

Hydrothermale Alterationsprozesse in Zirkonen – Isotopengeologische und geochemische Implikationen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Sabine Kurz
aus Minden/Westfalen

Göttingen, März 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. B.T. Hansen

Korreferent: Prof. Dr. J. Hoefs

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 2000

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER FORSCHUNG	3
2.1	Zirkon	3
2.1.1	Kristallstruktur	3
2.1.2	Kristallisation von Zirkonen	3
2.1.3	Chemismus	4
2.1.4	Auflösungskinetik von Zirkonen	8
2.1.5	Diffusion im Zirkon	8
2.1.6	Die Rolle des Wassers in Zirkonen	11
2.1.7	Metamiktisierung	12
2.1.8	Mikrorisse	15
2.1.9	Ursachen diskordanter U/Pb-Zirkon-Alter	15
2.2	Genese und Migration von Krustenfluiden	18
2.3	Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen	21
3	GEOLOGISCHER RAHMEN - HERKUNFT DES PROBENMATERIALS	23
3.1	Südwest-Skandinavische Domäne (Baltischer Schild)	23
3.1.1	Gunnarstan Granit (westlicher Gneiskomplex)	25
3.1.2	Görpjäörnap Syenit (östlicher Gneiskomplex)	26
3.1.3	Västervik-Gebiet (TIB)	26
3.1.4	Pb-Mobilisationen in Schweden durch Krustenfluide	26
3.2	Die Böhmisches Masse	28
3.2.1	Der Tachauer Orthogneis (Moldanubikum)	28
3.2.2	Granite aus dem Erzgebirge (Saxothuringikum)	31
3.2.3	Hydrothermale Vererzungen und Mineralisationen in der Böhmisches Masse	32
4	METHODEN	34
4.1	Isotopenanalytik	34
4.1.1	Grob- und Feinpräparation	34
4.1.2	Aufschlußverfahren	34
4.1.3	Isotopenverdünnungsmethode	35
4.1.4	Trennungverfahren	35

4.1.5	Massenspektrometrische Analyse	35
4.1.6	Berechnung der U/Pb-Alter	36
4.2	Geochemie	37
4.2.1	ICPMS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer)	37
4.2.1.1	Nachweisgrenzen	37
4.2.1.2	Auswertung der Rohdaten	38
4.2.2	LA-ICPMS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer mit Laser-Ablation)	39
4.2.2.1	Nachweisgrenzen	40
4.2.2.2	Auswertung der Rohdaten	40
4.2.3	EMS (Elektronenstrahlmikrosonde)	40
4.3	Hydrothermalversuche	44
5	ERGEBNISSE - NATÜRLICH ALTERIERTE ZIRKONE	46
5.1	Zirkone aus dem Gunnarstan Granit	46
5.1.1	U/Pb-Analytik	46
5.1.2	BSE- und SE-Bilder	47
5.1.3	Elementgehalte- und -verteilungen	51
5.1.4	Quantitative Untersuchungen mit der LA-ICPMS	57
5.2	Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit	57
5.2.1	U/Pb-Analytik	57
5.2.2	BSE-Bilder und Elementgehalte	58
5.3	Zirkone aus dem Västervik Gebiet	59
5.3.1	BSE-Bilder	59
5.3.2	Elementgehalte der Zirkone aus der Västervik Formation und dem Örö-Hamnö-Massif	60
5.4	Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis	62
5.4.1	BSE-Bilder	62
5.4.2	Elementgehalte und -verteilungen	63
5.5	Zirkone aus Graniten des Erzgebirges	64
5.5.1	BSE-Bilder	64
5.5.2	Elementgehalte	65
5.6	Vergleich der Mittelwerte der EMS-Daten der unterschiedlichen Phasen in den verschiedenen Proben	67
5.7	Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Arbeiten	73

6	ERGEBNISSE – HYDROTHERMALVERSUCHE	77
6.1	Zirkone aus dem Gunnarstan Granit	77
6.1.1	U/Pb-Analytik	77
6.1.2	BSE-Bilder und SE-Bilder	79
6.1.3	Quantitative Untersuchungen mit der EMS	82
6.1.4	LA-ICPMS-Analysen	88
6.1.5	ICPMS-Analysen an den Lösungsresiduen	89
6.2	Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit	90
6.3	Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Arbeiten	91
7	SR-ISOTOPIE-BESTIMMUNG AN ZIRKONEN	95
8	ZUSAMMENFASSEND E DISKUSSION UND AUSBLICK	97
9	LITERATURVERZEICHNIS	100

ANHANG

1 Einleitung

Die Bestimmung der U/Pb-Isotopie von Zirkonen ist eine bewährte Methode zur Datierung von Gesteinen. Doch gerade die Ursachen und die Interpretation diskordanter U/Pb-Alter sind bislang immer wieder Gegenstand von Diskussionen (MEZGER & KROGSTAD 1997). Mit der vorliegenden Arbeit soll ein weiterer Beitrag zum Verständnis der Entstehung diskordanter U/Pb-Alter, besonders unter dem Aspekt der Alteration durch natürliche Krustenfluide, geleistet werden.

Schon CARROLL (1953) wies darauf hin, daß Schwachstellen innerhalb von Zirkonen wie z.B. Einschlüsse und Zonierungen Angriffspunkte für mögliche Alteration bieten. Aus Experimenten mit Quell- und Grundwässern geht hervor, daß Ca- und Na-Bicarbonat-reiche Wässer Zirkon lösen können. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit den Analysedaten von NICKEL (1973) aus Experimenten bei Oberflächen-PT Bedingungen. CHUKLANTSEV & GALKIN (1967) weisen mit ihren Untersuchungen eine Löslichkeit von Zirkon in LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂ und Mg(OH)₂ bei Temperaturen über 300 °C nach. Ihre Auflösungsexperimente zeigen überdies, daß Zr und Si nicht in Lösung bleiben, sondern in Form von ZrO₂ bzw. als Hydrosilikat der Alkali- und Erdalkalielemente ausfallen. STERN et al. (1966) weisen an Zirkonen des „residual clay“ des Morton Gneises nach, daß bis zu 85 % des radiogenen Pb durch Grundwasser selbst unter Oberflächenbedingungen gelaugt werden können.

Im Zentrum der Diskussion steht vornehmlich die bevorzugte Laugung von radiogenem Pb (PIDGEON et al., 1966 und PIDGEON et al. 1974). Laugungsversuche an metamikten Zirkonen mit 2M NaCl-Lösung bei 1kbar führen zu einer stark temperaturabhängigen Laugung von Pb (56 % Pb-Verlust bei 1944 h Versuchsdauer und 350 °C gegenüber 80 % Pb-Verlust bei 11 h Versuchsdauer und 800°C). U wird unter diesen Versuchsbedingungen nur geringfügig gelaugt (2 % U-Verlust). Laugungsversuche von KOTOV et al. (1991) mit röntgenamorphen Zirkonen in 2 M NaCl-Lösung bei Temperaturen von 400-600 °C und 1 kbar Druck bestätigen eine geringere Laugung von U gegenüber Pb. HANSEN & FRIEDRICHSEN (1989) zeigen jedoch, daß die Laugung nicht nur auf das radiogene Pb beschränkt ist, sondern auch U in signifikanten Mengen aus den Zirkonen mobilisiert werden kann. Besonders die Ca-dominierten Basement Brines, die an die kristalline Umgebung in einer Tiefe von 10-15 km gebunden sind, spielen bei der Mobilisation beider Elemente eine entscheidende Rolle. BELOUS et al. (1997) weisen in Hydrothermalversuchen an metamikten und kristallinen Zirkonen mit 2 M Na₂CO₃-Lösung (T: 400-800 °C, P: 1-5 kbar) neben der Laugung von U und Pb eine Phasentransformation des Zirkons in Baddeleyite nach.

Untersuchungen der Metamiktisierung von Zirkonen (z.B. HOLLAND & GOTTFRIED 1955, CHAKOUMAKOS et al. 1987, WAYNE & SINHA 1988, LEE & TRUMP 1995) zeigen, daß im Zusammenhang mit der hydrothermalen Alteration von Zirkonen deren kristallchemischen Parameter und die Mikrostrukturen (besonders Mikrorisse) von ausschlaggebender Bedeutung

sind. KROGH & DAVIS (1975) weisen mit ihren Untersuchungen nach, daß bevorzugt gelaugte Bereiche innerhalb von Zirkonkristallen einer relativ hohen α -Dosis ausgesetzt waren. Nach SILVER & DEUTSCH (1963) plotten Zirkone mit niedrigem U-Gehalt näher am oberen Schnittpunktalter auf der Diskordia als Zirkone mit hohem U-Gehalt.

In Anbetracht der weitreichenden Verbreitung von Krustenfluiden (OLIVER 1992) und der zentralen Bedeutung der Altersdatierung mit dem U/Pb-System von Zirkonen (MEZGER & KROGSTAD 1997), sollen in der vorliegenden Arbeit die Kenntnisse auf dem Gebiet der hydrothermalen Alteration von Zirkonen durch natürliche Fluide (besonders den Ca-dominierten Basement Brines) vertieft werden. Unter dem Aspekt der Mobilisation von U und Pb ergeben sich für die Bearbeitung dieser Problematik folgende zentrale Fragestellungen:

- Gibt es in natürlichen Zirkonproben Hinweise für den Einfluß von hydrothermalen Alteration durch Ca-reiche Lösungen?
- Welche Grenzflächen sind bei diesem Alterationsprozeß von Bedeutung?
- Wie ändert sich die U/Pb-Isotopie in Zirkonen unter dem Einfluß von Ca-reichen Lösungen in Laborversuchen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden natürliche Zirkone aus Gesteinen der Südwestskandinavischen Provinz (Baltischer Schild), dem Moldanubikum und Saxothuringikum (Variszikum) untersucht. In diesen Gebieten zeigt sich die Aktivität von Krustenfluiden in Form von weitreichenden Pb-Mobilisationen (Baltischer Schild) (u.a. ROMER & WRIGHT, 1993 LARSON & TULLBORG 1998) und weitreichenden U-Vererzungszonen (Moldanubikum und Saxothuringikum) (u.a. STEMPROK & SELTMANN 1994, VAVRIN 1997). Weiterhin wurden Hydrothermalexperimente an einer diskordanten und einer konkordanten Zirkonprobe durchgeführt, um die Mobilisation von U und Pb im Labor nachzuvollziehen.

Das Verständnis der internen Strukturen von Zirkonen ist wichtig für die Auswahl aussagekräftiger Probenmaterialien bzw. Analysepunkte für die SHRIMP sowie Auflösung der Kristallisationsgeschichte und Interpretation von U/Pb-Altern (HARTMANN et al. 1997). Die Kristallstruktur des Zirkons ist eine Actinid-haltige Phase in kristallinen, polyphasen und keramischen atomaren Endlagern (HARKER & FLINTHOF 1984). Daher werden natürliche Zirkone auch verwendet, um die Auslaugung von Elementen von "waste form phases" unter Ablagerungsbedingungen zu untersuchen (GENTRY et al. 1982a und b, LUDWIG et al. 1984).

2 Stand der Forschung

2.1 Zirkon

2.1.1 Kristallstruktur

Zirkon gehört zur Gruppe der Orthosilikate und hat die (verallgemeinerte) Formel $ZrSiO_4$. Die prinzipiellen Strukturelemente bestehen aus Ketten von abwechselnden, kantenverbundenen SiO_4 -Tetraedern und parallel zur c-Achse verlaufenden ZrO_8 -Dodekaedern (ROBINSON et al. 1971, DAWSON et al. 1971). Die Ketten sind lateral über Ecken-verbundene Dodekaeder verknüpft. In Richtung der c-Achse sind die Dodekaeder gestaucht, so daß vier Sauerstoffatome näher an dem Zr liegen als die restlichen vier.

2.1.2 Kristallisation von Zirkonen

POLDERVAART (1956) und ALPER & POLDERVAART (1957) gelangen zu der Ansicht, daß sich die Zirkone innerhalb eines Plutons nicht wesentlich unterscheiden. KÖHLER (1970) hingegen kann im Leuchtenberger Granit drei Generationen von Zirkonen unterscheiden, die sich mit dem Differentiationsgrad des Magmas ändern. Er schließt neben ererbten Zirkonen auf ein zweiphasiges Zirkonwachstum. LARSEN & POLDERVAART (1957) gehen davon aus, daß Zirkon als Frühkristallinat in seiner Morphologie die physikochemischen Bedingungen zur Zeit seiner Kristallisation widerspiegelt. Speziell genannt werden Faktoren wie die chemische Zusammensetzung des Magmas, seine Viskosität, die Oberflächenspannung der Kristalle gegenüber der Schmelze und die Unterkühlungsrate der Schmelze. PUPIN (1980) sieht ebenfalls in der chemischen Zusammensetzung der Magmen die Hauptursache für das unterschiedliche Wachstum der Zirkonflächen. So weist er nach, daß sich in hyperaluminösen und hypoalkalinen Magmen verstärkt die (211) Pyramiden entwickeln, wogegen sich in hyperalkalinen und hypoaluminösen Magmen die (101) Flächen der Pyramide zeigen. Also ist das Aluminium-Alkali-Verhältnis des betreffenden Magmas für den Index A seiner Zirkonpopulation im Diagramm verantwortlich (siehe Abb. 2-1).

Für das Wachstum der Prismenflächen hingegen wird die Temperatur des jeweiligen Magmas zur Zeit der Kristallisation als ursächlich angesehen. Daher wird Zirkon auch von PUPIN & TURCO (1972) sowie von PUPIN (1980) als Geothermometer vorgeschlagen. Ferner soll auch der Wassergehalt des Magmas eine Rolle bei dem Wachstum der Zirkonflächen spielen. So wird bei wasserarmen Magmen die Zirkonkristallisation in einer frühen Phase angesiedelt, wogegen in wasserreichen Magmen die Kristallisation zwar früh beginnt, aber über einen längeren Zeitraum anhält. Unter diesen Bedingungen werden in den Zirkonen Spurenelemente wie U, Th und Y angereichert.

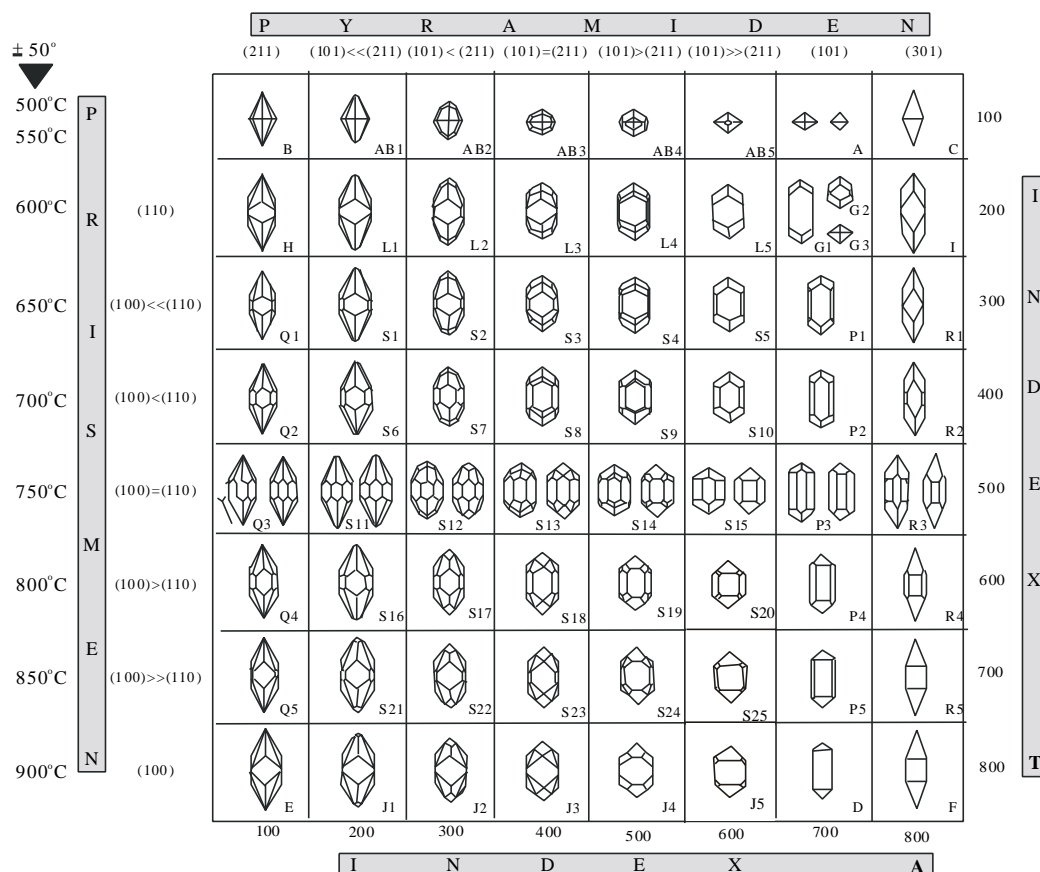


Abb. 2-1: Klassifikationsdiagramm für Zirkone nach PUPIN (1980).

Nach VAVRA (1990, 1994) reagieren die Prismenflächen (110) äußerst sensibel auf die Übersättigung des Magmas mit Zr. Dagegen werden die (211) Pyramidenflächen durch den Einbau von Fremdatomen in ihrem Wachstum gestört. Scharfe morphologische Diskontinuitäten im Wachstum von Zirkonkristallen während eines späten Stadiums der Kristallisation zusammen mit dem verstärkten Einbau von Fremdatomen wie U, Th, Y, P und REE resultieren nach VAVRA (1994) aus dem Auftreten von Inhomogenitäten im Magma. Nach BENISEK & FINGER (1993) hingegen ist die Ausbildung der Prismenflächen von der Temperatur des Magmas unabhängig und wird vermutlich eher durch chemische Bedingungen beeinflusst. So soll ein relativ zu Zr erhöhter U-Gehalt das Wachstum in Richtung (110) zugunsten (100) verhindern. Dadurch werden Kristalle mit einer Vorherrschaft der (100)-Prismenflächen gebildet. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu U wird auch Th als Faktor des Prismenflächenwachstums genannt. Da ein Zusammenhang der Prismenflächen von akzessorischem Zirkon und der Temperatur der Schmelze nicht gefunden werden konnte, stellen BENISEK & FINGER (1993) die Prismenmorphologie von Zirkonkristallen als Geothermometer in Frage.

2.1.3 Chemismus

Zirkon kommt in der Natur nie als reines $ZrSiO_4$ vor. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Elementen, die bisher in Zirkonen nachgewiesen wurden (bis zu 50, z.B. SPEER 1980). Die wichtigsten dieser Elemente mit ihren Ionenradien sind in Tab. 2-1 aufgeführt.

Nach der empirischen Goldschmidt'schen Regel, die bei einer Substitution Abweichungen der Ionenradien bis ca. 15 % toleriert, ergibt sich für Zr^{4+} -Substituenten ein Toleranzbereich von 0.71-0.97 Å und für Si^{4+} -Substituenten ein Toleranzbereich von 0.22-0.30 Å. Demnach könnten als Substituenten aufgrund ihrer Ionenradien nur Hf^{4+} und Pb^{4+} in die Zirkonstruktur eingebaut werden. Weniger kompatible Ionenradien besitzen Y^{3+} , U^{4+} und P^{5+} . Wichtige Elemente, die der Goldschmidt'schen Regel nicht genügen oder nicht in der entsprechenden Koordination vorliegen, sind Th^{4+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^{2+} , Al^{3+} sowie die Seltenen Erden Elemente (SEE). Die hohe Variationsbreite an Elementen, die bisher in Zirkonen nachgewiesen wurde, ist also durch einfache Substitutionsmechanismen nicht zu erklären.

	CN _[4]	CN _[6]	CN _[8]		CN _[4]	CN _[6]	CN _[8]
P⁵⁺	0.17	0.35		Ce³⁺			1.14
Si⁴⁺	0.26	0.40		Pr³⁺			1.14
Zr⁴⁺		0.72	0.84	Nd³⁺			1.12
Hf⁴⁺		0.71	0.83	Sm³⁺			1.09
Pb²⁺		1.18	1.29	Eu³⁺			1.07
Pb⁴⁺		0.77	0.94	Gd³⁺			1.06
Th⁴⁺		1.00	1.06	Tb³⁺			1.04
U⁴⁺		0.97	1.00	Dy³⁺			1.03
Al³⁺	0.39	0.53		Ho³⁺			1.02
Y³⁺		0.89	1.02	Er³⁺			1.00
Ca²⁺		1.00	1.12	Tm³⁺			0.99
Fe²⁺	0.63	0.77		Yb³⁺			0.98
Fe³⁺	0.49	0.64		Lu³⁺			0.97
La³⁺		1.06	1.18				

Tab. 2-1: Ionenradien [Å] der bisher in Zirkonen nachgewiesenen Elemente nach SHANNON & PREWITT (1969).

Gekoppelte Substitutionsmechanismen können allerdings den Einbau verschiedener anderer Kationen ermöglichen (MUMPTON & ROY 1961, RAMAKRISHNA et al. 1969, WATSON 1980). So ist der Einbau von tetravalenten Kationen durch isomorphe Substitution des Zr^{4+} möglich (z.B. $[Hf, U, Th]^{4+} \leftrightarrow Zr^{4+}$). Der Ladungsausgleich beim Einbau von trivalenten Ionen auf die Zr-Gitterplätze kann durch gekoppelte Substitution mit P^{5+} nach dem Schema $[Y^{3+}$ oder $HREE^{3+} + P^{5+}] \leftrightarrow [Zr^{4+} + Si^{4+}]$ erfolgen und ist als Xenotim-Typ bekannter Austausch bereits intensiv erforscht (z.B. DENNEN & SHIELDS 1956, CARUBA et al. 1974, ROMANS et al. 1975, HINTON AND UPTON 1991). Weitere bisher nachgewiesene Elemente in Zirkonen wie Ca, Fe,

Al, Ti, Sc, Nb und (OH) sind vorzugsweise in metamikten Zirkonen zu finden (u.a. SOMMERAUER 1974 und 1976, AINES & ROSSMANN 1986). Die Anwesenheit dieser in der Zirkonstruktur inkompatiblen Elemente wird auf das Vorhandensein von Gitterfehlstellen in den metamikten Bereichen zurückgeführt. WAYNE & SINHA (1988) ordnen besonders Ca- und Fe-Gehalte in Zirkonen Einschlüssen wie Apatit und Sphen zu. Nach ihren Untersuchungen am Henderson Gneis (Brevard Fault Zone, North Carolina) finden sich diese Einschlüsse vorzugsweise an Korngrenzen und Mikrorißoberflächen und sind genetisch an Mylonitisierungsprozesse gebunden. Untersuchungen an einem Ultramylonit-Zirkon deuten jedoch darauf hin, daß auch Teile des Zirkons selbst an Ca angereichert sind.

Nach FRONDEL (1953) ist aufgrund des OH-Einbaus in metamiktisierte Zirkone ein Si-Defizit zu erwarten. ROMANS et al. (1975) finden eine eindeutige negative Korrelation zwischen Si/(Zr+Hf)-Verhältnis und dem Y-Gehalt von Zirkonen, was auf eine selektive Abreicherung des Si schließen läßt. Sie leiten aus dieser Korrelation ein Maß für den Fremdelementersatz in Zirkonen ab. Untersuchungen von MEDENBACH (1976) hingegen zeigen, daß metamikte Zirkone eher einen Trend zur relativen Anreicherung von Si aufweisen, was auf den erhöhten Ersatz des Zr durch Fremdelemente zurückzuführen ist.

Zr und Hf bilden ein klassisches kohärentes Elementepaar in der Geochemie. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion sind die Ionenradien der beiden Elemente nahezu identisch, womit ihr geochemisch sehr ähnliches Verhalten begründet ist. Zirkone verschiedener Gesteine zeigen im allgemeinen eine große Variationsbreite in ihren Hf-Gehalten. Daher versuchten einige ältere Autoren aus dem $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ -Verhältnis petrogenetische Deutungen abzuleiten (z.B. BUTLER & THOMPSON 1965). Arbeiten von SILVER & CHODOS (1966) und GULSON (1969) zeigen allerdings starke Heterogenitäten in den $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ -Verhältnissen innerhalb morphologischer Einheiten und in einzelnen Kristallen selbst, die auf Ungleichgewichte während der Kristallisation hindeuten und damit eine petrogenetische Deutung fraglich erscheinen lassen.

Y- und P-Gehalte von Zirkonen werden in der Regel mit dem Ersatz des Zr^{4+} durch Y^{3+} und des Si^{4+} durch P^{5+} in gekoppelter Substitution erklärt (DENNEN & SHIELDS 1956, FUJIWARA et al. 1965, ROMANS et al. 1975). Zusammen mit Y werden die geochemisch sehr ähnlichen Seltenen Erden Elemente in Zirkone mit eingebaut. Aufgrund kleinerer Ionenradien werden von den REE bevorzugt die im Periodensystem zwischen Gd und Lu stehenden Elemente in Zirkone eingebaut.

Wie Zr-Hf bilden auch Th-U ein geochemisches Elementepaar. Sie besitzen sehr ähnliche Ionenradien, kommen beide überwiegend im 4-wertigen Zustand vor und sind ausgesprochen lithophil.

Ein wichtiger Faktor bei der Frage nach der Kompatibilität von Pb in Zirkonen ist die Oxidationsstufe von Pb in natürlichen Systemen. Von den drei Möglichkeiten der Oxidationszustände Pb^0 , Pb^{2+} und Pb^{4+} besitzt nur Pb^{4+} den Ionenradius und die Ladung, die zur Substi-

tution von Zr^{4+} erforderlich ist. Da unter magmatischen oder metamorphen Bedingungen nur das Pb^0 und Pb^{2+} stabil ist, ist ein gewöhnlich inkompatibles Verhalten von Pb gegenüber Zirkon zu erwarten (WATSON et al. 1997). HANCHAR (1996) zeigt jedoch, daß auch Kationen, die aufgrund ihrer Ladung eigentlich Zr^{4+} nicht substituieren können, ohne Ladungsausgleich in beträchtlichen Konzentrationen in das Kristallgitter der Zirkone eingebaut werden (z.B. 1.2 Gew.% Dy^{3+} für Zr^{4+}). Dies deutet daraufhin, daß Pb^{2+} nicht zwangsläufig komplett bei der Kristallisation von Zirkonen ausgeschlossen werden muß. WATSON et al. (1997) postulieren eine gekoppelte Substitution Pb^{2+} und P^{5+} nach dem Schema $[2P^{5+} + M^{2+}] \leftrightarrow [2Si^{4+} + Zr^{4+}]$ ähnlich der Xentotim-Typ Substitution. Ihre Arbeiten zeigen, daß verfügbares P in hydrothermalen Systemen bei Wachstumstemperaturen unter 500 °C nicht in die kristallisierenden Zirkone eingebaut wird, ohne daß Pb^{2+} komplett aus der Zirkon-Struktur ausgeschlossen wird. Sie vermuten unter diesen Bedingungen einen Ladungsaustausch durch Substitutionsmechanismen mit H^+ analog den Substitutionen die bereits von WOODHEAD et al. (1991) für Zirkone umfangreich dokumentiert wurde: $[M^{3+} + H^+] \leftrightarrow [Zr^{4+}]$ oder $[M^{3+} + OH] \leftrightarrow [Zr^{4+} + O^{2-}]$ und $[4H^+] \leftrightarrow [Si^{4+}]$. Für den Einbau von Pb ergibt sich demnach folgendes Substitutionsschema: $[Pb^{2+} + 2H^+] \leftrightarrow [Zr^{4+}]$. Aus Hydrothermalversuchen und Synthetisierungsexperimenten folgern WATSON et al. (1997), daß Zirkone unter hydrothermalen oder "nassen" metamorphen Wachstumsbedingungen im Vergleich zu "trockenen" Wachstumsbedingungen deutlich mehr Pb einbauen.

Betrachtet man nun das radiogene Pb im Zirkon, so stellt sich die Frage, ob das kompatible Pb^{4+} im Kristallgitter stabil ist. Obwohl radiogene Pb-Atome aus tetravalenten Mutterisotopen hervorgehen (U^{4+} und Th^{4+}), müssen sie nicht zwangsläufig ebenfalls tetravalent sein. Nach SCHMALZRIED (1984) nehmen radiogene Pb-Atome aufgrund des schnellen Elektronen- und Vakanzen-transportes in Kristallen Valenzen entsprechend der f_{O_2} die Valenzform des Muttergesteins an.

Die Fremdelemente sind zumeist nicht homogen über den gesamten Kristall verteilt. SOMMERAUER (1976) postuliert eine Mehrphasigkeit von Zirkonen. Seine Untersuchungen zeigen, daß Zirkone sich häufig aus zwei verschiedenen Zirkonsubstanzen zusammensetzen:

- aus gut-kristallinen, Fremdelement-armen, einphasigen Zonen $\Rightarrow Z_K$ -Phase
- aus metamikten, Fremdelement-reichen, mehrphasigen Zonen $\Rightarrow Z_M$ -Phase

Der Begriff Phase ist hier im kristallchemischen und physikalischen Sinne gebraucht. Während die Z_K -Phase im Verlauf der post-kristallinen Abkühlung stabil bleibt, finden in der Z_M -Phase Entmischungsprozesse statt. Aufgrund der mit sinkender Temperatur abnehmenden Löslichkeit für Fremdelemente in der Z_M -Phase, findet eine Entmischung in Z_K - und Z_M -Domänen statt. Für einen zweiten Entmischungsprozeß wird die Metamiktisierung in den Fremdelement-reichen Z_M -Phasen verantwortlich gemacht. Die in der Z_M -Phase enthaltenen Ionen erfahren eine strahlungsinduzierte Mobilität, die zur Entmischung der Z_M -Phase in zwei Mikrogelphasen führt. Die eine Phase besteht aus ZrO_2 -reichen kugeligen Gebilden und die

andere Phase stellt eine SiO₂-reiche Matrix dar. Fremdelemente mit übergroßen Ionenradien hinsichtlich Zr und Si werden vermutlich aufgrund geringer Mobilität an den Phasengrenzen abgesetzt (SOMMERAUER 1976).

2.1.4 Auflösungskinetik von Zirkonen

CARROLL (1953) kann in Auflösungsexperimenten mit destilliertem Wasser einen 10 %-igen Gewichtsverlust der Zirkonkristalle nachweisen, welcher vermutlich auf die Auflösung von Einschlüssen oder anderen Mineralen innerhalb der Zirkonkristalle zurückzuführen ist. CHUKLANTSEV & GALKIN (1967) zeigen anhand von Versuchen mit verschiedenen Lösungen (LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂ und Mg(OH)₂, daß Zr und Si nicht in Lösung bleiben, sondern in Form von ZrO₂ bzw. als Hydrosilikat der Alkali- und Erdalkalielemente ausfallen. TOLE (1985) führt Experimente an amorphen und kristallinen Zirkonen durch, um die Auflösungskinetik von Zirkonen zu untersuchen. Untersucht werden U-, Zr- und Si-Gehalte in den Lösungsresiduen. Er zeigt, daß die Auflösung von amorphen Zirkonen bei niedrigen Temperaturen (< 80 °C) der Kinetik erster Ordnung folgt. Die Aktivierungsenergie für die Auflösungsreaktion liegt bei 12.8 K cal/mol. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen für die amorphen Zirkone eine beginnende Peakbildung infolge der Auflösungsexperimente bei Temperaturen > 60 °C. Dies wird auf die Bildung von ZrO₂ und später ZrSiO₂-Phasen zurückgeführt und erklärt die nicht meßbaren Zr-Konzentrationen in den Lösungsresiduen. Demgegenüber zeigt Si eine zunehmend ansteigende Konzentration bei steigenden pH- und Temperaturwerten, U hingegen ist in den Lösungsresiduen nachweisbar, zeigt jedoch keine Systematik. Hohe Konzentrationen von Si sind vermutlich in der langsamen Ausfällungskinetik von ZrSiO₄ (TOLE 1982) begründet. Versuchsreihen mit kristallinen Zirkonen zeigen, daß diese in wäßrigen Lösungen thermodynamisch stabil sind. Die Konzentrationen der gemessenen Elemente lagen grundsätzlich unter 0.05 ppb.

Die Untersuchungen von TOLE (1985) bestätigen die Annahme von PRIGOGINE (1961) daß amorphe Phasen eine niedrigere Stabilität als die korrespondierenden kristallinen Phasen besitzen. Dies kann sich in zweifacher Weise auf die Auflösungskinetik auswirken:

- erhöhte Affinität für eine Auflösungsreaktion führt zu einer gesteigerten Auflösungsrate,
- erhöhte Löslichkeit der amorphen Phase.

2.1.5 Diffusion im Zirkon

Die wichtigsten kristallchemischen Faktoren, die die Diffusionsraten in Oxiden und Silikaten bestimmen, sind: (1) die Anionen-Porosität der Struktur (beeinflußt die relative Mobilität eines Ions in verschiedenen Materialien), (2) die elektrostatische Raumenergie (Madelung Energie) der Ionen (beeinflußt die relative Mobilität verschiedener Ionen in demselben Material) und (3) die Größe der Ionen (beeinflußt ebenfalls die relative Mobilität verschiedener Ionen in demselben Material). Die Anionen-Porosität ist definiert als:

$$\text{Anionen - Porosität} = \frac{V_{\text{Elementarzelle}} - V_{\text{Anionen}}}{V_{\text{Elementarzelle}}}$$

Die Anionen-Porosität liegt für Zirkon bei 35.9 %. Die elektrostatische Raumenergie ist die Arbeit, die aufgebracht werden muß, um ein Ion über eine infinite Entfernung auf seine Gitterposition zu bringen (DOWTY 1980). Die Diffusion innerhalb einer festen Substanz ist beschrieben durch das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz (FICK 1855):

$$dc/dt = D_v \nabla^2 c$$

c: Konzentration der diffundierenden Substanz

t: Zeit

D_v : Volumen-Diffusions-Koeffizient

∇ : Konzentrationsgradient

Die Diffusion von Atomen in einem Kristall kann durch verschiedene Platzwechselfvorgänge geschehen (Abb. 2-2).

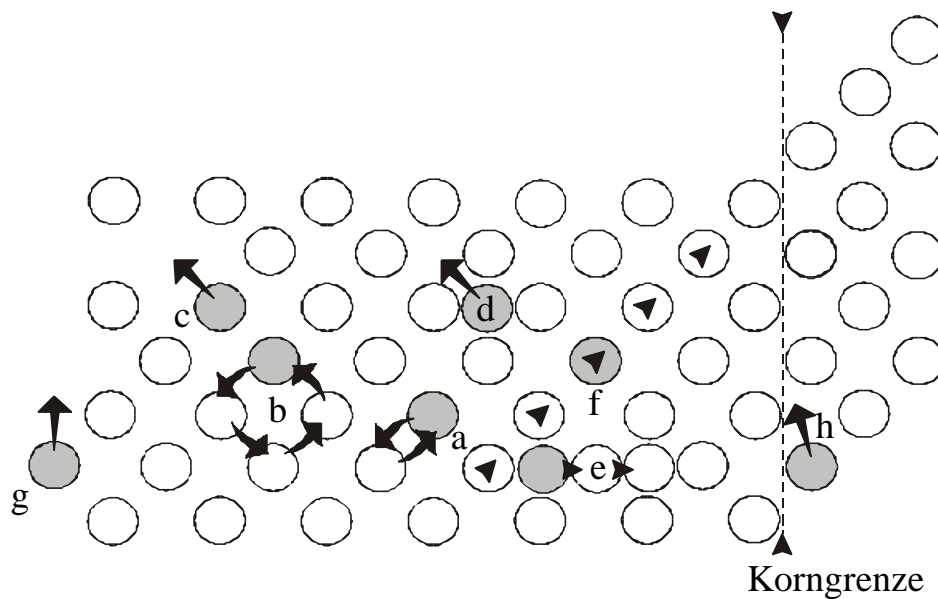


Abb. 2-2: Die verschiedenen in einem Kristall möglichen Diffusionsprozesse (nach BOCQUET et al. 1983). Die dunkel markierten diffundierenden Atome können Eigenatome des Kristalls oder Fremdatome sein. (a) Direkter Platzwechsel, (b) zyklischer Platzwechsel, (c) Leerstellendiffusion, (d) direkte Zwischengitterdiffusion, (e) indirekte Zwischengitterdiffusion, (f) „Crowded Ionen“ (eingeschobenes Atom in einer Stoßkette im Gitter), (g) Oberflächendiffusion, (h) Korngrenzendiffusion.

Die Anwesenheit von Wasser beschleunigt Diffusions- und Reaktionsraten in Kristallen. Nach WYART & SABATIER (1958) und DONNAY et al. (1959) sind diese Effekte vermutlich auf eine Schwächung der Bindung zwischen O und Si durch Hydroxylierung des O zurückzuführen.

Im Zusammenhang mit der Diskussion um Pb-Verlust als Ursache für diskordante U/Pb-Alter ist die Frage von Diffusionskoeffizienten für Pb und U in Zirkonen von großem Interesse. Die relative Unlöslichkeit von Zirkonen in krustalen Schmelzen und Fluiden und seine grundsätzliche Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischer und physikalischer Verwitterung führt oftmals dazu, daß innerhalb eines einzigen Zirkonkristalls mehrere Generationen von geochemischen Informationen konserviert sind. Diese Tatsache legt die Annahme nahe, daß die Diffusionsraten der meisten Elemente im Zirkon sehr langsam sind (CHERNAK et al. 1997). Ein Faktor, der Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen verschiedenen Elementen entscheidend beeinflusst, ist der Unterschied in den verschiedenen Ionenradien verschiedener Elemente. Diese Unterschiede sind auch schon bei der Inkorporation der Fremdelemente von enormer Wichtigkeit. So werden von den Seltenen Erden bevorzugt die schweren Seltenen Erden in die Zirkonstruktur eingebaut (u. a. NAGASAWA 1970, WATSON 1980, HINTON & UPTON 1991). Nach CHERNAK et al. (1997) sind Seltene Erden im Zirkon aufgrund ihrer äußerst geringen Diffusionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß der meisten geologischen Prozesse als immobil zu betrachten. Aus diesem Grunde sind oftmals feinste oszillatorische Zonierungen und isotopische Signaturen ererbter Kerne gut konserviert. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente U, Th, Hf innerhalb von Zirkonkristallen ist ebenfalls äußerst gering. Auch hier ist eine scharfe Zonierung zwischen U, Th, Hf-reichen und U, Th,

Hf-armen Zonen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gut erhalten (CHERNIAK et al. 1997). Beachtet werden muß jedoch, daß die Untersuchungen der Diffusionsgeschwindigkeiten sich in diesen Arbeiten auf kristalline Zirkone beziehen. Auf metamikte Zirkone sind diese Diffusionskoeffizienten nicht übertragbar, da Diffusionen aufgrund der Vielzahl von Gitterfehlstellen vermutlich deutlich beschleunigt ablaufen. Nach LEE et al. (1997) sind als Wegsamkeiten für diffusiven Stofftransport ausgedehnte Defektstrukturen wie Gitterfehlstellen, Entmischungslamellen, Mikroporen, Mikrorisse und Spaltspuren von erheblicher Bedeutung bei der Betrachtung der Diffusion von Elementen in Kristallen. Er entwickelt daher ein Modell, das sowohl die Volumen-Diffusion im Kristallgitter als auch die Diffusion über hoch-diffusive Wegsamkeit berücksichtigt. Um solch eine sogenannte Multipfad-Diffusion von einer gewöhnlichen Volumen-Diffusion zu unterscheiden, führt LEE (1995) drei Schlüsselkriterien auf:

- Konzentrationsprofile, die nicht dem Fick'schen-Gesetz folgen,
- gesteigerte Diffusion mit zunehmender Korngröße,
- fehlende Korrelation zwischen Korngröße und Schließungstemperatur.

Resultierend aus dem erhöhten Gesamt-Diffusionskoeffizienten können integrierte Alter und effektive Schließungstemperaturen deutlich unter jenen liegen, die ausschließlich auf Volumen-Diffusionsmechanismen basieren.

MEZGER & KROGSTAD (1997) unterscheiden vier Fälle, in denen Pb den Zirkon verlassen kann:

- Diffusion in metamikten Zirkonen,
- Diffusion in kristallinen Zirkonen,
- Leaching aus metamikten Zirkonen,
- Rekristallisation von metamikten Zirkonen.

2.1.6 Die Rolle des Wassers in Zirkonen

Zirkon wird häufig als ein wasserfreies Mineral betrachtet, verschiedene Studien belegen jedoch die Gegenwart von wasserhaltigen Komponenten in natürlichen Zirkonen (u. a. FRONDEL 1953, FRONDEL & COLETTE 1957, COLEMAN & ERD 1961, MUMPTON & ROY 1961, KRSTANOVIC 1964, GÖRZ 1974, CARUBA et al. 1985, WOODHEAD et al. 1991). Die wasserhaltigen Komponenten sind H₂O oder OH (oder eine Kombination aus beiden) in Gehalten bis zu 16.6 Gew.%. Im Falle einer Metamiktisierung kann Wasser in die Kristalle eindringen und die Kristallstruktur durch Ladungsausgleich stabilisieren (AINES & ROSSMANN 1986). Nach MUMPTON & ROY (1961) wird das H₂O molekular in den metamiktisierten Bereichen absorbiert. Im Gegensatz dazu nehmen FRONDEL (1953), FRONDEL & COLETTE (1957) und PIGORI & VANIALE (1966) eine Substitution von SiO₄⁴⁻ durch OH₄⁴⁻- Tetraeder an (ebenso wie im Coffinit) und erklären so das Siliziumdefizit in einigen Hydrothoriten und Hydrozirkonen. Zumeist wird vermutet, daß das Wasser erst nach der Kristallisation in das Kristallgitter von

Zirkonen aufgenommen wird, da sich eine Hydratation leicht vollziehen kann, wenn durch radioaktiven Zerfall eine Vielzahl von Gitterfehlstellen erzeugt wurden. CARUBA et al. (1985) vergleichen synthetische, hydroxylierte Zirkone mit natürlichen, hydroxylierten Zirkonen. Sie führen die Instabilität des Zirkongitters gegenüber radioaktiver Strahlung auf das Vorhandensein von $(\text{OH}, \text{F})_4$ -Tetraedern, die die Kristallstruktur schwächen und eine Metamiktisierung ermöglichen, zurück. SAHEMA (1981) postuliert, daß eine initiale Zonierung mit unterschiedlichen Wassergehalten im Kristall zu einer korrespondierenden Zonierung im Metamiktisierungsgrad führt. Viele Minerale mit hohen Konzentrationen an radioaktiven Elementen zeigen keine Hydroxylierung und Metamiktisierung (z.B. Uraninit UO_2 , Autunit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, Thorianit ThO_2). Daraus schließen CARUBA et al. (1985), daß metamikte Zirkone in einer wasser- und fluorhaltigen Umgebung, angereichert an radioaktiven Elementen und SEE bei niedrigen Temperaturen kristallisiert sein müssen.

Eine weitere Rolle von H_2O in Zirkonen ist der vermutete starke Einfluß auf den Metamiktisierungsprozeß und die Rekristallisation. Über die Mechanismen der Prozesse, die sich dabei abspielen, herrscht bislang allerdings Uneinigkeit. Nach FRONDEL & COLETTE (1957) erniedrigt H_2O die Rekristallisationstemperatur und erhöht die Rekristallisationsrate metamikter Zirkone. PAVLOVIC & KRSTANOVIC (1965) zeigen in ihren Untersuchungen, daß H_2O den Metamiktisierungsprozeß aufhält. CARUBA et al. (1985) hingegen zeigen mit Vergleichen zwischen synthetisierten hydroxylierten Zirkonen und natürlichen Proben, daß OH essentiell für die Metamiktisierung ist. AINES & ROSSMANN (1985, 1986) schreiben dem OH eine Stabilisierung des metamikten Zustandes zu.

2.1.7 Metamiktisierung

Der Begriff Metamiktisierung bezeichnet den Übergang vom kristallinen zum aperiodischen oder amorphen Stadium durch Zerfall radioaktiver Elemente (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) und deren Tochterprodukte (EWING 1994). Die Entstehung von Gitterfehlstellen im Kristall resultiert aus der Kollision von Atomen im Zirkon mit radioaktiven Zerfallsprodukten (PABST 1952; CHADDERTON 1965, EWING et al. 1987). NASDALA et al. (1995) zeigen mit ihren Untersuchungen, daß es an den Grenzflächen von U-reichen Zonen zu U-armen Zonen keine „Höfe“ von radioaktiven Strahlungsschäden gibt. Aus diesem Grund müssen α -Rückstoßteilchen die treibende Kraft bei der Entstehung radioaktiv induzierter Gitterdefekte sein, da über Distanzen von 1-1.5 μm zwischen U-reichen und U-armen Zonen keine Strahlungsschäden mehr zu beobachten sind.

Metamiktisierung in natürlichen Mineralen ist häufig nicht gleichmäßig ausgebildet, sondern zeigt oftmals Zonierungen (BURSILL & MCLAREN 1966, HEADLEY et al. 1982, SCHÄRER & ALLEGRE 1982).

Für den Übergangsprozess aus dem kristallinen zum aperiodischen oder amorphen Stadium werden verschiedene Mechanismen postuliert: (1) homogene Prozesse durch Konzentration von Defektstrukturen bis zum Erreichen eines kritischen Wertes (OKAMOTO & MESHII 1988,

FECHT & JOHNSON 1988, WOLF et al. 1990, LAM & OKAMOTO 1994a, 1994b), (2) einen heterogenen Prozeß durch „Cascade-Quenching“ und Überlappung mit steigender Strahlungs-dosis (MELDRUM et al. 1998, WANG et al. 1998a und 1998b).

MURAKAMI et al. (1991) unterscheiden (basierend auf Röntgendiffraktometrischen und HR-TEM Untersuchungen) drei Stadien bei der Akkumulation von Defekten in der Kristallstruktur von Zirkonen:

- **Stadium I** ($< 3 \times 10^{15}$ a-Zerfällen/mg): die Strahlungsschäden äußern sich in Akkumulation von isolierten Punktdefekten und verursachen eine Expansion und Verzerrung der Elementarzellen,
- **Stadium II** (3×10^{15} bis 8×10^{15} a-Zerfälle/mg): zeigt kristalline Regionen mit Punktdefekten und amorphen Spuren, die von überlappenden α -Recoil-Kernen verursacht wurden; mit Zunahme der Strahlungs-dosis werden geschädigte kristalline Regionen in aperiodische Regionen konvertiert, es erfolgt jedoch keine weitere Ausdehnung der Elementarzellen in den kristallinen Bereichen,
- **Stadium III** ($> 8 \times 10^{15}$ a-Zerfälle/mg): das Material ist komplett aperiodisch. Einige Autoren postulieren als Endglied der Metamiktisierungsgeschichte die Bildung von ZrO_2 und SiO_2 (u.a. PELLAS 1965, LIPOVA et al. 1965, FARGES & CALAS 1991). Diese Annahme können MURAMAKI et al. (1991) mit ihrer Arbeit nicht bestätigen.

GIBBSON (1972) postuliert das „Doppelte Überlappungs-Model“, bei dem jedes Atom in einer periodischen Anordnung mindestens dreimal durch strahlungsinduzierte Kaskaden versetzt werden muß, bevor die Periodizität des Gitters zerstört wird.

Eine andere Theorie für die Beschreibung von Strahlungsschäden in Kristallen basiert auf dem Konzept des „gesteuerten Phasenüberganges“ (DPT). Hinter der Theorie des DPT steckt die Idee, daß die Rolle der Entropie im thermodynamischen Phasenübergang im Falle der radioaktiven Strahlungsschäden durch den Prozeß der „Verzufälligung“ atomarer Positionen durch ballistische Ereignisse übernommen wird. Die Versetzung von Atomen aus ihren Gitterplätzen ist ähnlich der Hoch-Temperatur-Phase in der Entropie thermodynamisch generiert wird (MARTIN & BELLON 1997).

Die Struktur von metamikten Zirkonen ist immer noch Gegenstand von Diskussionen. BURSILL & MCLAREN (1966) postulieren leicht misorientierte Zirkon-Kristallite, andere Autoren vermuten Mischungen von kristallinem SiO_2 und ZrO_2 (u.a. PELLAS 1965 und WASELEVSKI et al. 1973). Neuere röntgenspektrometrische Untersuchungen widerlegen diese Vermutungen (NAKAI et al. 1987, SUGIYAMA & WASEDA 1989, FARGES & CALAS 1991). Wahrscheinlicher erscheint hingegen, daß die metamikten Bereiche aus kristallinen und amorphen Domänen (SOMMERAUER 1976) und $ZrSiO_4$ Glas (HOLLAND & GOTTFRIED 1955, VANCE 1975, YADA et al. 1981 und 1987, HEADLEY et al. 1982, Weber et al. 1994) zusammengesetzt sind. Unterstützt werden diese Theorien von WOODHEAD et al. (1991). Nach ihren Untersuchungen der IR Spektren von metamikten Zirkonen fehlen die „external mode bands“,

die vermutlich nur Zr-O-Bindungen enthalten. Dies weist darauf hin, daß das unmittelbare Umfeld von Zr^{4+} Ionen hochgradig gestört sein muß. Im Gegensatz dazu sind die „internal mode bands“, die vermutlich ausschließlich Si-O-Bindungen enthalten, lediglich geschwächt und aufgeweitet, die Umgebung der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder ist jedoch überwiegend erhalten geblieben.

Untersuchungen von SALJE et al. (1999) bestätigen die Modellvorstellung von verschiedenen gut kristallinen Domänen als Resultat von Metamiktisierung. Sie fanden bei niedrigen Strahlendosen ($< 0.06 \times 10^{15}$ a-Zerfälle/mg) kleinräumige Defektstrukturen mit vergrößerten Gitterparametern in einer periodischen Matrix. Die Größe dieser Regionen beträgt 5 nm (wie z.B. auch bei YADA et al. 1981). Bei höheren Strahlendosen ($< 4 \times 10^{18}$ a-Zerfälle/mg) wurde eine Akkumulation der Defektstrukturen in den verbleibenden periodischen Domänen beobachtet. Eine komplette Amorphisierung konnte in ihren Experimenten jedoch nicht festgestellt werden. Selbst bei den höchsten Strahlungsdosen (7.3×10^{18} a-Zerfälle/mg) fanden sich immer noch eine geringe Anzahl von gut kristallinen Regionen mit hoher Dichte. Das Auftreten dieser Regionen kann verschiedene Ursachen haben: (1) rekristallisierte, unzerstörte Körner nach HOLLAND & GOTTFRIED (1955), (2) nicht-einheitliche Strahlungsschäden die zu stark und weniger stark zerstörten Regionen führen (MURAKAMI et al. 1991) und (3) Ausübung von Stress auf kristalline Domänen durch Volumenzunahme in den zerstörten Regionen. Nach SALJE et al. (1999) ist dieser Stress heterogen und nimmt mit zunehmendem Anteil von stark zerstörter Matrix ab, da der lokale Stress auf kristalline Domänen durch makroskopisches Schwellen reduziert wird. In diesem Falle kann der abnehmende Stress an den Grenzflächen zwischen den kristallinen und zerstörten Domänen zu einer Ausdehnung der kristallinen Substanz führen. Ihre Untersuchungen zeigen jedoch, daß auch die verdichteten Domänen immer noch eine Zirkonstruktural besitzen. Eine Auftrennung in Si-reiche und Zr-reiche Regionen konnte nicht beobachtet werden. MELDRUM et al. (1998) fanden Hinweise auf ein flüssigkeitsähnliches Stadium in den strahlungsinduzierten Versetzungskaskaden von Zirkonen. Bestrahlungsversuche bei 950 K führten zur Zerlegung der Zirkonstruktural in tetragonales ZrO_2 und amorphes SiO_2 .

Der Prozeß der Metamiktisierung kann zu einem Anstieg der Lösungsfähigkeit (EWING et al. 1983, TOLE 1985) und zu Mikrorißbildung (u.a. PETERMAN et al. 1986, CHAKOUMAKOS et al. 1987) führen und somit die U/Pb-Systematik von Zirkonen stören. Seit 1955 wurde beachtliche Forschungsarbeit an kristallinen und metamikten Zirkonen geleistet. Zusammenfassend sind folgende Effekte durch a-recoil-Strahlung induzierte Strahlungsschäden in Zirkon festzuhalten: (1) Abnahme der Dichte (17 %), (2) Abnahme der Brechungsindices und Doppelbrechung bis zum isotropen Zustand, (3) Verdunklung der Farbe, (4) Abnahme der Intensität und Verbreiterung der Absorptionsbanden, (5) Zunahme von Thermolumineszenz, (6) Aufweitung, Intensitätsabnahme und Verschiebung der Beugungsmaxima zu niedrigeren 2θ Werten, was der Zunahme des Volumens der Elementarzellen entspricht (5 %), (7) Abnahme des Elastizitätsmoduls (70 %), (8) Abnahme der Härte (40 %), (9) Abnahme des Poisson's

Verhältnis (7 %), (10) Abnahme der Wärmeleitfähigkeit, (11) Zunahme von adsorbiertem H₂O, (12) Zunahme der Suszeptibilität für Auflösung und (13) Zunahme der chemischen Diffusion (u.a. PAPST 1952, EWING 1975, SPEER 1982, EWING et al. 1987, CHAKOUMAKOS et al. 1987).

2.1.8 Mikrorisse

Ein Phänomen, daß mit der Entwicklung von Metamiktisierung in engem Zusammenhang steht, ist die Volumenzunahme in den defekten Zonen. Schon HOLLAND & GOTTFRIED (1955) wiesen mit Messungen der Elementarzellen-Parameter nach, daß mit ansteigendem Grad von Metamiktisierung a_0 und b_0 zunehmen. Die am stärksten metamiktischen Bereiche zeigten eine Ausdehnung der Elementarzellen um ca. 5.2 %. Aus der stark unterschiedlichen Expansion von U-reichen und U-armen Zonen resultiert ein interner Streß im gesamten Zirkonkristall, der unter Umständen groß genug sein kann, um zur Entstehung von Mikrorissen im Kristall zu führen. LEE & TRUMP (1995) entwickelten ein Model, daß die Entwicklung von Streß in n kugelförmigen Schalen mit jeweils unterschiedlichen elastischen Eigenschaften und volumetrischen Veränderungen beschreibt. Die drei wichtigsten Faktoren, die die Entwicklung von Mikrorissen in Zirkonen kontrollieren sind: 1. Grad der Metamiktisierung, 2. relative Schalendicke und 3. Umgebungsdruck. Die starke Abhängigkeit von Umgebungsdruck und Entstehung der Risse führt dazu, daß in tieferen Krustenbereichen bevorzugt radiale Risse gegenüber konzentrischen ausgebildet werden. Das Vorhandensein eines netzwerkartigen Mikroriß-Systems in Zirkonen erlaubt zirkulierenden Krustenfluiden das penetrative Durchdringen des gesamten Zirkonkristalls und ermöglicht die Mobilisation von U und Pb. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Auftreten von Mikrorissen nicht nur in der U/Pb-Geochronologie von erheblicher Bedeutung, sondern kommt auch im Bereich der Erforschung radioaktiver Endlager zum Tragen.

HARTMANN et al. (1997) können anhand von BSE-Bildern und quantitativen Analysen mit der EMS das Verheilen von Mikrorissen nachweisen. Die Untersuchungen zeigen, daß das Verheilen der Risse unabhängig von ihrer Position im Kristall ist. D.h. alte Kerne können überall im Kristall frakturiert und verheilt werden, so daß jüngeres Material ebenso überall im Kristall zu finden ist, unabhängig von seiner kristallinen oder metamorphen Geschichte. Die Arbeit zeigt, daß Hf, Y und U von externen Quellen dem Kristall zugeführt werden können. Variable Elementzusammensetzungen des Fluids führen hier zu variablen Anreicherungen im Kristall. Der Mangel an systematischer negativer Korrelation zwischen Hf und U+Y Konzentrationen unterscheidet das neugewachsene Zirkonmaterial von der kristallinen Zonierung.

2.1.9 Ursachen diskordanter U/Pb-Zirkon-Alter

Zirkone zeigen ein kontroverses Verhalten bezüglich der Resistenz gegenüber dem Einfluß geologischer Ereignisse auf ihr U/Pb-System. Einerseits belegt eine Vielzahl von Studien, daß Zirkone verschiedenste geologische Prozesse (partielles Schmelzen, Mitschleppen in heißen

Magmen und Regionalmetamorphose) überdauern können, ohne ihre Altersinformation komplett zu verlieren (z.B. GULSON & KROGH 1973, GRAUERT & HOFMANN 1973, PANKHURST & PIDGEON 1976, HARRISON et al. 1987, ALEINIKOFF et al. 1989, WILLIAMS 1992, CHIARENZELLI & MCLELLAND 1993, LANYON et al. 1993, HÖLZL et al. 1994, KRÖNER et al. 1994). Andererseits können niedrig-gradige Metamorphosen, Fluid-Zirkulation und sogar Verwitterung die U/Pb-Systematik von Zirkonen durch Pb-Verlust erheblich stören (STERN et al. 1966, GEBAUER & GRÜNENFELDER 1976, BLACK 1987). Zudem scheinen Zirkone mitunter unabhängig von geologischen Einflüssen Pb zu verlieren. Daher zeigen Zirkone im Gegensatz zu anderen U-haltigen Mineralen zumeist diskordante U/Pb-Alter (TUCKER et al. 1987, COPELAND et al. 1988, CORFU et al. 1994, ZHANG & SCHÄRER 1996).

Die einfachste Erklärung zur Entstehung von diskordanten U/Pb-Zirkon-Altern ist das Neuwachstum von Zirkonsubstanz um alte Kerne während metamorpher oder hydrothermalere Ereignisse (z. B. PEUCAT et al. 1985, GEBAUER et al. 1981, VAN BREEMEN et al. 1987, WAYNE et al. 1992). In diesem Falle dokumentiert das obere Schnittpunktalter den Zeitpunkt der primären Zirkonkristallisation und das untere Schnittpunktalter den Zeitpunkt des Zirkonwachstums (METZGER & KROGSTAD 1997).

Die Ursachen für die Öffnung des U/Pb-Systems und die Interpretation der daraus resultierenden diskordanten Alter, besonders des unteren Schnittpunktalters sind weitaus komplexer und zum Teil schwierig mit geologischen Ereignissen zu korrelieren. SILVER & DEUTSCH (1963) erkannten schon früh den Zusammenhang zwischen U-Gehalt und der Akkumulation von radioaktiven Strahlungsschäden mit dem Grad der Diskordanz. Eine Folge von Strahlungsschäden durch den radioaktiven Zerfall von U kann eine Hydroxylation und nachfolgende Rekristallisation im Zuge einer Metamorphose sein (GEBAUER & GRÜNENFELDER 1976, SILVER & DEUTSCH 1963, CORFU et al. 1985). Aber auch ohne metamorphen Einfluß können Strahlungsschäden die Laugung von Pb (und auch U) bei Anwesenheit von zirkulierenden Fluiden begünstigen (KROGH & DAVIS 1975, EWING et al. 1982). Durch erhöhte Anzahl von Gitterfehlstellen im Kristall (HOLLAND & GOTTFRIED 1955, ÖZKAN 1976, YADA et al. 1981) mit begleitender Volumenänderung kommt es zur Bildung von Mikrorissen (CHAKOUMAKOS et al. 1987, LEE & TRUMP 1995), die die Wegsamkeiten für alterierende Fluide darstellen.

Aber auch während einer Metamorphose können erhöhte Fluid-Aktivitäten zu starken Verlusten von Pb führen (GEBAUER & GRÜNENFELDER 1976, SINHA & GLOVER 1978, SCHÄRER 1980). CONNELLY (1998) korreliert den Grad der Diskordanz verschiedener Zirkonproben mit dem Grad der Erhaltung der initialen Zonierung magmatischer Zirkone. Seine Untersuchungen zeigen, daß Zirkone mit zunehmender Auslöschung der Zonierungen eine stärkere Diskordanz aufweisen. Er erklärt dieses Phänomen mit der Zerstörung der Zonierung im Zuge chemischer Homogenisierung durch thermisch gesteuerte Diffusion mit begleitendem Verlust von SEE und Pb. Im Gegensatz zu der Postulation von METZGER & KROGSTAD (1997) sieht er in seinen Untersuchungen bestätigt, daß Pb-Verlust bei hoch temperierten Ereignissen möglich ist.

Neben dem Verlust von Pb und U kann aber auch ein Überschuß von U und Pb Ursache diskordanter Alter sein. GRAUERT et al. (1974) berichten in ihrer Arbeit von einem Einbau von U ohne begleitendes neues Kristallwachstum. Hinweise für einen Pb-Überschuß als Ursache für Diskordanz sind nur selten dokumentiert (z. B. SINHA et al. 1971, OOSTHUYZEN & BURGER 1973, HIGGINS et al. 1977, PIN & LANCELOT 1982) und wurden bislang noch nicht als echter Pb-Gewinn nachgewiesen. Der Überschuß an Pb wird entweder einem Verlust von U (SINHA et al. 1971, HIGGINS et al. 1977) oder analytischen Fehlern (PIN & LANCELOT 1982) zugeschrieben. SHRIMP Analysen zeigen mitunter einen sehr großen Anteil von radiogenem Überschuß-Pb. Häufig werden mit gewöhnlichem Pb gefüllte Mikrorisse beobachtet. Dies kann jedoch auch aus dem Präparationsverfahren resultieren. WILLIAMS et al. (1984) berichten jedoch von Zonen innerhalb von Zirkonen, die an gewöhnlichem Pb angereichert und an radiogenem Pb abgereichert sind. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein natürlicher Austausch an gewöhnlichem Pb in Zirkonen stattfinden kann.

Zur Interpretation von Schnittpunktaltern im Concordia-Diagramm wurden bisher mehrere Modelle entwickelt. Diese werden im Folgenden kurz dargestellt:

Diffusionsmodell nach TILTON (1960)

Das Diffusionsmodell basiert auf einem kontinuierlichen Pb-Verlust, der abhängig ist von dem elementspezifischen Diffusionskoeffizienten D , dem effektiven Kornradius r und dem Konzentrationsgradienten. Der Diffusionskoeffizient ist dabei zeitunabhängig, woraus sich eine gekrümmte Diskordia ergibt, die ab einem Wert von $D/r^2 < 50 \times 10^{-12} \text{a}^{-1}$ fast linear verläuft. Das Modell setzt konstante T-Bedingungen und ein konstantes D/r^2 seit Kristallisation der Zirkone voraus. WASSERBURG (1963) und WETHERILL (1963) modifizierten das Modell von TILTON (1960), da die Diffusion nicht zeitunabhängig ist und sowohl ein diffusiver Verlust von Pb als auch U stattfinden kann.

Episodischer Pb-Verlust nach WETHERILL (1956)

Nach WETHERILL (1956) wird der obere Schnittpunkt als Zeitpunkt der Kristallisation interpretiert und der untere Schnittpunkt als Ergebnis eines episodischen Pb-Verlustes durch chemische Auslaugung oder Kristallumwandlung. Nach CATANZANO (1963) kann auch eine metamorphe Überprägung zu diesem Zeitpunkt zu einem teilweisen Verlust des radiogenen Pb führen.

Dilatancy model nach GOLDICH & MUDREY (1972)

GOLDICH & MUDREY (1972) gehen in ihrem Dilatancy model davon aus, daß durch Strahlungsschäden hervorgerufene Gitterdefekte im Kristall zirkulierenden Fluiden die Laugung von Pb ermöglicht. Bei der durch Erosion bedingten Hebung und Entlastung der Gesteine werden die Fluide zusammen mit dem gelaugten Pb von den Zirkonen abgeführt. Schlußfolgerung aus dieser Theorie ist die Interpretation des unteren Schnittpunktes als Zeitpunkt der Hebung und Erosion.

Multi-episodischer Pb-Verlust nach WETHERILL (1963) und ALLEGRE et al. (1974)

Der multi-episodische Pb-Verlust resultiert aus einer mehrphasigen Überprägung der Zirkone. Im Falle zweier aufeinanderfolgender Metamorphosen können sowohl das obere als auch das untere Schnittpunktalter infolge einer Rotation der Discordia ohne geologische Relevanz sein. Daher werden in diesem Sinne obere Schnittpunktalter häufig als minimale Bildungsalter interpretiert.

2.2 Genese und Migration von Krustenfluiden

In den letzten Jahren wurde der Rolle von Fluiden in der kontinentalen Kruste verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet und die enge Verknüpfung zwischen hydrologischen, tektonischen, thermischen und geochemischen Prozessen untersucht (OLIVER 1992). Von besonderem Interesse sind hier vor allem die Migration von Fluiden und deren Wechselwirkungsprozesse mit Mineralen (Zusammenfassungen siehe WALTHER & WOOD 1986, GEOPHYSIC STUDY COMMITTEE 1990, HOHELLA & WHITE 1990, STUMM 1990, PARNELL 1994). Die treibenden Kräfte bei der Migration von Fluiden sind nach PERSON & BAUMGARTNER (1995) vor allem Kompaktion in sedimentären Becken, topografische Gradienten im Grundwasserspiegel, laterale Variationen in der Fluid-Dichte, seismogenes Pumpen und die Produktion von diagenetischen, metamorphen und magmatischen Fluiden (siehe Abb. 2-3). Verschiedene tektonische Umfelder können Fluidmigrationen zeigen, die durch ein oder mehrere kombinierte Mechanismen verursacht werden.

Im Zuge einer kontinentalen Kollision kann nach OLIVER (1992) durch Überschiebung und Krustenverkürzung Migration durch Kompaktion hervorgerufen werden. Die Migrationsrate ist hier jedoch eher niedrig und die Temperaturanomalie gering (DEMING et al. 1990, GE & GARVEN 1992). Während orogener Ereignisse kann ein Uplift durch Anhebung des Grundwasserspiegels zu regionaler, topographisch gesteuerter Grundwassermigration führen (SVERJENSKY & GARVEN 1992). Innerhalb von Subduktionszonen wird eine Fluidmigration durch prograde Metamorphose in der abtauchenden Platte hervorgerufen (SCREATON et al. 1990, PEACOCK 1990, ELDERFIELD et al. 1990). Die Migration wird in den Akkretionskeilen durch Zusammenbruch des Porenraumes aufgrund mechanischer Zerschering und Auflast durch Abscherung von Sedimenten von der ozeanischen Platte verursacht. Wenn permeable Schichten vorhanden sind, kann auch ein lateraler Fluidtransport entlang des Akkretionskeils erfolgen.

Die Subduktion ozeanischer Kruste produziert große Mengen von Fluiden (PEACOCK 1990). Durch Entwässerung von hydratisierter ozeanischer Kruste und verbliebenen Sedimenten kann es zu Metasomaten im überlagernden Mantelkeil und der Kruste kommen (VIDAL et al. 1989). Im Zuge der hohen Wasseraktivität entstehen partielle Schmelzen, aus denen die mitgeführten Fluide bei der Abkühlung ausgetrieben werden (HAWKESWORTH et al. 1991). Innerhalb tektonischer Extensionsregime kann ein Grundwasserfluß innerhalb störungsgebundener, kontinentaler Rift-Becken durch seismisches Pumpen (SIBSON 1994), Kompaktion (HARRISON & SUMMA 1991), Dichteunterschiede (PERSON & GARVEN 1992, 1994) und Topographieunterschiede getrieben werden. Im Bereich von tiefgreifenden Störungszonen, die vermutlich bis zur Basis der kontinentalen Kruste reichen können, konzentrieren sich möglicherweise Krustenfluide in großer Tiefe durch episodische Ausdehnung der Porenräume entlang von Extensionsrissen und Scherzonen (SIBSON 1994).

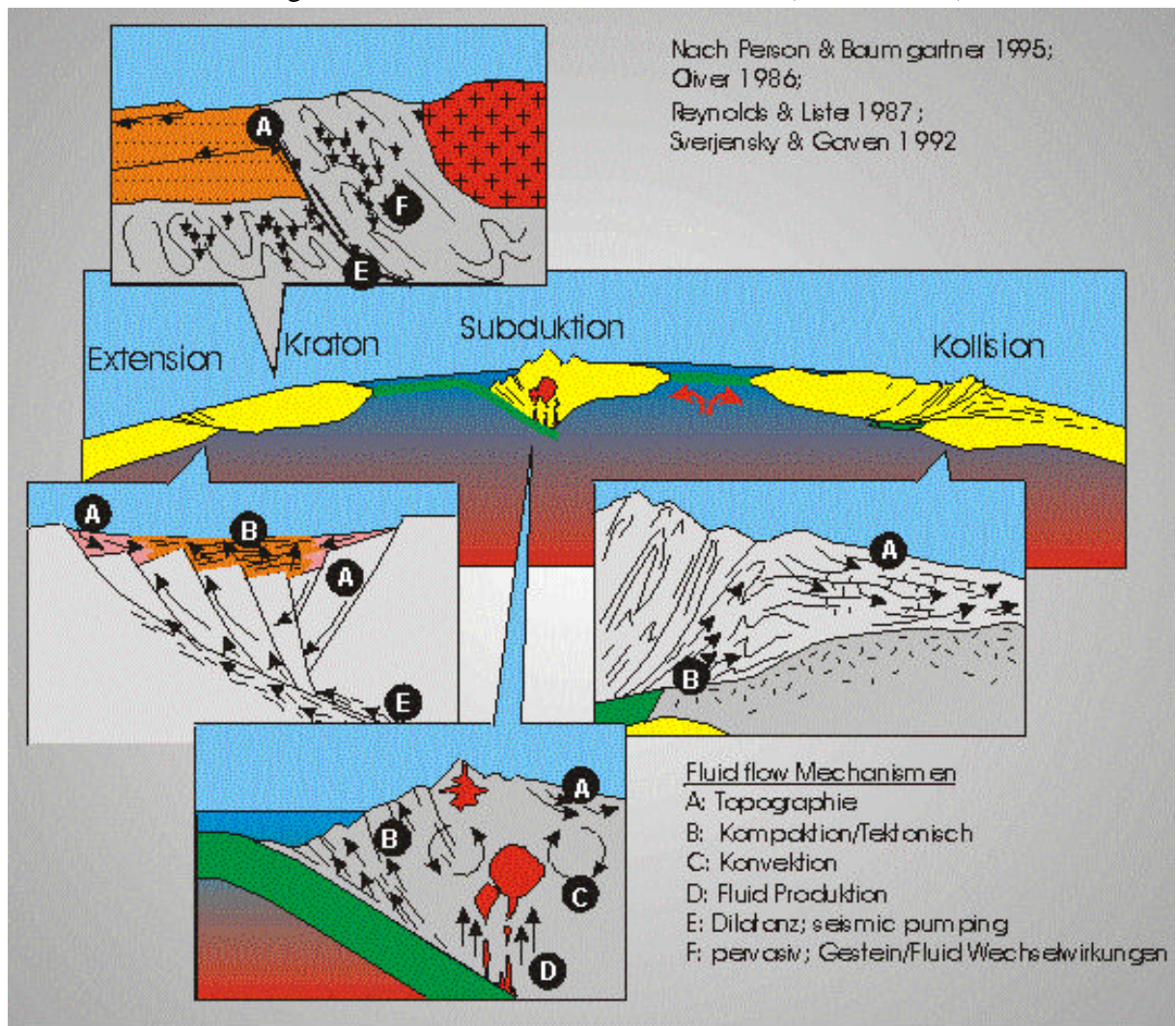


Abb. 2-3: Mechanismen der Migration von Krustenfluiden modifiziert nach PERSON & BAUMGARTNER (1995), OLIVER (1986), REYNOLDS & LISTER (1987) und SVERJENSKY & GARVEN (1992).

Über die Raten des Transportes von Krustenfluiden herrscht in der Literatur bislang Uneinigkeit. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Fluidfluß in tiefen Krustenstockwerken nicht kontinuierlich ist (NUR & WALDER 1990, WALTHER 1990, RUMBLE 1994). Im Mittelpunkt vieler

Untersuchungen steht der Fluidfluß im Umfeld von Intrusionen und in Gebieten mit Mittel- und Hochdruckmetamorphose. Hier finden sich Hinweise auf pervasiven wie auch auf Scherzonen und Gänge fokussierten Fluidfluß (u.a. COOK & BOWMAN 1994, LEGER & FERRY 1993, WICKHAM et al. 1993).

Krustenfluide entstehen aus infiltrierten meteorischen Wässern (HOEFS 1989, THOMPSON & CONNOLLY 1992), konnaten und Formationswässern, Deydratationsprozessen während der Metamorphose oder durch Eindringen magmatischer Fluide aus der Unterkruste und dem Mantel in höhere Stockwerke (FYFE et al. 1978, ETHERIDGE et al. 1983).

Krustenfluide können in Geothermalfeldern, tiefen Bohrungen und Bergwerken direkt nachgewiesen werden. Gewöhnlich erfolgt ihre Messung aber an Flüssigkeitseinschlüssen oder Ableitung aus Mineralparagenesen und Alterationen.

Für die mitteleuropäischen Varisziden können zwei große Fluidsysteme unterschieden werden:

- Tectonic Brines (Na-K-Cl-Lösungen mit geringer Salinität <150 g/l TDS, T_{\max} : 350 °C)
- Basement Brines (Hochsalinare Na-Ca-Cl-Lösungen, $T \sim 300$ °C)

(u.a. BEHR 1989, BEHR et al. 1991, 1993, REUTEL 1992). In der Tiefbohrung auf der Kola-Halbinsel konnten ebenfalls eindringende freie Lösungen beobachtet werden (BOREVSKY et al. 1984).

Die Tectonic Brines entstehen durch die synkinematische Entwässerung von Orogenkörpern durch Kompaktion, Diagenese und Metamorphose. Nach FYFE et al. (1978) können diese Fluide über laterale Kanäle migrieren. Treibende Kräfte sind vor allem synmetamorphe Temperaturgradienten (FERRY & DIPPLE 1991) sowie Druckgradienten als Folge der Deformation zu sehen. OLIVER (1986) beschreibt am Beispiel der Appalachen als erster Fluidmigrationen im Bereich von orogenen Externzonen und Fronten, die weit bis in das nicht metamorphe Vorland reichen können, wo sie im Falle der Appalachen mit den Mineralisationen vom Mississippi-Valley-Typ und Kohlenstoffmigration in Verbindung gebracht werden. Der Einfluß von Tectonic Brines wurde auch von BEHR & SCHMIDT-MUMM (1987), BEHR (1989) und SCHMIDT-MUMM (1989) in der Damara Orogenfront nachgewiesen und in Zusammenhang gebracht mit der Laugung von Evaporiten und Bildung von Kollapsbreccien, dem Einwandern fluidisierter evaporitischer Kollapsbreccien in Scherzonen und Deckenbahnen sowie der Bildung großräumiger Verquarzungsfrenten mit Karbonat- und Sulfidmineralisationen.

Die Basement Brines entwickeln sich im Kluft- und Mikrorißreservoir bei Extensions- und Wrenchtektone über Wechselwirkungsprozesse mit dem Gestein und sind an eine Tiefe von 10-15 km gebunden. Sie können über Reaktivierung von Störungszonen im Zuge von Extensionstektonik schnell bis an die Oberfläche aufsteigen. Ihr hoher Salinitätsgrad ermöglicht durch Erniedrigung der Benetzungswinkel des Fluids an Korngrenzen eine oberflächenenergetisch angetriebene Infiltration in das Gestein. Daraus resultiert ein Entfestigungsprozeß, die Schaffung großer Reservoirvolumina und eine hohe Gesteins/Fluid-Austauschrate. Intensive

Wasser/Gesteins-Austauschraten werden durch die $d^{18}\text{O}/d^2\text{H}$ -Isotopien der Brines bestätigt. Im Gegensatz zu sedimentären Formationswässern oder metamorphen/magmatischen Wässern plotten Tiefenwässer oberhalb der globalen meteorischen Wasserlinie (GMWL) (FRAPE & FRITZ 1987, NURMI ET AL. 1988, FRITZ ET AL. 1991). Nach FRAPE & FRITZ (1987) und SIMON & HOEFS (1991) sind die $d^{18}\text{O}/d^2\text{H}$ -Isotopien der Brines auf Wasser/Gesteinswechselwirkungen bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Wasser/Gesteins-Verhältnissen zurückzuführen. Über die Herkunft der Salinität der Basement Brines werden derzeit interne sowie externe Entwicklungsmodelle diskutiert (s. Zusammenfassung in BEHR et al. 1993). Die Basement Brines in einer Tiefe von 4000 m in der KTB-Bohrung setzen sich nach FRITZ et al. (1991) folgendermaßen zusammen:

Na	5500 mg/L	Mg	6.8 mg/L	Zn	0.17 mg/L	SO₄	390 mg/L
K	200 mg/L	Sr	270 mg/L	Cl	39500 mg/L	SiO₂	50.7 mg/L
Li	5.4 mg/L	Al	0.07 mg/L	Br	493 mg/L		
Ca	14700 mg/L	Fe	3.74 mg/L	F	1.45 mg/L		

Tab. 2-2: Zusammensetzung der Basement Brines (FRITZ et al. 1991).

Tiefenwässer, die den hochsalinaren Na-Ca-Cl-Lösungen aus der KTB-Bohrung ähneln (MACHON 1995), sind u.a. im Kanadischen Schild von FRITZ & FRAPE (1982), der Osteuropäischen Plattform von VOVK (1987) und dem Fennoskandischen Schild von NURMI et al. (1988) dokumentiert worden.

2.3 Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen

Bei den Wechselwirkungsprozessen, die an Gesteins- bzw. Mineraloberflächen beim Kontakt mit Fluiden ablaufen können, handelt es sich um äußerst komplexe Vorgänge, die von einer Vielzahl an Parametern gesteuert werden. Im Folgenden soll daher lediglich ein kurzer Einblick gegeben werden.

Unter Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen sind nach HOCELLA & WHITE (1990) folgende Prozesse zusammengefaßt: Wechselwirkungen im atomaren Bereich, Adsorption, Ausfällung und Lösung sowie Oxidations-Reduktions Reaktionen.

Bei der Steuerung dieser Prozesse zwischen Fluiden und Mineralen sind die Oberflächeneigenschaften der Minerale von entscheidender Bedeutung. Die Eigenschaften eines Materials können an der Oberfläche oder in Oberflächennähe sehr verschieden sein von den Eigenschaften des Gesamtmaterials. Dies ist zurückzuführen auf die unterschiedliche Bindung von Oberflächenatomen, z.B. können sie anders koordiniert sein, oder Koordinationspartner fehlen ganz, so daß sich Unterschiede in den potentiellen Energien ergeben. Die Oberfläche von Mineralen, besonders von Oxiden und Silikaten reagiert beim Kontakt mit Wasser durch Hydroxylation oder Hydratation. Die gebildeten Hydroxyd-Gruppen verhalten sich als Brönsted Säuren oder Basen, die durch Ionisation geladene Oberflächen bilden können, oder mit

gelösten Ionen oder Molekülen oberflächengebundene Komplexe bilden können, bei denen das Oberflächen Oxid oder -hydroxid als Ligand fungiert (PARKS 1990).

Gelöste Stoffe in einem Fluid können auf unterschiedliche Art und Weise von Mineralen, mit denen sie in Kontakt kommen, aufgenommen werden. Grundsätzlich sind drei Arten der Sorption zu unterscheiden: Adsorption (oder Oberflächenkomplexierung), Absorption (oder Diffusion in den Festkörper) und Oberflächenausfällung.

Auflösungsprozesse von Mineralen in Fluiden können in verschiedenen Reaktionsritten und über unterschiedliche Wegsamkeiten ablaufen. Verschiedene Stellen in Mineralen können separat mit der Lösung reagieren und unter Umständen kombinierte Reaktionsprozesse wie Hydratation, Hydrolyse, Ionenaustausch oder Kondensationsreaktionen durchlaufen. Je nach Reaktionsrate kann ein Material einheitlich oder selektiv unter Ausbildung oberflächennaher Alterationsbereiche („Leaching“) aufgelöst werden. Die geleachten Lagen unterscheiden sich in chemische Eigenschaften stark von denen des ungeleachten Gesamtmaterials. So neigen geleachte Lagen stark zur Aufnahme von gelösten Stoffen aus dem Fluid. Dies hat drei Gründe nach CASEY & BUNKER (1990):

- Leaching Reaktionen verbrauchen Wasserstoff-Ionen; dadurch kann der pH-Wert der Fluide, die sich in den Porenräumen geleachter Lagen befinden, höher sein als im restlichen Fluid;
- gelöste Stoffe, die im Fluid hydrolysieren, können mit den Hydroxid-Gruppen in den geleachten Lagen unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen reagieren;
- geleachte Lagen bestehen überwiegend aus Si, welches in den meisten natürlichen Wässern eine negative Ladung hat; positiv geladene Kolloide können eindringen und elektrostatisch an die geleachte Lage gebunden werden.

Durch Erniedrigung der Transmissivität der geleachten Oberfläche für das Fluid oder durch steigende Anzahl der Verbindungen im geleachten Material kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit für Auflösungs- oder Leachingprozesse stark erniedrigen.

3 Geologischer Rahmen - Herkunft des Probenmaterials

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zirkonpopulationen aus fünf verschiedenen Probenlokalitäten untersucht: Zirkone aus dem Gunnarstan Granit und dem Görpjörn Syenit (Südwest-Skandinavische Domäne, Baltisches Schild), Zirkone aus der Västervik Formation (Südwest-Skandinavische Domäne, Baltisches Schild), Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis (Moldanubikum, Böhmisches Massiv) und Zirkone aus postkinematischen Graniten des Erzgebirges (Saxothuringikum, Böhmisches Massiv).

3.1 Südwest-Skandinavische Domäne (Baltischer Schild)

Die Südwest-Skandinavische Domäne bildet den westlichsten Teil der Kruste, die während des mittleren Proterozoikums an das Baltische Schild akkretioniert wurde. Die kontinentale Kruste des Baltischen Schildes wurde zwischen 3.5 und 1.5 Ga im Zuge von vier Orogenesen gebildet. Die Alter der Gesteine verjüngen sich von NE nach SW, das Präkambrium des Baltischen Schildes kann in drei große Domänen unterteilt werden: 1. die Archaische Domäne im Nordosten, 2. die Svecofennische Domäne im Zentralbereich und 3. die Südwest-Skandinavische Domäne im Südwesten (GAAL & GORBATSCHEV 1987).

Die Südwest-Skandinavische Domäne setzt sich aus einer Anzahl von großen Subprovinzen zusammen, die sich lithologisch und tektonisch deutlich voneinander separieren lassen. Besonderes Merkmal ist eine intensive und wiederholte späte Überprägung der gothisch gebildeten Gesteine (1.75 Ga bis 1.5 Ga) im Zuge der Hallandischen Orogenese (1.5 Ga bis 1.4 Ga), der Sveconorwegischen Orogenese (1.25 Ga bis 0.9 Ga) und der Kaledonischen Orogenese (0.6 Ga bis 0.4 Ga). Hauptelemente der Südwest-Skandinavischen Domäne sind von NE nach SW (siehe Abb. 3-1):

- der Transskandinavische Granit- und Porphyrgürtel (**TIB**)
- die Protogine Zone (**PZ**)
- der Östliche Gneis Komplex
- die Mylonit Zone (**MZ**)
- der Westliche Gneiskomplex
- die Kristiansand-Bang-Scherzone (**KB**)
- Mandal-Ustaaset-Linie (**MU**).

Der TIB trennt mit einer Breite von 20-150 km und einer Länge von ca. 1600 km die Südwest-Skandinavische Domäne von der Svecofennischen Domäne. Er setzt sich lithologisch überwiegend aus felsischen Vulkaniten mit kalkalkalinem Trend und ausgedehnten Vorkommen von monzodioritischen, monzonitischen und granitischen Plutonen zusammen. LARSON & BERGLUND (1992) postulieren für den TIB drei Intrusionsphasen: die erste Phase umfaßt Gesteine mit U/Pb-Altern von 1.81 Ga bis 1.76 Ga (TIB I), die zweite Phase ist datiert auf 1.71 Ga bis 1.69 Ga (TIB II) und die dritte Phase auf 1.67 Ga bis 1.65 Ga (TIB III). Gegen Südwesten grenzt an den TIB die PZ. Diese wurde im Zuge mehrerer Deformationsphasen

mit begleitenden Intrusionen von Syeniten, Graniten und mafischen Dykes im Anschluß an die Bildung der TIB bis zum Ausklingen der Sveconorwegischen Orogenese intensiv überprägt. Zwischen MZ und PZ finden sich die stark foliierten Orthogneise des Östlichen Gneis-Komplexes. Die Gesteine ähneln in ihren geochemischen und geochronologischen Signaturen stark den Granitoiden der TIB. Die MZ gehört zu einer Reihe von großen svecofennisch oder früher gefalteten Gürteln und stellt einen stark gescherten Bereich dar. Bedeutende lithologische Diskontinuitäten legen Krustenverkürzung und intensive Strike-slip-Faltung im Zuge einer Kompression gegen ältere Kratonbereiche des Baltischen Schildes nahe. Westlich der MZ finden sich der Westliche Gneis-Komplex. Hier finden sich überwiegend stark foliierte kalkalkalische Granitoide mit vorwiegend granodioritischer und zum Teil auch quarzdioritischer Zusammensetzung. Das Gebiet westlich des Westlichen Gneis-Komplexes ist gekennzeichnet durch das Vorkommen von Graniten, quarzreichen Vulkaniten und Metasedimenten. Zwischen KB und MU finden sich vorherrschend suprakrustale Gesteine (Rhyolithe, Basalte mit eingeschaltetem Quarzit und Quarzite).

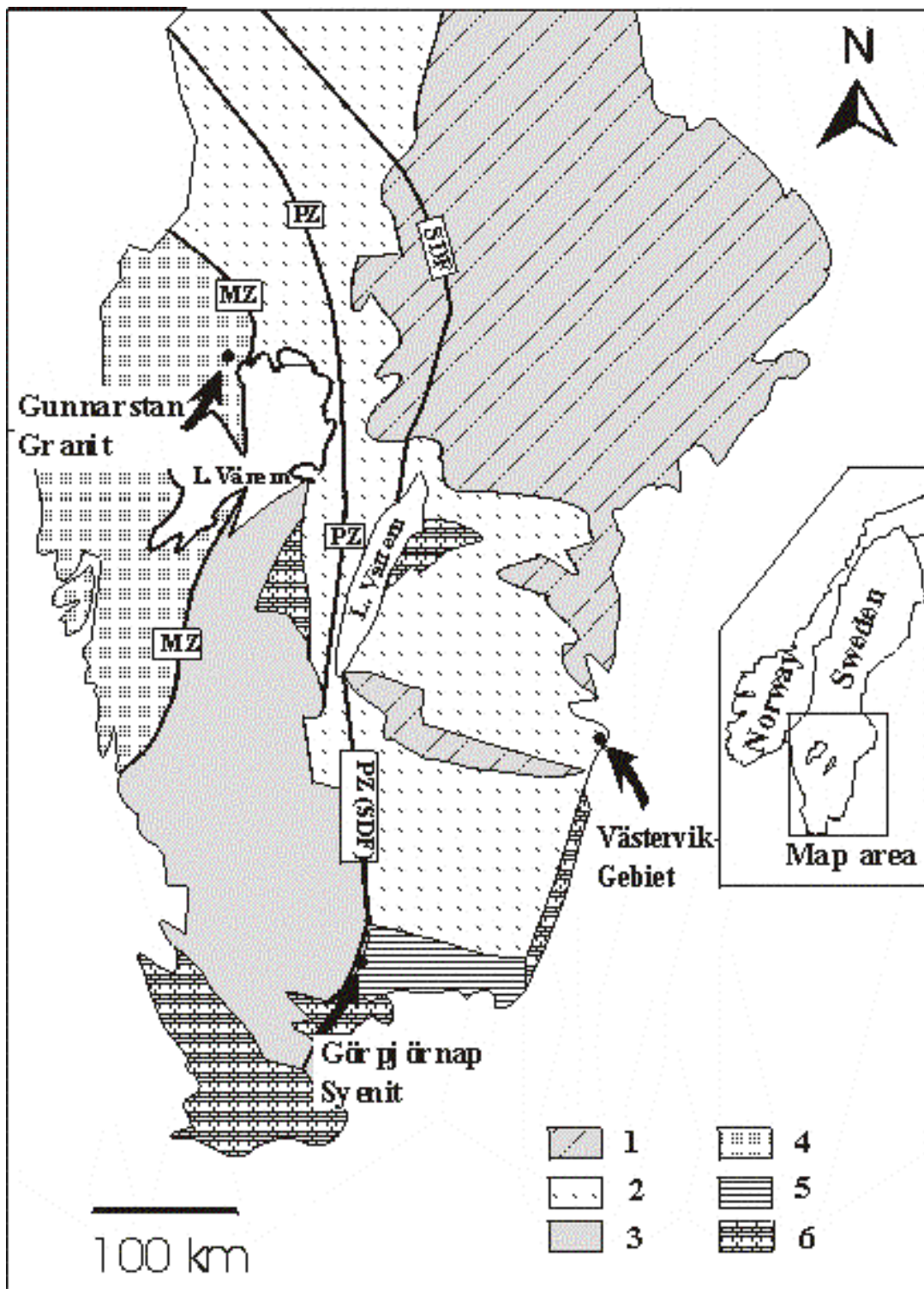


Abb. 3-1: Geologische Karte SW-Schwedens mit den wichtigsten geologischen Provinzen (nach SÖDERLUND 1996). Legende: (1) Svecofennische Provinz, (2) Transskandinavischer Granit- und Porphyrgürtel, (3) östlicher Teil des Südwestschwedischen Gneis-Komplexes, (4) westlicher Teil des Südwestschwedischen Gneis-Komplexes, (5) Blekinge Provinz, (6) Neoproterozoische und Phanerozoische Bedeckungsgesteine. Tektonische Lineamente: MZ = Mylonit Zone, PZ = Protogine Zone, SDF = Sveconorwegische Deformationsfront.

3.1.1 Gunnarstan Granit (westlicher Gneiskomplex)

Der Gunnarstan Granit wird der westlichen Gneisprovinz des Südwestschwedischen Gneis-Komplexes zugeordnet (siehe Abb. 3-1). Eine petrographische Beschreibung findet sich in

PERSSON et al. (1987), sie postulieren aufgrund von U/Pb-Zirkon-Altern ein minimales Alter der Intrusion von 1552^{+38}_{-36} .

3.1.2 Görpjörnap Syenit (östlicher Gneiskomplex)

Der Görpjörnap Syenit wird dem östlichen Teil des Südwestschwedischen Gneis-Komplexes zugeordnet (siehe Abb. 3-1). Eine detaillierte Beschreibung findet sich in HANSEN & LINDH (1991). U/Pb-Analysen der Zirkone ergeben ein annähernd konkordantes Alter von 1204^{+14}_{-8} , welches als Intrusionsalter des Syenits interpretiert wird.

3.1.3 Västervik-Gebiet (TIB)

Das Västervik-Gebiet befindet sich in der Übergangszone von svecofennischen Gesteinen und TIB-Gesteinen (Abb. 3-1). Die älteste Einheit des Gebietes bilden die suprakrustalen Gesteine der Västervik Formation, in die mehrere Granitoidgenerationen und verschiedenste Gänge intrudiert sind (KRESTEN 1986).

Eine Beschreibung der Västervik Formation findet sich in GAVELIN (1984). U/Pb-Datierungen in der Västervik Formation lassen zwei Zirkongenerationen erkennen: eine proterozoische (1.9 – 2.1 Ga) und eine mengenmäßig geringere archaische (2.6 – 3.0 Ga) Fraktion (CLAESSON 1996). Die jüngere Zirkonfraktion läßt auf ein max. Alter der Ablagerung von 1.9 Ga schließen. Aus den Intrusionen von Granitoiden in die steilgestellte und metamorph überprägte Västervik Formation vor 1.85 Ga (ÅBERG 1978, PERSSON & WIKSTRÖM 1992) ergibt sich ein Minimalalter der Ablagerung.

In der vorliegenden Arbeit wurden Zirkone aus Gesteinen der Västervik-Formation sowie aus Graniten des Örö-Hamnö-Massifs untersucht. Eine Beschreibung der Gesteine findet sich u.a. in RÜDRICH (1998) und KLEINHANN (1999).

3.1.4 Pb-Mobilisationen in Schweden durch Krustenfluide

Im Folgenden sollen die tektonometamorphen Ereignisse im Baltischen Schild, die nach der Kristallisation des Gunnarstan Granites, des Görpjörnap Syenites und der Granite des Örö-Hamnö-Massif stattgefunden haben, kurz vorgestellt werden, sowie hydrothermale Alteration, die damit in Zusammenhang stehen könnte, diskutiert werden.

Die wichtigsten tektonometamorphen Ereignisse im Baltischen Schild nach der svecofennischen Orogenese sind nach ROMER & WRIGHT (1993):

- Bildung des Jotnischen Grabens (entlang des heutigen Bothnischen Beckens) (1.3 – 1.5 Ga),
- die Sveconorwegische Orogenese (0.9 – 1.1 Ga),
- die Grabenbildung entlang des Bothnischen Beckens (0.45 Ga),
- die Kaledonische Orogenese (0.36 – 0.43 Ga),
- die Bildung des Oslo Grabens (0.28 Ga).

Nachfolgend an die Orogenesen kam es zu Krustenextension in den betroffenen Gebieten. Extensionstektonik kann besonders durch Reaktivierung früher angelegter Scherzonen zum Aufstieg von Basement Brines führen. In der Westlichen Gneis Provinz finden sich mehrere große Störungszonen (von W nach E):

- die Göta-Älv-Zone,
- die Dalsland Boundary Thrust,
- die Protogine Zone,
- die Mylonit Zone.

Die Scherzonen durchschlagen die 1.7 bis 1.2 Ga alten Basement Gesteine (überwiegend Gneise) und die ca. 1.1 Ga alte suprakrustale Bedeckung (Dal Gruppe).

Im Bereich von Schweden werden Vererzungszonen dokumentiert, die eine sehr radiogene Pb-Isotopenzusammensetzung zeigen. Nach DOE & DELEVAUX (1972) und JOHANSSON (1983) wird radiogenes Pb gegenüber dem gewöhnlichen Pb durch hydrothermale Alteration schneller mobilisiert. Daher kann z.B. aus den Pb-Isotopen in Sulfidlagerstätten auf den Zeitpunkt der Mobilisation des Pb aus der Mutterquelle geschlossen werden.

Im Baltischen Schild ist das Paläozoikum bekannt als Periode regionaler Pb Mobilisation, die zu Bildung neuer Pb-Lagerstätten und Addition von radiogenem Pb zu älteren Lagerstätten führte. JOHANSSON & RICKARD (1984) untersuchten 23 Gang- und Imprägnationslagerstätten und interpretieren die Galenit-Mineralisationen als Ergebnis der Laugung von radiogenem Pb aus dem paläozoischen Basement. Nach ihrem Modell wurde radiogenes Pb aus dem Basement (1.8 ± 0.15 Ga) mobilisiert und um 0.4 ± 0.15 Ga abgelagert. Die Mobilisation von Galenit in silurischem Tonstein führen sie zurück auf die Mobilisation von Pb durch die Bedeckung der Basement Gesteine unter post-silurischen Sedimenten.

ROMER & WRIGHT (1993) verglichen die Pb-Isotopen von syngenetischen Sulfidlagerstätten und Gangmineralisationen. Sie zeigten, daß die Pb-Isotopen in den syngenetischen Lagerstätten lokal unterschiedliche Beimischungen von radiogenem Pb zeigen, während die Gangmineralisationen nur geringfügige Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung aufweisen. Die $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Mischalter liegen innerhalb des Zeitraums der Svecofennischen, Sveconorwegischen und der Kaledonischen Orogenese. Weitere Alter korrelieren mit der Grabenbildung entlang des Bothnischen Beckens und der Entstehung des Oslo-Grabens. Die Mobilisation von Pb fand vermutlich im Zuge einer leichten Erwärmung der permeablen Kru-

ste statt und resultierte in einer Beimengung von radiogenem Pb zu alten Lagerstätten oder zur Bildung neuer Gangmineralisationen.

Nach LARSON & TULLBORG (1998) fand die letzte Pb-Mobilisation in Schweden im Paläozoikum statt und ist repräsentiert durch die Bildung neuer Lagerstätten und die Zufuhr von radiogenem Pb zu alten Lagerstätten. Die Pb Mobilisation ist im Orogengürtel selbst und bis in sein Vorland nachzuweisen. Hinweise auf thermische Ereignisse, die die regionale Pb-Mobilisation ausgelöst haben, sind nicht bekannt. Der Einfluß der Kaledonischen Orogenese ist begrenzt auf das Kaledonische Orogen und seine Front in West-Schweden und Süd-Norwegen; permisches Rifting und Magmatismus ist auf Südost-Norwegen und angrenzende Bereiche in Südwest-Schweden beschränkt. Spaltspuralter an Apatiten und Temperaturanzeiger wie Konodonten-Alterations-Indices, Stabile Isotope, Vitrit-Reflexion und Illitkristallinität zeigen jedoch eine Aufheizung des Kaledonischen Vorlandes im Phanerozoikum (TULLBORG et al. 1995, TULLBORG et al. 1996, CEDERBOM 1997, LARSON et al. 1998). LARSON & TULLBORG (1998) vermuten die Bedeckung des Präkambrischen Basements mit ober-paläozoischen Sedimenten. Die Schüttung der Sedimente erfolgte vermutlich aus dem Kaledonischen Orogengürtel und resultierte in Ablagerungen, die mächtig genug waren, um Temperaturen von mindestens über 100 °C über einen Zeitraum von mindestens 100 Ma zu erzeugen. Nach PERSON & BAUMGARTNER (1994) ist die Kompaktion von sedimentären Beckenfüllungen einer der Prozesse die zur Generierung von Krustenfluiden führen und deren Mobilisation ermöglichen. Ähnliche Prozesse wie in Schweden wurden von HEARN & SUTTNER (1985) und WENNER (1989) in Nord Amerika vermutet. Hydrothermaler Einfluß von Krustenfluiden auf Zirkone wurde auch von CAMPBELL (1998) und HOSKIN et al. (1998) in China und Australien dokumentiert.

3.2 Die Böhmisches Masse

3.2.1 Der Tachauer Orthogneis (Moldanubikum)

Der Tachauer Orthogneis liegt als diskordanter Intrusivkörper eingeschaltet (Abb. 3-2). in Metasedimentserien des Moldanubikums in der westlichen Böhmisches Masse. Die Böhmisches Masse besitzt eine komplexe geologische Geschichte, die aus der Nebeneinanderstellung lithologischer Einheiten verschiedener Alter und Herkunft resultiert. Charakteristisches Merkmal ist eine polymetamorphe Geschichte. Hochdruck-metamorphe Überprägung ist an die Varszische Orogenese geknüpft, die mit einem MP/MT Kollisionsereignis vor 390 –370 Ma eingeleitet wurde (VAN BREEMEN et al. 1982, DALLMEYER et al. 1990, MATTE et al. 1990). Gefolgt wurde dieses Ereignis von einem HT/LP-Extensionsprozeß in der verdichtenden Kruste und von zahlreichen Intrusionen spät- und post-kinematischer Granitoide zwischen 340 und 280 Ma (u. a. VAN BREEMEN et al. 1982, WENDT et al. 1986, KREUZER et al. 1988, SCHARBERT & VASELA 1990). Im Gefolge mit dem Aufstieg junger vayszischer Granite

bildeten sich ausgedehnte U-Erz-Mineralisationen in der westlichen Böhmisches Masse (u.a. STEMPROK & SELTMANN 1994).

Der Tachauer Orthogneis ist eingeschaltet in metasedimentäre Gneise des Moldanubikums und hat einen diskordanten Kontakt zu den benachbarten Gesteinen. Die metasedimentären Einheiten setzen sich größtenteils zusammen aus Biotit-Sillimanit-Gneisen (Chesky Krumlov Gruppe) und Cordierit-Sillimanit-Gneisen (Zeliv Gruppe). Eine stratigraphische Unterteilung und Beschreibung der wichtigsten lithologischen Einheiten des Moldanubikums findet sich in ZOUBECK (1988).

Intrusionen von basischem und saurem Magma im Moldanubikum s. st. zwischen 600 und 490 Ma (GEBAUER & GRUENENFELDER 1982, TEUFEL 1988, QUADT 1990) sind an das post-kadomische Rifting geknüpft (URBAN & SYNC 1995). Innerhalb der Moldanubischen Metasedimentsequenz treten weitere geringmächtige Orthogneis-Komplexe in Vergesellschaftung mit Amphiboliten und jüngeren variszischen Graniten auf. Sie streichen SW-NE und NW-SE innerhalb der Übergangszone Moldanubikum/ZTM (Zone von Tirschenreuth-Mähringen) nördlich des Tachauer Orthogneis-Komplexes. Diese Orthogneisvorkommen sind nach STETTNER (1981) mit dem Tachauer Orthogneis korreliert.

Der Tachauer Orthogneis ist ein leukokrates Gestein mit granoblastisch-grobkörnigem Gefüge und einer nur schwach ausgeprägten Foliation. Der Mineralbestand setzt sich im wesentlichen aus Quarz, Feldspat, Plagioklas, Biotit und Sillimanit zusammen. Die Biotite, die oft mit Sillimanit (Fibrolith) verwachsen sind, zeigen Resorptionserscheinungen und sekundäre Umwandlung zu Chlorit infolge retrograder Metamorphose. Feldspat und Quarz zeigen häufig Mikrorisse, die zum Teil sekundär verheilt sind (WIEGAND 1997).

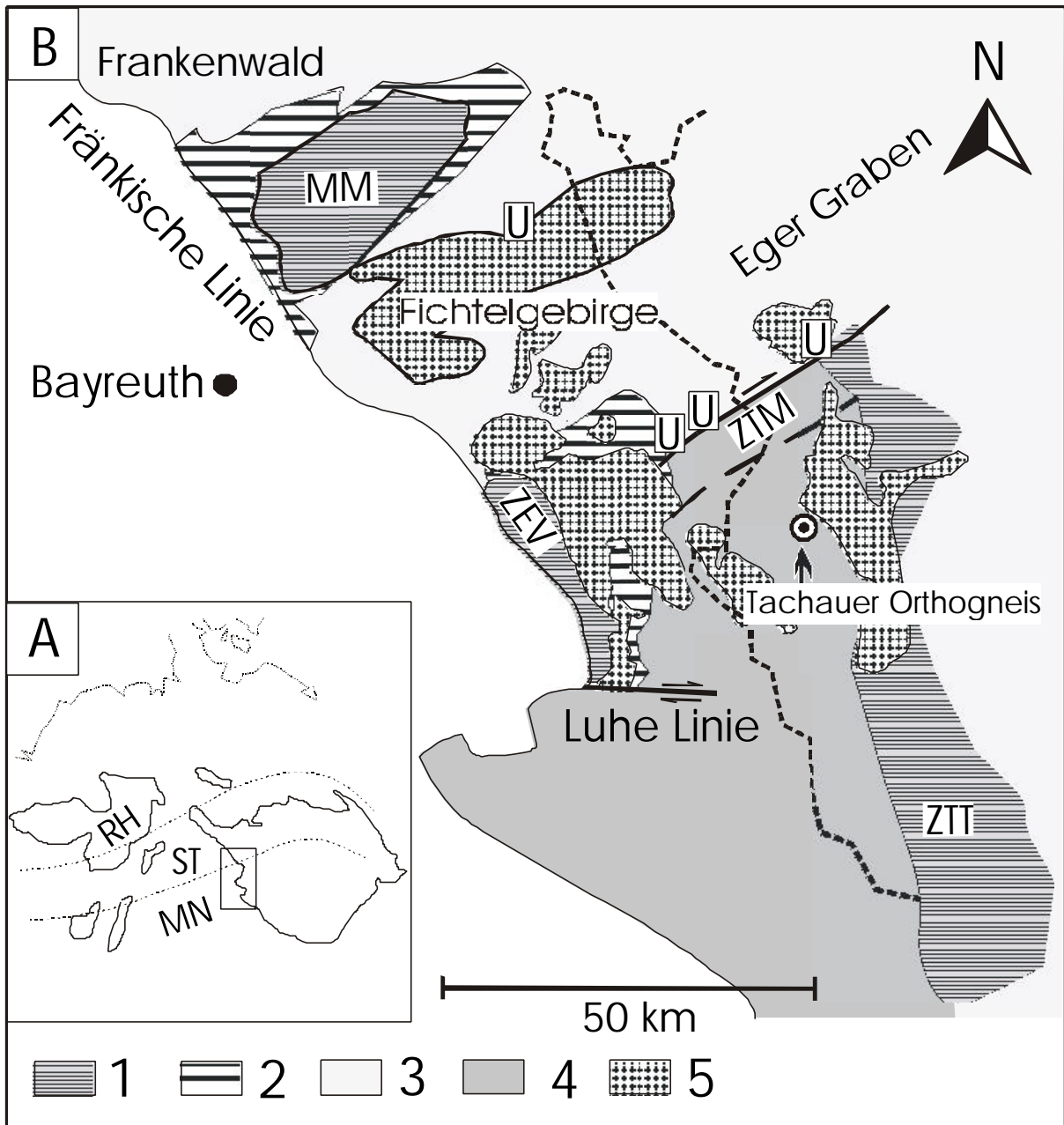


Abb. 3-2: Geologische Übersicht über den Westrand der Böhmisches Masse. A: Aufgeschlossenes variszisches Grundgebirge in Mitteleuropa nach KOSSMAT (1927). (RH) Rhenoherynykum, (ST) Saxothuringikum (MN) Moldanubikum. B: Geologische Übersichtskarte der tektonometamorphen Einheiten (nach WEBER 1990). (Kartengrundlage: Geologische Karte von Bayern 1:500 000, Bayerisches Geologisches Landesamt 1981). (1) kristalline Deckenkomplexe, (2) basale Einheiten der Deckenkomplexe; (3) Saxothuringikum, (4) Moldanubikum des Oberpfälzer Waldes, (5) spät- bis postvariszische Granite, (MM) Münchberger Deckenstapel, (ZEV) Deckenkomplex der Zone von Erbdorf-Vohenstrauß, (ZTT) Zone von Tepla-Taus, die den westlichen Bereich des Böhmisches Terranes (Bohemikum) bildet, (ZTM) Zone von Tirschenreuth-Mähringen, (U) Uran-Vererzungen nach STEMPROK & SELTMANN (1994)

U/Pb-Datierungen an Zirkonen ergeben nach WIEGAND (1997) ein oberes Schnittpunktalter von 1438^{+120}_{-112} Ma und ein unteres Schnittpunktalter von 305^{+12}_{-14} Ma (Abb. 3-3). Eine variszische Intrusion wird aufgrund eines K/Ar-Biotit-Alters von 316^{+7} Ma ausgeschlossen. Zudem weisen die Zirkone extrem hohe U- und Pb_{com} -Gehalte (3000 ppm bzw. 25 ppm) auf,

woraus eine Starke Störung des U/Pb-Systems vermutet wird. Aus diesen Gründen werden beide Schnittpunktalter von WIEGAND (1997) als geologisch nicht relevant beurteilt.

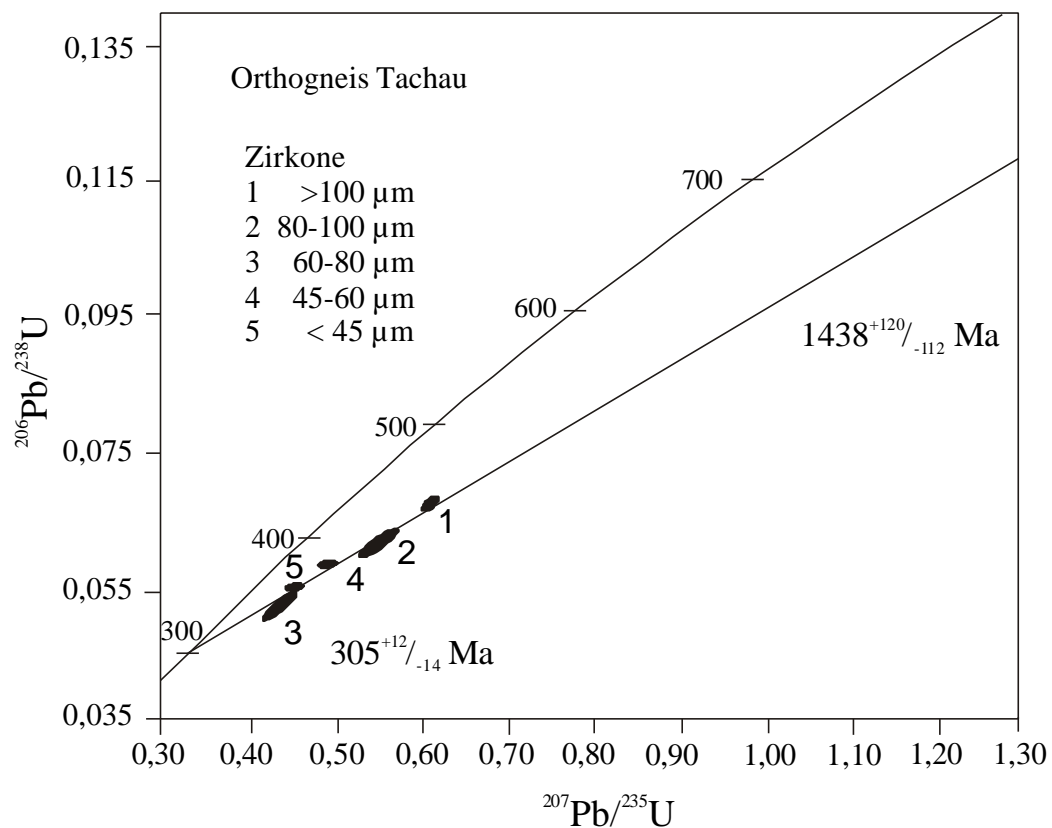


Abb. 3-3: Wetherill-Diagramm der U/Pb-Analysen an Zirkonen des Tachauer Orthogneises (WIEGAND 1997).

3.2.2 Granite aus dem Erzgebirge (Saxothuringikum)

Das Erzgebirge gehört zu den mitteleuropäischen Varisziden und liegt im östlichen Teil des Saxothuringikums (Abb. 3-4). Es stellt eine SW-NE-streichende Antiklinalstruktur dar, die im SW in die Fichtelgebirgsantiklinale übergeht. Eine lithostratigraphische Untergliederungen des Erzgebirges findet sich in LORENZ & HOTH (1964) und LORENZ (1974). Ein geologischer Überblick über die postkinematischen Granite des Erzgebirges findet sich in WAKUS (1997).

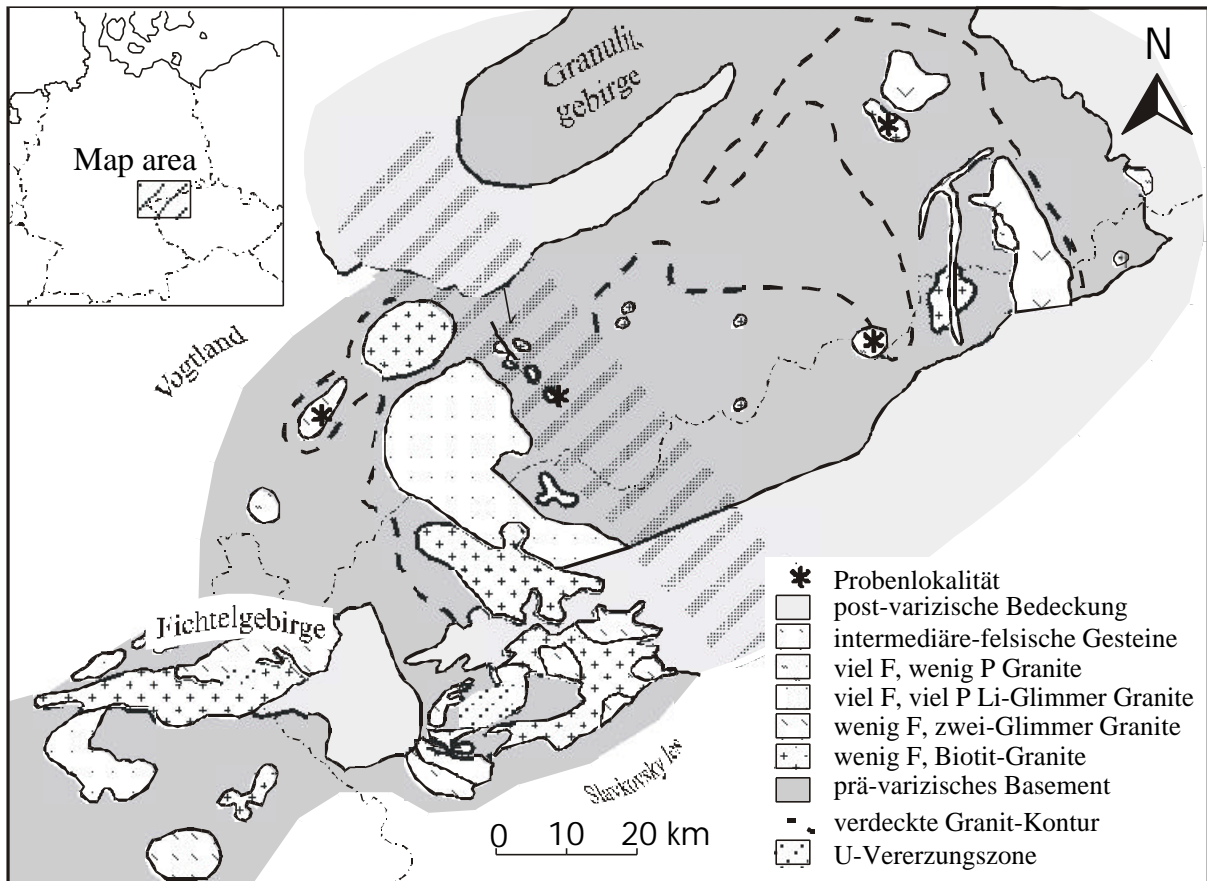


Abb. 3-4: Geologische Übersichtskarte über das Erzgebirge mit Probenlokalitäten (nach FÖRSTER & TISCHENDORF 1994).

3.2.3 Hydrothermale Vererzungen und Mineralisationen in der Böhmisches Masse

Die Böhmisches Masse repräsentiert den östlichsten Teil der europäischen Varisziden und ist charakterisiert durch eine große Anzahl variszischer, spät-variszischer und post-variszischer Gang-Mineralisationen (ZÁK et al. 1996).

Besonders das Erzgebirge stellt eine Region dar, die durch intensive Vererzung gekennzeichnet ist. Neben U-Vererzungen finden sich eine Vielzahl von weiteren Erz-Mineralisationen: (1) Polymetallische Vergesellschaftungen mit Ag-As-Bi-Co-Ni und U, (2) Kupfer-Mineralisationen, (3) Gold-haltige Mineralisationen (4) Molybdän-Mineralisationen, (5) Zinn- und Wolfram-Mineralisationen, (6) Antimon- Mineralisationen und (7) Quecksilber-Mineralisationen. Neben diesen metallischen Mineralisationen sind auch weitreichende hydrothermale Quarz- und Baryt-Gänge, sowie Baryt-Fluorit- und Baryt-Mineralisationen dokumentiert (VAVRIN 1997).

Die U-Mineralisationen gehören zu den weitverbreitetsten Erz-Mineralisationen des Erzgebirges. Die wichtigsten Regionen mit U-Vererzungen sind (1) das Krusné hory Gebirge, (2) die westliche Böhmisches Region, (3) Süd-west-Böhmen und (4) die Příbram Region sowie Zentral-Böhmen. Die hydrothermalen U-Lagerstätten sind zum größten Teil spät-variszischen Alters und sind eng an das Auftreten variszischer Granitintrusionen geknüpft. THOMAS &

LEEDER (1986) postulieren einen Zeitraum von 150 Ma für die Bildung der unterschiedlichen Mineralisationen im Erzgebirge. Innerhalb der Gruppe der Granite der jüngeren Intrusivkomplexe (TISCHENDORF 1989, FÖRSTER & TISCHENDORF 1994) werden Greisenbildung, Brecciation, Trümmermineralisation sowie hydrothermale Alteration beschrieben (GOTTESMANN et al. 1995).

Nach VANECEK et al. (1985) zeigen Pb-Isotopen-Untersuchungen an Erz-Lagerstätten der Böhmisches Masse, daß das Pb von variszischen und post-variszischen Gang-Mineralisationen ein Produkt der selektiven Laugung von präexistenten krustalen Gesteinen ist. Untersuchungen der Sr-Isotopie an hydrothermalen Baryt-Mineralisationen von ZÁK et al. (1991) bestätigen diese Vermutungen. Weitere Hinweise auf die Bedeutung krustaler Gesteine als Ausgangsmaterial der hydrothermalen Lösungen liefern BERNARD & ZÁK (1992) mit Untersuchungen der S-Isotopie hydrothermaler sulfidischer Gangmineralisationen. Über das Alter einiger Mineralisationstypen in der Böhmisches Masse herrscht bislang noch Uneinigkeit. Die Sulfid-Mineralisationen des Kutné Hora und Příram Typs sind vermutlich zwischen die variszischen Granitintrusionen und der Bildung der U-Gang-Mineralisationen von 310-265 Ma einzuordnen (BERNARD 1991, CARL et al. 1986). Verlässliche Altersdaten der spät- bis post-variszischen Baryt- und Baryt-Fluorit-Mineralisationen fehlen bisher. Aufgrund der Ähnlichkeiten mit Baryt- und Baryt-Fluorit-Mineralisationen desselben Typs im deutschen Teil der Böhmisches Masse, werden permische bis jurassische Bildungsalter postuliert (ZÁK et al. 1996). Untersuchungen der $d^{18}\text{O}$ -Werte der verschiedenen Mineralisationen zeigen unterschiedliche Quellen der hydrothermalen Lösungen. So haben nur die Sulfid-Mineralisationen des Kutné Hora Typs ausreichend hohe $d^{18}\text{O}$ -Werte, die auf eine direkte genetische Beziehung zu variszischem Magmatismus und Metamorphose schließen lassen. Die U-Mineralisationen haben niedrigere Bildungstemperaturen und $d^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ -Werte, die zusammen mit einer niedrigen Salinität (< 5 Gew.-%) auf einen oberflächennahe Wässer, vermutlich mit erheblichem Einfluß von meteorischen Wässern, schließen lassen. Als Ursache für die weitreichenden Migrationen dieser Fluide werden der Übergang vom variszischen Kompressions-Regime zum Extensions-Regime mit thermischen Inhomogenitäten postuliert. Ähnliche Bildungstemperaturen und $d^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ -Werte zeigen die spät- bis post-variszischen Baryt- und Baryt-Fluorit-Mineralisationen. NaCl-Gehalte von bis zu 25 Gew.-% deuten auf Migration salinärer Fluide, vermutlich Formationswässer, die entlang von Störungszonen aufgestiegen sind. Motor der Migration ist hier vermutlich Seismisches Pumpen gewesen (ZÁK et al. 1996).

4 Methoden

Die Probenaufbereitung und Isotopenanalysen sowie die Hydrothermalversuche in den Teflonbomben und dem HR-100 erfolgten am Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre, Universität Göttingen. Weitere Hydrothermalversuche wurden in der Hydrothermalapparatur des Petrologischen Institutes, Universität Göttingen durchgeführt. Analysen der Elementverteilungen und -gehalte erfolgten am Geochemischen Institut, Universität Göttingen.

4.1 Isotopenanalytik

In der vorliegenden Arbeit wurden U/Pb-Analysen und Sr-Isotopie-Analysen an gelaugten und ungelauten Zirkonen durchgeführt. Die Grundlagen des radioaktiven Zerfalls sowie der Altersbestimmung mit radioaktiven Isotopen und der Herleitung der Formeln zur Berechnung von U/Pb-Altern sind in FAURE (1986) ausführlich dargestellt.

4.1.1 Grob- und Feinpräparation

Für die Analysen wurde frisches, unverwittertes Probenmaterial verwendet, die Probenmenge betrug ca. 150 kg. Zunächst wurde das Probenmaterial mit dem Hammer vorzerkleinert und anschließend im Backenbrecher in zwei Schritten bis auf Grobsandgröße gebrochen. Danach erfolgte eine Siebung des Materials mit einem Rüttelsieb (Maschenweite 250 μm). Die Fraktion $< 250 \mu\text{m}$ wurde in der Walzenmühle (bei abnehmenden Walzenabständen von 5 bis 1 mm) weiter zerkleinert und nach jedem Zerkleinerungsschritt erneut mit dem Rüttelsieb gesiebt. Im Anschluß an die Siebvorgänge erfolgte mit dem *WILFLEY*-Naßrütteltisch eine erste Anreicherung der Zirkone in der Schwermineralfraktion. Eventuell vorhandene Metallspäne und Minerale mit hoher magnetischer Suszeptibilität wurden mit dem Handmagneten abgetrennt. Die weitere Abtrennung von leicht magnetischen Mineralen erfolgte mit dem *FRANTZ*-Magnetscheider. Die so erhaltenen Präparate wurden weiter über eine Dichtentrennung zunächst mit Bromoform ($\rho = 2.89 \text{ g/cm}^3$) und anschließend mit Dijodmethan ($\rho = 3.32 \text{ g/cm}^3$) separiert. Nach dem Waschen in Aceton und Trocknen wurde die Fraktion mit einer Dichte $> 3.32 \text{ g/cm}^3$ in verschiedene Korngrößenfraktionen gesiebt. Aus diesen wurden dann unter dem Binokular handverlesene, reine Zirkonpräparate hergestellt. Dabei wurde darauf geachtet, möglichst einschlußfreie Kristalle zu separieren.

4.1.2 Aufschlußverfahren

Das Aufschlußverfahren wurde nach der von KROGH (1973) beschriebenen Methode durchgeführt. Die Zirkonpräparate wurden zunächst in 2 N HCL^{4*} im Ultraschallbad 5 min gereinigt. Dieser Vorgang wurde mit H₂O^{4*} und Aceton wiederholt. Nach dem Trocknen wurden die Zirkonfraktionen in Teflongefäße eingewogen und mit 1 ml HF_(48%) 5-6 Tage im Heizschrank bei 180 °C aufgeschlossen und anschließend auf der Heizplatte bei 120 °C abgeraucht. Die

Residuate wurden anschließend mit 1ml 6N HCL^{4*} aufgenommen und erneut für einen Tag im Heizschrank bei 180 °C aufgeschlossen.

Für jede Aufschlußserie wurde jeweils eine Blindprobe mitaufbereitet und massenspektrometrisch mitgemessen.

4.1.3 Isotopenverdünnungsmethode

Für die Lösung der allgemeinen Altersgleichung (siehe FAURE 1986) muß sowohl die Anzahl der noch vorhandenen Atome des radioaktiven Mutternuklids als auch der bereits durch den Zerfallsprozeß entstandenen Tochternuklide bekannt sein. In der Massenspektrometrie kann die Konzentration eines Elementes über die Isotopenverdünnungsmethode bestimmt werden.

