uM}	0.15			

Abkürzungen: siehe Kap. 5.1

Anhang D

(Ergebnisse der Isotopenanalysen (Zirkone SL-Z1 und SL-Z2))

Die Bestimmung der U- und Pb-Isotopie und deren Konzentration sowie der Th-Konzentration von einzelnen Bruchstücken der Zirkone SL-Z1 und SL-Z2 erfolgte nach dem Aufschluß der Bruchstücke in Teflongefäßen mit HF und nach der chemischen Elementabtrennung (Krogh 1973). Die Messungen erfolgten unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse mit einem FINNIGAN MAT 261 Massenspektrometer am Max-Planck Institut in Mainz (siehe auch Arndt und Todt 1994). Physikalische und apparative Grundlagen der Massenspektrometrie werden bei Brunnee und Voshage (1964) ausführlich dargestellt. Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. D1 zusammengefaßt.

Tab. D1 Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse von Bruchstücken der Zirkone SL-Z1 und SL-Z2.

Probe	Gew. [mg]	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}^g$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^k$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}^k$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^k$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}^k$
Zirkon SL-Z1						
BS-A ¹	4.266	401 ± 1	0.05824 ± 30	0.08341 ± 97	0.6698 ± 81	0.02903 ± 32
BS-B ²	2.393	630 ± 1	0.05822 ± 24	0.08559 ± 50	0.6870 ± 45	0.02810 ± 45
Zirkon SL-Z2						
BS-A ³	1.300	2910 ± 3	0.05900 ± 4	0.08920 ± 36	0.7256 ± 31	0.02538 ± 32
BS-B ⁴	1.062	2831 ± 3	0.05898 ± 4	0.08965 ± 35	0.7290 ± 31	0.02607 ± 37
BS-C ⁵	3.078	6420 ± 5	0.05899 ± 2	0.08997 ± 37	0.7317 ± 31	0.02656 ± 27

g gemessene Verhältnisse, *k* korrigiert für gewöhnliches Blei nach Cummings und Richards (1975) für ein Alter von 550 Ma, Spike, Fraktionierung und Blindwerte. Die angegebenen Fehler entsprechen dem 2σ-Vertrauensbereich und beziehen sich auf die letzten angegebenen Nachkommastellen. Korrelationskoeffizienten zwischen $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ und $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$: 1 : 0.9153, 2 : 0.8123, 3 : 0.9882, 4 : 0.9856, 5 : 0.9971.

Lebenslauf

Am 21.02.1966 wurde ich als Sohn von Sigrid Geisler und Wulf-Hagen Geisler in Hamburg geboren. Seit 1995 bin ich mit der freischaffenden Künstlerin Kirsten Lieselotte Wierwille verheiratet. 1992 wurde unsere Tochter Kim Raissa Wierwille und 1999 unser Sohn Len Campino Wierwille geboren.

Nach dem Besuch der Grundschule Mittlerer Landweg in Hamburg-Bergedorf von 1972-1976 besuchte ich das Gymnasium Sander Tannen in Hamburg-Bergedorf, wo ich 1985 die Allgemeine Hochschulreife erlangte. In der Zeit von 1985 bis 1987 war ich Zivildienstleistender in der Kirchengemeinde Kirchwerder in Hamburg-Bergedorf.

Im Sommersemester 1987 nahm ich das Studium der Mineralogie an der Freien Universität Hamburg auf, das ich 1995 mit einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Vinx zum Thema:

'Hochauflösende Rekonstruktion von Eistransportwegen mit Hilfe der petrochemischen Gruppierung von gabbroiden Geschieben aus glazialen Ablagerungen erhöhter Gabbroidkonzentration: die "Leitserienmethode": ein Beitrag zur Methodik, Ansatz und Durchführbarkeit'

und der Diplom-Prüfung abschloß.

Zwischen 1995 und 1998 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg angestellt. In dieser Zeit beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit.