

2. Radiometrische Altersbestimmung mit Hilfe des Rb/Sr-Isotopensystems

2.1 Stand der Forschung und Analysemethoden

Das Rb/Sr-Isotopensystem setzt stets die Rubidium- und Strontiumzusammensetzung mindestens zweier Minerale zur Berechnung von Mineralaltern in Beziehung. Betrachtet man die Isotopenverteilung nicht allein unter dem Aspekt der Altersbestimmung, sondern auch in Bezug auf Austauschmechanismen, Homogenisierung oder mögliche Fluidbeeinflussung, können stoffliche Interaktionen während der Mineralbildung berücksichtigt werden. Damit lassen sich Strontiumzusammensetzung und Strontiumverteilung in bezug auf die Einstellung isotopechemischer Gleichgewichte diskutieren. Messmethoden, welche die gleichzeitige Messung der Rubidium- und Strontiumzusammensetzung in Mineralen direkt im Kornverband realisieren, existieren bislang nicht, und es ist nicht absehbar, wann dies mit ausreichend guter Messgenauigkeit erreicht

werden kann. In situ Methoden mit Hilfe von Laseremittern produzieren nicht annähernd die Genauigkeiten wie Messungen am Thermo-Ionen-Massen-Spektrometer (Davidson et al., 2001). Sie sind erst im Entwicklungsstadium, versprechen aber in Zukunft alternative in situ Messmethoden. Dennoch bleiben sie auf Analysen von Strontium beschränkt. Mit Hilfe der Mikrostrahl-Beschleunigungs-Massenspektrometrie wird das Rb/Sr-System so erfassbar wie U/Pb, ist aber auf strontiumarme und gleichzeitig sehr rubidiumreiche Minerale beschränkt (Sie et al., 1997, Sie et al., 1999). Alle bisherigen Messmethoden sind auf jeweils eins der Elemente beschränkt, entweder auf Rubidium (Waight et al., 2002) oder auf Strontium. Deshalb ist es bisher nicht möglich, an nur einem Messpunkt die Isotopenverteilung beider Elemente gleichzeitig mit nur einer Methode zu bestimmen. Größtes Problem dabei stellen die Isotope ^{87}Rb und ^{87}Sr dar, da sie mit massenspektrometrischen Verfahren nicht gleichzeitig und unabhängig voneinander zu erfassen sind. Die Elemente müssen zuvor getrennt werden. Die zu analysierenden Mineralproben sind demzufolge dem Mineralverband zu entnehmen und aufzuschließen, um Rubidium und Strontium isolieren zu können.

Die Mikroprobenstrategie ermöglicht eine Probenevaluierung unter dem Mikroskop und texturell kontrollierte Entnahmetechnik optisch ähnlicher Minerale (vergleiche Teil II). Rb/Sr-Untersuchungen ziehen stets mehr als eine Mineralphase zur Analyse heran, mindestens eine Rb-reiche und eine Sr-reiche, z. B. Glimmer und Calcit als Mineralpaar. Diese Betrachtungsweise ermöglicht, zusätzlich zu Altersbestimmungen Isotopenaustauschprozesse zwischen verschiedenen Phasen wie Diffusion im Mineralverband zu betrachten (Müller et al., 1999). Die Rb/Sr-Mikroprobenmethode zur Datierung von Deformation in metamorphen Gürteln wurde entwickelt und getestet von Meffain-Main und Cliff (1997). Sie eröffneten damit die Diskussion über polyphase Mineralgenerationen, Isotopenaustausch und Gleichgewichtseinstellung während der Deformation im Submillimeterbereich erneut. Nachfolgende Arbeiten griffen dieses Verfahren auf und etablierten die Rb/Sr-Mikromethode (Chen et al., 1996, Müller et al., 2000a). Die Methode wurde weiterentwickelt und lieferte v. a. für Plutonite konsistente Alterswerte, die Alter bestätigen konnten, welche in traditioneller Weise bestimmt worden waren (Müller, 2003). Deformationsdauer und -raten wurden abgeleitet, indem Einzelkornalter in Beziehung gesetzt wurden (Christensen et al., 1995, Müller et al., 2000b). Leider hörten Studien dort auf, wo die Mikroprobenstrategie, keine sogenannten geologisch relevanten Alter ergab (Müller et al., 2002). Alle Arbeiten betonen, dass die räumliche Auflösung dieser Methode hauptsächlich durch die Rubidium- bzw. Strontiumgehalte der zu untersuchenden Minerale beschränkt sei. Anderenfalls überstiegen die Fehlergrenzen die der herkömmlichen Datierungsmethoden (Castro et al., 1999). Nichtsdestotrotz konnten von submillimetergroßen Proben mit sehr hohen Rubidium- und Strontiumgehalten zufriedenstellende Ergebnisse mit niedrigen Fehlern ermittelt werden.

Viele Arbeiten dazu zielten zunächst auf Mikrostrukturen ab, die aus Hellglimmer bestehen, da Glimmer leicht durch Deformation beeinflusst werden und gute Gefügeabbildner sind (Freeman et al., 1997; Inger und Cliff, 1994). Hinzu kommt, dass die Rubidiumkonzentration in Hellglimmer relativ hoch ist, im Gegensatz zu einem niedrigen Strontiumgehalt, weshalb die Anreicherung von ^{87}Sr im Hellglimmer hauptsächlich durch den radioaktiven Zerfall von ^{87}Rb verursacht wird (vergleiche Kapitel 2.2). Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für Datierung insbesondere junger Systeme dar (Freeman et al. 1998). Darüber hinaus zeigt ein sehr niedriger Strontiumgehalt an, dass die ausgewählten Hellglimmerproben nicht ernsthaft mit Mineralen, wie Calcit oder Albit, die ein Sr-Reservoir repräsentieren, kontaminiert sind. Somit ist eine indirekte Qualitätskontrolle der Probenseparation gegeben.

In erster Näherung sind die Voraussetzungen für die Rb/Sr-Datierung an zwei Mineralphasen, die eine metamorphe Mikrostruktur abzeichnen, denen der traditionellen Methode ähnlich. Sie müssen allerdings unter besonderer Berücksichtigung der neuen Größenverhältnisse adaptiert werden. Die gesamte Analytik, nicht nur die der geochronologischen, sondern auch der geochemischen und petrographischen Untersuchungen, muss für die sehr kleinen Probenmengen und Gesamtgehalte spezifiziert werden. Ein Verfahren zur Rb/Sr-Isotopenanalyse im Mikrometerbereich wurde bereits entwickelt (Meffain-Main und Cliff, 1997), kam allerdings wegen des hohen Arbeitszeitaufwandes bisher nur relativ selten zur Anwendung. Diese Anwendungen (Christensen et al., 1995; Müller et al., 2000) zeigen, dass das Erforschen der Entwicklung des Rb/Sr-Isotopensystems im Zuge von Deformation und Mineralwachstum sich erst in den Anfängen befindet, insbesondere bezüglich der intra- und intergranularen Stofftransportprozesse von Isotopen im Mikrometerbereich während der Gefügebildung. Interpretationsansätze blieben vage, da herkömmliche Modelle des Rb/Sr-Isotopensystems Bedingungen nicht berücksichtigen können, die sich erst unter Verwendung sehr

kleiner Probengrößen, z. T. einzelner Minerale, bemerkbar machen. Die Interpretation der Ergebnisse muss stets unter Betrachtung der räumlichen Einflussnahme sowohl der Gefügeentwicklung als auch des Stofftransportes im Zuge der Strukturbildung erfolgen (Cliff und Meffan-Main, 2003; Meffan-Main et al., 2004).

Der Aspekt des Maßstabes ist nicht nur während der Dateninterpretation, sondern auch bereits bei der Probenauswahl zu berücksichtigen. Die Anlage von Mikrostrukturen oder von Formgefügen ist ein komplexer Prozess, in dem Wachstum neuer Minerale, Rekristallisation und passive Umorientierung bereits existierender Minerale kombiniert sind. Hinzu kommt, dass während kontinuierlicher Deformation nicht nur durch neugebildete oder rekristallisierte Minerale neue Gefüge gebildet werden, sondern auch alte (submillimetergroße) Strukturen reaktiviert werden können, ohne dass deren Geometrie geändert wird. Daher muss genau bekannt sein, welcher Mechanismus die Mineralindividuen in die aktuelle Position gebracht hat und, darüber hinaus für die Datierbarkeit, ob der Prozess der Strukturanlage gleichzeitig eine neue Signatur des Rb/Sr-Isotopensystems verursacht hat.

2.2 Theoretische Grundlagen der Rb/Sr-Altersbestimmung

Der Datierung von Deformationsphasen mit Hilfe der Rb/Sr-Isotopenanalyse an metamorphen Mikrostrukturen sind ausführliche Betrachtungen bezüglich Mineralwachstum, Gefügeanlage, Mineralzusammensetzung, Milieu, Maßstab etc. voranzustellen. Es ist zunächst zu hinterfragen, welche Prozesse überhaupt zur Bildung von Mikrostrukturen führen. Hat Deformation das Wachstum neuer Minerale, welche die betrachteten Gefüge bzw. Strukturen definieren, hervorgerufen, oder ist Rekristallisation bereits vorhandener Minerale bzw. passive Umorientierung (Rotation) für den neu strukturierten Mineralverband verantwortlich? Inwieweit und unter welchen Bedingungen haben Rekristallisation und Mineralneubildung Auswirkungen auf die Isotopenverteilung, in diesem Fall auf die Rubidium- und Strontiumzusammensetzung, in den Mineralen, die zur Datierung herangezogen werden? Warum und wann lässt sich die Isotopie zur Berechnung von Alterwerten heranziehen? Welche Aussagekraft haben diese Alter? Was ist ein „Alter“?

Die Bestimmung von Mineralaltern mit Hilfe der Rb/Sr-Methode nutzt die zeitliche Abhängigkeit zwischen radioaktiven Zerfall von ^{87}Rb , bei dem das radiogene Tochternuklid ^{87}Sr entsteht. Das in der zu datierenden Probe rezent vorhandene ^{87}Sr (P, vergleiche Formel unten) wird mit dem sogenannten initialen ^{87}Sr (I), in Beziehung gebracht, um somit den Zuwachs an radiogenem $^{87}\text{Sr}^*$ zu ermitteln. Als initiale Strontiumzusammensetzung wird die Zusammensetzung in den Mineralen bezeichnet, welche einem bestimmten Zeitpunkt, in diesem Fall dem zu datierenden, zugeordnet werden kann. Da dieser jedoch nicht direkt zu ermitteln ist, wird angenommen, dass die Zusammensetzung in strontiumreichen und sehr rubidiumarmen Mineralen, dokumentiert ist, da hier der Anteil von ^{87}Sr nicht durch den Zerfall von ^{87}Rb beeinflusst wurde. Wird jedoch der Zuwachs radiogenen ^{87}Sr mit dem Gehalt an ^{87}Rb in der Probe verglichen, kann über die Halbwertszeit von ^{87}Rb ($t_{1/2} = 48,8 \text{ Ga}$) bzw. die Zerfallskonstante ($\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ y}^{-1}$ nach Neumann und Huster, 1976) die Zeitspanne t bestimmt werden, die für diesen relevanten Zuwachs nötig war:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ 1 + \frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{87}\text{Rb}} \left[\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_P - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_I \right] \right\}$$

Ein so ermitteltes Alter markiert demzufolge die spezifische Isotopenzusammensetzung zu einem bestimmten Zeitpunkt. Alterswerte lassen sich direkter vergleichen als eine zeitlich bedingte Änderung der Isotopenverhältnisse $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ und $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Ein Alter ist demnach auch ein Ausdruck für die Änderung der Isotopie über die Zeit. Die Entwicklung der Isotopie sollte bei identischen Voraussetzungen (wie Mineralzusammensetzung, Milieu, p-T-Bedingungen) gleich verlaufen. Unterschiedlich Alterswerte wären nur unter diesen Bedingungen mit tatsächlich verschiedenen Altern gleichzusetzen. Dazu ist es zwingend nötig, die Proben so genau wie möglich zu charakterisieren bezüglich Mineralbestand, (metamorpher) Entwicklung, chemischer Zusammensetzung, Gefügemerkmale und Isotopie, um bei der Interpretation Gemeinsamkeiten und Unterschiede genauestens zu erfassen. Die Rb/Sr-Methode benutzt, anders als andere Datierungsmethoden, stets mindestens zwei Mineralphasen, um initiale und rezente Isotopenzusammensetzung bestimm-

men zu können. Jede einzelne dieser Mineralphasen ist bezüglich der oben genannten Aspekte zu identifizieren. Darüber hinaus müssen unbedingt die chemischen Eigenschaften (Konzentrationen, Diffusionsgradienten, Austauschmechanismen) und räumlichen Relationen zwischen den Komponenten (Gefüge, Position) charakterisiert werden. Vergleicht man dann unter diesen Aspekten unterschiedliche Mineralvergesellschaftungen, die genetisch eindeutig dem selben Ereignis zugeordnet werden können aber deren Isotopenzusammensetzung deutlich unterschiedliche Alterswerte liefert, ließen sich im einzelnen Rückschlüsse über die Ursachen für die jeweilige Isotopenverteilung ziehen. So wird es möglich, über die Bestimmung von Mineralaltern hinaus, die Entwicklung von Isotopensystemen in Mineralen im Zuge geologischer (deformationsbedingter, metamorpher) Prozesse zu verstehen. Bisher wurden Alterswerte in erster Linie unter dem Aspekt der Abkühlalter vs. Bildungsalter diskutiert. Dabei spielt die sogenannte Schließtemperatur T_c (closure temperature) eine wichtige Rolle.

2.2.1 Die Schließtemperatur T_c

Die Schließtemperatur T_c ist für jedes Mineral spezifisch bezüglich der verschiedenen Isotopensysteme. Die Schließtemperatur für Hellglimmer im Rb/Sr-System beträgt 500 ± 50 °C, für Biotit 300 - 380 °C (z. B. Del Moro, 1982). Das Konzept der Schließtemperatur wird im Folgenden am Beispiel von Hellglimmer beschrieben. In bereits kristallisierten Hellglimmerkristallen ist oberhalb der spezifischen Schließtemperatur, d. h. oberhalb 500°C, ein freier Kationenaustausch möglich, welcher zusätzlich zu der weitaus weniger effektiven Volumendiffusion durch Konzentrationsgradienten der Elemente getrieben wird. In dieser Phase wird radiogen gebildetes $^{87}\text{Sr}^*$ nicht im Mineral akkumuliert (Abbildung I-1), sondern ungehindert aus dem Mineral abtransportiert, da es im Gegensatz zu ^{87}Rb nicht gut in das Kristallgitter des Hellglimmers eingebaut werden kann. Bei Konzentrationsausgleich kommt der Kationenaustausch zum Erliegen, und $^{87}\text{Sr}^*$ kann dann ausschließlich über Volumendiffusion abtransportiert werden.

Wie ohne Konzentrationsgradienten isotopenspezifischer Transport und Austausch auf Kristallgitterebene funktioniert ist bisher unklar. Volumendiffusion ist u. a. temperaturabhängig. Bei sinkender Temperatur wird sie immer langsamer. Wird bei der weiteren Abkühlung der Bereich um die Schließtemperatur durchschritten, sinkt der Abtransport von $^{87}\text{Sr}^*$; es wird allmählich im Hellglimmer akkumuliert. Der Wechsel von vollständigem $^{87}\text{Sr}^*$ -Abtransport zu kompletter $^{87}\text{Sr}^*$ -Akkumulation ist nicht abrupt, sondern wird durch eine kontinuierliche Abnahme des Abtransports und eine steigende Akkumulation gekennzeichnet, währenddessen der Zerfall von ^{87}Rb konstant anhält. Die Schließtemperatur T_c (im Modell der Volumendiffusion) wird mit der Formel nach Dodson (1979) berechnet mit

$$T_c = \frac{E}{R \ln(A \tau D_0/a^2)} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{-R T_c^2}{E T'}$$

T_c ist somit abhängig von der Abkühlrate T' , der Diffusionskonstante D_0 , der Mineralgeometrie A , der effektiven Korngröße a und der Aktivierungsenergie E . Diese Faktoren bestimmen somit auch, wie lang die Übergangsphase zwischen vollständigem Abtransport und kompletter Akkumulation ist. Ist Volumendiffusion und damit der Abtransport von $^{87}\text{Sr}^*$ nicht mehr möglich, steigt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ im Hellglimmer (Abbildung I-1) mit der Zeit kontinuierlich an.

Findet die Bildung von Hellglimmern ausschließlich oberhalb der Schließtemperatur statt, wird mit der Rb/Sr-Methode der Zeitpunkt bestimmt, zu welchem das Mineral die Schließtemperatur durchschritten hat. Diese Alter werden in der Literatur allgemein als Abkühlalter bezeichnet. Wird das Mineral unterhalb von T_c so beeinflusst, dass ein erneuter Isotopenaustausch stattfinden kann, wird die Isotopenzusammensetzung erneut verändert, da $^{87}\text{Sr}^*$ wieder abtransportiert werden kann. Diese Beeinflussung kann durch deformationsbedingte Rekristallisation, Subkornbildung, Mineralauflösung und -neubildung erfolgen. So werden neue Konzentrationsgradienten geschaffen; Austauschmechanismen werden reaktiviert, Kationen remobilisiert. Wird dadurch die ursprüngliche Rubidium- und Strontiumverteilung vollständig überprägt und kommt

es durch den Isotopenaustausch zu einem vollständigen Abtransport „alten“ $^{87}\text{Sr}^*$, verschwindet die Signatur der Abkühlung. Die neue Rubidium- und Strontiumverteilung, mit denen wiederum ein Alter berechnet werden kann, verweist nun auf das neue Ereignis, welches die Isotopenneuverteilung hervorrief. Dieses Alter wird allgemein Bildungsalter genannt.

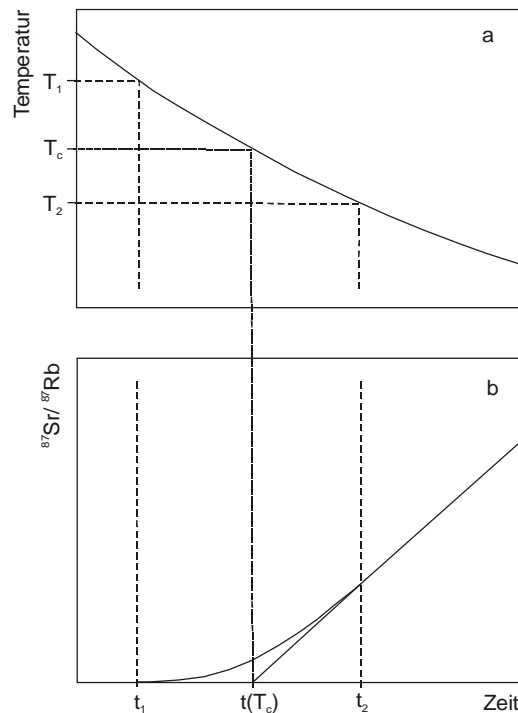


Abbildung I-1: Graphische Darstellung der Beziehung zwischen zeitlichem Verlauf der Temperatur T (a) und der zeitlichen Änderung des Verhältnisses zwischen Tochternuklid ^{87}Sr und Mutternuklid ^{87}Rb (b) nach Dodson, 1979. Die Übergangsphase zwischen vollständigen Abtransport und kompletter Akkumulation wird durch T_1 und T_2 bzw. t_1 und t_2 markiert. Die Schließtemperatur T_c wird demnach nur durch Extrapolation zum Zeitpunkt $t(T_c)$ erreicht, vergleiche Text.

Im Allgemeinen werden für die Datierung metamorpher Strukturen bzw. die Datierung von Deformationsereignissen Mineralalter der metamorph gebildeten Minerale bestimmt, die durch ihre Position und Orientierung die Deformationsgefüge definieren. Um Bildungsalter zu erhalten, wird zuvor eingehend geprüft, ob die Voraussetzungen dafür in der Bildungsgeschichte der Minerale gegeben sind. Die Temperatur während der metamorphen Bildung darf nicht die Schließtemperatur im Mineral für das Rb/Sr-System übersteigen, um Mineralbildungsalter und keine Abkühlalter zu erhalten. Die Schließtemperatur für Strontium in Hellglimmer liegt bei 550°C (Cliff, 1985; von Blanckenburg et al., 1989). Weitere Voraussetzung ist, dass der Sr-Isotopenaustausch bei der metamorphen Überprägung unter Bedingungen eines geschlossenen Systems über Volumendiffusion innerhalb der Minerale bzw. Korngrenzendiffusion zwischen Mineralen zur vollständigen Isotopenhomogenisierung in den Proben führte. Diese Homogenisierung kann von Fluidzustrom begleitet sein, nach der metamorphen Überprägung jedoch sollten die zu untersuchenden Mineralphasen keinem erneuten, wirksamen Fluideinfluss unterlegen haben. Vor der Datierung metamorpher Mikrostrukturen müssen die Bedingungen für Diffusion und Isotopenhomogenisierung innerhalb der Minerale und, darüber hinaus, während der Wechselbeziehungen zwischen Mineralen gründlich in dem Maßstab geprüft werden, in dem die Mineralproben im Gefüge zueinander stehen. Werden Mineralvergesellschaftungen im Mikrometerbereich untersucht, ist demnach zu prüfen, ob Isotopenaustausch und Homogenisierung mindestens innerhalb dieser Distanz stattgefunden haben.

Ein besonderes Problem stellt jedoch die zeitliche Korrelation von Gefügeanlage und (isotopen)chemischer Re-Equilibration dar. Es ist nicht ausreichend, Minerale aus Mikrostrukturen zu datieren, ohne den Verlauf ihrer strukturellen Entwicklung zu beleuchten. Während des Mineralwachstums können nicht nur die p-T-Bedingungen, sondern auch Fluidverfügbarkeit, Mechanismen für Ionentransport und Diffusionseffekte Einfluss auf Rekristallisation und die Neubildung von Mineralen sowie auf die Änderung ihrer Isotopenzusammensetzung haben. Fluide begünstigen einen effektiven diffusiven Isotopentransport entlang von Korngrenzen. Fluidgekoppelte Rekristallisation ist um Größenordnungen schneller und abhängig von chemischer Zusammensetzung und Sättigung bestimmter Elemente im Fluid (Villa, 1997). Bedeutsam für Diffusionsraten ist ebenfalls die Orientierung der Minerale im Diffusionspfad (Reddy und Potts, 1999). Bei fehlenden Konzentrationsgradienten ist die stärkste Antriebskraft für Ionentransport unterbunden, und der Austausch ererbter Isotope (und damit eine Neuordnung der Isotopenzusammensetzung) kann nur sehr stark gebremst stattfinden. Fluidverfügbarkeit beeinflusst die Isotopensignatur wie auch deformationsbedingtes Mineralwachstum und Rekristallisation. Deshalb sind mögliche Verfügbarkeit, Durchfluss von Fluiden und Konzentrationsgradienten für Rb/Sr-Untersuchungen an Mikroproben v. a. im Submillimeterbereich von besonderem Interesse.

Unter diesen Prämissen ist es nicht verwunderlich, dass die Beziehungen zwischen mikrostruktureller Entwicklung von Hellglimmern und ihrer isotopischen Signatur komplexer sind als bisher angenommen. Deshalb muss der Grad der Isotopenneuordnung, ob vollständig oder nicht, in die Diskussion von Altersvariationen mit einbezogen werden. Studien über Mechanismen der Fluidinfiltration und der Mobilität von Isotopenfronten in Marmoren und Metapeliten bzw. Metapsammiten existieren bereits (Bickle und Baker, 1990a; Bickle und Chapman, 1990). Diese Arbeiten befassten sich vor allem mit der Fluidinfiltration entlang von Korngrenzen, (Mikro-)Brüchen und Lamellen in Deformationszwillingen mit einer analytischen Auflösung von 20 - 30 μm (Graham et al., 1998). Außerdem untersuchten sie Sr-Elementdiffusion innerhalb formenvielfältiger metamorpher Sequenzen (DePaolo und Getty, 1996), um Isotopenumverteilung durch Diffusion im Fluid-Gestein-System in unterschiedlichen Maßstäben zu verstehen. Fluidinfiltrationsgetriebene Reaktionen und Isotopenaustausch bewegen sich in mittel- bis hochgradig metamorphen Gesteinen als scharfe Front (Bickle und Baker, 1990b) in Abhängigkeit von der Gesamtgesteinskomposition. Leider befassten sich jene Arbeiten mit entweder wesentlich größeren oder deutlich kleineren Maßstäben als diese in dieser Arbeit untersucht werden. Studien zur Rb-Elementverteilung oder zur Änderung von Sr-Isotopenverhältnissen in Mineralen im Mikrometerbereich mit für diesen Ansatz relevanten Ergebnissen fehlen bisher. Bisherige Erklärungsmodelle sind demnach nur eingeschränkt für unser Problem der Altersvariation anzuwenden, auch wenn alle Studien auf die Signifikanz von kompositionell bedingten, zeitlichen und räumlichen Variationen der Fluiddurchflussraten und der Fluid-Gestein-Reaktionen hinweisen.