Die Methode basiert auf der Bestimmung der Isotopie eines Elementes in einer Mischung aus einer bekannten Menge eines Spikes und eine unbekanntes Menge des normalen Elementes. Der Spike ist eine Lösung mit bekannter Konzentration des zu bestimmenden Elementes mit einer zum natürlichen Element deutlich verschiedenen Isotopie. Die zu analysierende Probe enthält eine unbekanntes Konzentration des Elementes, dessen Isotopie bekannt ist. Wird nun eine bekannte Menge der Probe mit einer bekannten Menge des Spikes gemischt, so kann die Isotopie der Mischung dazu verwendet werden, um die Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der Probe zu berechnen. Zur Konzentrationsbestimmung von U und Pb wird ein Doppelspike verwendet (COMPSTON & OVERSBY 1969; HAMELIN et al. 1985) und sowohl ein gespiktes und ein ungespiktes Aliquot gemessen.

4.1.4 Trennungsvorfahren

Nach dem Aufschließen erfolgte für die U/Pb-Analytik die Trennung der einzelnen Präparate in eine IC-Komponente (ca. 2/3 des Gesamtmaterials) und eine ID-Komponente (ca. 1/3 des Gesamtmaterials). Die ID-Komponente wurde mit einem hoch angereicherten ²⁰⁸Pb/²³⁵U-Spike versetzt, um eine Bestimmung der U- und Pb-Konzentrationen in den Präparaten zu ermöglichen. Die Separation von U und Pb sowie die Reinigung des Pb erfolgte durch Stufenelution in zwei Arbeitsschritten. Verwendet wurde hierfür ein Anionenaustauscherharz (DOWEX AG 1-X8 Resin 100-200 mesh, Firma BIORAD) und 500 µl sowie 100 µl Teflonsäulen. Aus der ID Komponente wurde nach dem ersten Reinigungsschritt das U abgefangen.

Für die Sr-Analytik wurde an den aufgeschlossenen Zirkonpräparaten eine Trennung von Rb und Sr auf 5 ml Quarzglaskolonnen mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes (Bio-Rad, Typ AG 50Wx8, 200-400 mesh) durchgeführt.

4.1.5 Massenspektrometrische Analyse

Die Bestimmung der U-, Pb- und Sr-Isotopien erfolgten am Thermionenmassenspektrometer des Typs MAT262RPQ+ der Firma FINNIGAN im Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre, Universität Göttingen. Zur Messung wurden die Proben mit einer Lösung aus H₃PO₄-Silicagel (für Pb) oder H₃PO₄-Ta₂O₅ (für UO_x) oder H₃PO₄ (für Sr) auf Rheniumein-

zweifilamente (für Pb und UOX) oder Rheniumdoppelfilamente (für Sr) aufgetragen und eingedampft. Die massenspektrometrische Bestimmung der Isotopen erfolgte für Pb bei Temperaturen von 1150-1250°C und für U bei 1250-1450°C. Für die Messung der Sr-Isotopen können keine Angaben über die Temperatur gemacht werden, da das Sr mit der Doppelfilamententechnik bestimmt wurde.

4.1.6 Berechnung der U/Pb-Alter

Für die Altersberechnung wurden die von der IUGS empfohlenen Konstanten (STEIGER & JÄGER 1977) verwendet (siehe Tab. 4-1):

Element	Häufigkeit (%)	Halbwertszeit (a)	Zerfallskonstante λ (a^{-1})
^{238}U	99.2743	4.468×10^9	1.55125×10^{-10}
^{235}U	0.7200	0.7038×10^9	9.8485×10^{-10}
^{232}Th	100	14.01×10^9	4.9475×10^{-10}

Tab. 4-1: Prozentuale Häufigkeiten, Halbwertszeiten und Zerfallskonstanten der U-Isotope nach STEIGER & JÄGER (1977).

Vor der eigentlichen Altersberechnung wurde für die Rohdaten zunächst eine Blindwertkorrektur und eine Korrektur des gewöhnlichen Pb durchgeführt. Die Zusammensetzung des analytischen Blindwertes basiert auf langjährigen Erfahrungswerten und beträgt 37.5 für $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.52 für $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und 17.72 für $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Für den Pb-Blindwert wurden 1.4-2.1 ng/Probe absolut ermittelt.

Die externe Reproduzierbarkeit der Daten wurde anhand von Mehrfachmessungen des NBS 981 (Pb) und U-100 (U) Standards überprüft (siehe Anhang). Sie beträgt für den NBS 981 0.7 ‰ und für den U-100 0.17 ‰.

Die Zusammensetzung für das initiale Pb wurde entsprechend des Modells von STACY & KRAMER (1975) für die Modellalter 1500 Ma bzw. 1200 Ma ermittelt. Die Fehlerberechnung für die $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ und $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ -Verhältnisse erfolgte nach LUDWIG (1980), wobei für das U/Pb-Verhältnis im Spike, das $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und das $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis im Initial und im Blank und die dazugehörigen Konzentrationen Fehler von 0.15 %, 1 %, 1 % und 50 % angenommen wurden. Der Korrelationsfaktor für das initiale Pb und den Blank der Verhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ beträgt nach Ludwig (1980) 0.7. Die errechneten Fehlerellipsen entsprechen einem Vertrauensbereich von 95% (2σ). Die Darstellung der Daten erfolgte im Concordia-Diagramm nach WETHERILL (1956) Die Regressionsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate nach YORK (1969) berechnet.

4.2 Geochemie

Die geochemischen Untersuchungen der Zirkone und der Lösungen erfolgten an der ICPMS mit Laser Ablation (LA-ICPMS) vom Typ *VG-PlasmaQuad II+* und der EMS vom Typ *JEOL XA8900 RL* des Geochemischen Institutes der Universität Göttingen.

4.2.1 ICPMS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer)

Mit der ICPMS wurden Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th und U in den für die Hydrothermalversuche verwendeten Ausgangslösungen und den Lösungsresiduatzen gemessen. Meßverfahren und Auswertung der Daten sind in SIMON (1999), LONGERICH et al. (1996) und SIMON et al. (1997) beschrieben.

Für die Messungen wurden zu 50 µl der Probenlösungen jeweils 10 µl des internen In/Re-Standards zugegeben und mit 5 ml H₂O^{4*} verdünnt. Von den Proben wurden jeweils 3-fach Bestimmungen durchgeführt. Zur Kalibration dienten die Messungen der Eichstandards C1, Ba und Gr sowie Blanks zur Bestimmung des Untergrundes. Zur Überprüfung der Qualität der Messungen wurde die hausinternen Standards BB und TW verwendet.

4.2.1.1 Nachweisgrenzen

Als Nachweisgrenze wird die geringste Konzentration eines Elementes in einer Probe oder Probenlösung bezeichnet, bei der das Element noch eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Nachweisgrenze liegt definitionsgemäß um den dreifachen Betrag der Standardabweichung des Untergrundsignals über dem mittleren Untergrundsignal. Die Bestimmungsgrenze beschreibt die kleinste Konzentration, die noch eindeutig quantitativ erfaßt werden kann. Sie liegt um die zehnfache Standardabweichung über dem Untergrundsignal.

Bei der quantitativen Elementbestimmung mit der ICP-MS treten elementspezifische Nachweisgrenzen auf (Tab. 4-2). Neben der Probenpräparation hängen Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze von Geräteparametern wie z.B. der Einstellung der Gasströme, der Brennergeometrie, der Position des Samplers und den ionenoptischen Parametern ab. Diese bestimmen die Ionenausbeute und die Transmission und somit auch die Höhen der Analysen- und Störsignale.

<i>Element</i>	<i>ppb</i>	<i>Element</i>	<i>ppb</i>	<i>Element</i>	<i>ppb</i>	<i>Element</i>	<i>ppb</i>
Si	50	Pr	0,05	Tb	0,05	Yb	0,05
Y	0,05	Nd	0,05	Dy	0,05	Lu	0,05
Zr	0,1	Sm	0,05	Ho	0,05	Hf	0,05
La	0,05	Eu	0,05	Er	0,05	Th	0,05
Ce	0,05	Gd	0,05	Tm	0,05	U	0,05
Pb	0,05						

Tab. 4-2: Nachweisgrenzen für Elemente in wäßrigen Lösungen.

4.2.1.2 Auswertung der Rohdaten

Die gemessenen Counts für jede Messung eines Elementes wurden zunächst auf die gemessenen Counts des ^{115}In normiert. Anschließend wurde aus den 3-fach bestimmten, normierten Daten der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung vom Mittelwert und der relative Fehler R [%] berechnet. Die Kalibration erfolgte anhand der Meßergebnisse der Eichlösungen C1, Ba und Gr, durch Bildung der Regressionsgeraden aus der Konzentration (in ppb) gegen normierte Elementcounts. Mit dem Regressionskoeffizienten a können aus den Elementcounts der Probenlösungen die Konzentration der jeweiligen Elemente errechnet werden. Zur Ermittlung der Qualität der Daten werden im Verlauf der Meßreihe regelmäßig Eichstandards mitgemessen und anschließend die Soll-Konzentrationen mit den Ist-Konzentrationen der einzelnen Elemente verglichen:

$$\text{Drift – Faktor}_{\text{ProbeX}} = \frac{\left(\text{Counts}_{\text{Std}} + \left(\frac{\text{Position}_{\text{ProbeX}}}{\text{Position}_{\text{QC}}} \right) * (\text{Counts}_{\text{QC}} - \text{Counts}_{\text{Std}}) \right)}{\text{Counts}_{\text{QC}}}$$

Anhand der so ermittelten Faktoren wird eine Korrektur für die Gerätedrift vorgenommen.

In Tab. 4-3 sind die Ergebnisse der Doppelbestimmungen der hausinternen Standards BB und TW mit der relativen Abweichung vom Referenzwert dargestellt. Im Mittel ergibt sich eine Abweichung vom Sollwert von 7 %. Bei der Doppelbestimmung der Proben liegen die relativen Fehler bei einem Mittelwert von 10 %.

Elemente	BB 1. Messung [ppm]	BB 2. Messung [ppm]	Mittelwert [ppm]	Referenz [ppm]	Rel. Abw. [%]	TW 1. Messung [ppm]	TW 2. Messung [ppm]	Mittelwert [ppm]	Referenz [ppm]	Rel. Abw. [%]
Y	19,99	19,17	19,6	21	6,8	29,08	27,28	28,2	31	9,1
Zr	193,75	187,27	190,5	185	-3,0	188,64	189,64	189,1	180	-5,1
La	45,70	49,62	47,7	49	2,7	37,58	44,90	41,2	40	-3,1
Ce	84,87	79,40	82,1	88	6,7	78,59	74,80	76,7	81	5,3
Pr	9,54	10,83	10,2	11	7,4	10,22	11,96	11,1	9,3	-19,2
Nd	45,30	49,04	47,2	49	3,7	33,82	37,18	35,5	38	6,6
Sm	8,83	9,80	9,3	8,7	-7,1	7,36	8,44	7,9	6,9	-14,4
Eu	2,79	2,51	2,7	2,7	1,8	1,07	0,91	1,0	1,2	17,4
Gd	6,48	6,95	6,7	7,3	8,0	4,92	5,58	5,2	5,9	11,0
Tb	0,72	0,84	0,8	1	21,9	0,72	0,57	0,6	0,85	24,1
Dy	4,46	4,90	4,7	5,1	8,3	5,79	6,43	6,1	5,5	-11,2
Ho	0,85	0,74	0,8	0,93	14,6	0,88	0,96	0,9	1,1	16,3
Er	1,69	1,99	1,8	2,1	12,2	2,77	2,15	2,5	3,1	20,6
Tm	0,30	0,27	0,3	0,33	14,3	0,53	0,57	0,6	0,5	-10,3
Yb	1,98	2,14	2,1	1,7	-21,2	2,15	2,47	2,3	2,9	20,4
Lu	0,25	0,19	0,2	0,26	14,9	0,30	0,42	0,4	0,44	18,0
Hf	4,43	3,69	4,1	4,5	9,8	4,89	5,40	5,1	4,7	-9,5
Pb	3,72	4,58	4,2	4,2	1,2	23,30	23,30	23,3	38	38,7
Th	6,81	7,21	7,0	6,3	-11,3	14,16	14,57	14,4	13	-10,5
U	2,22	1,52	1,9	1,6	-16,8	3,18	2,97	3,1	3,3	6,8

Tab. 4-3: Ergebnisse der Doppelbestimmungen der hausinternen Standards BB und TW mit den relativen Abweichungen von den Referenzwerten.

4.2.2 LA-ICPMS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer mit Laser-Ablation)

Quantitative Analysen der Zirkone vor und nach den Laugungsversuchen erfolgten mit der ICPMS mit Laser Ablation. Zur Eichung der Messungen wurde der NIST 610 Standard verwendet. Um die gemessenen Elementcounts der Proben auf Konzentrationen umrechnen zu können, wurde als interner Standard Si mitgemessen. Die Bestimmung der Si-Konzentrationen in den Zirkonen erfolgte mit der EMS.

Einstellungen des Lasers

Die Qualität der Messungen wird neben der Meßdauer entscheidend davon beeinflusst, wieviel Probenmaterial mit dem Laser abgetragen wird (Pitgröße). Je größer das gebrannte Loch, umso höher die Meßgenauigkeit. In Anbetracht der Korngröße der zu untersuchenden Zirkone (40-63 µm bzw. 100-125 µm) war es notwendig, die Einstellungen des Lasers so zu wählen, daß bei einer befriedigenden Countausbeute die Pitgröße klein genug war um mehrere Analysepunkte auf einem Zirkon auswählen zu können. Dazu war ein Testdurchlauf mit variierender Laserblendeneinstellung, Laserenergie und Schußanordnung zur Überprüfung der Abtationseigenschaften des Probenmaterials notwendig. Für die Messungen erwiesen sich folgende Lasereinstellungen als ideal:

- 5 Hz
- 100 fixed shots
- 80 % Energie
- keine Blende
- 60 sec acquisition time

Der Durchmesser der Einschußlöcher des Lasers betrug bei den oben aufgeführten Einstellungen ca. 20 µm mit einer Tiefe von ca. 15 µm.

4.2.2.1 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen wurden durch Blindmessungen, d.h. durch Messungen des Untergrundsignals ohne eingeschalteten Laser, ermittelt. Die Berechnung der Nachweisgrenzen ist auf Eichungen am Glasstandard NIST 610 bei definierten Lasereinstellungen bezogen. Die ermittelten Nachweisgrenzen liegen wie auch bei der ICPMS im ppb Bereich.

4.2.2.2 Auswertung der Rohdaten

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte wie für die Solution-ICPMS beschrieben. Zur Kalibration und zur Qualitätskontrolle wurde der externe Standard NIST 612 verwendet. Die relativen Verhältnisse der Elemente zueinander können somit als korrekt angesehen werden. Die absoluten Konzentrationen der Elemente sind trotz des externen Standards allerdings nicht gesichert (Verschiebung der Muster nach oben oder unten möglich). Zur Bestimmung absoluter Konzentrationen wurde als interner Standard Si mitgemessen. Die Konzentration von Si in den Zirkonen ist gegenüber anderen Elementen vergleichsweise konstant, geringe Schwankungen in den Gehalten sind jedoch nicht auszuschließen. Die Verwendung eines in den Proben enthaltenen Elementes ist notwendig, da unterschiedliche Materialien unterschiedliche Ablationseigenschaften aufweisen. Das Einkoppeln des Laserstrahls kann sogar innerhalb derselben Minerale allein aufgrund farblicher Unterschiede verschieden sein.

4.2.3 EMS (Elektronenstrahlmikrosonde)

Mit der EMS können chemische Analysen von Kleinstbereichen (μm) fester Substanzen durchgeführt werden. Die Analyse erfolgt durch Identifizierung des für verschiedene Elemente typischen Röntgenspektrums, das vom fokussierten Elektronenstrahl angeregt wird. Üblicherweise wird eine Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ erreicht, die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 50 ppm. Die max. Ortsauflösung beträgt ca. $1\ \mu\text{m}$, und ist begrenzt durch die Ausbreitung des Elektronenstrahls nach Eintritt in das Probenmaterial.

Hochenergetische Elektronen, mit denen das Probenmaterial in der EMS beschossen werden, erzeugen vom Probenmaterial emittierte charakteristische Röntgenstrahlung, die aus dem Übergang von Elektronen aus der inneren Schale der Atome auf ein anderes Energieniveau resultieren. Voraussetzung hierfür ist bei normalerweise voll besetzten Schalen, daß ein Elektron einer inneren Schale das Atom im ionisierten Zustand mit positiver Ladung verläßt.

Neben der Röntgenstrahlung ist die Rückstreustrahlung (Backscattering) für die Analytik von großem Interesse. Diese resultiert aus der zufälligen Ablenkung von Elektronen über Winkel $>90^\circ$ und dem Austritt dieser Elektronen aus dem Probenmaterial. Die Rückstreuung kann auch bei Addition von mehrfachen kleinwinkligeren Ablenkung stattfinden. Die Anzahl der zurückgestrahlten Elektronen (Rückstreuoeffizient σ) ist stark abhängig von der Ordnungszahl Z , da die Wahrscheinlichkeit der Ablenkungen mit Winkeln $>90^\circ$ mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Elemente mit hohen Ordnungszahlen werden zumeist auf direktem Wege

zurückgestreut, was dazu führt, daß sie den Großteil ihrer initialen Energie behalten. Im Gegensatz dazu verlieren Elektronen von Elementen mit niedrigeren Ordnungszahlen, die zu- meist über mehrfache, kleinwinklige Ablenkungen rückstreuen, einen Großteil ihrer Energie, bevor sie das Probenmaterial wieder verlassen. Die Rückstreuelektronenbilder reflektieren also die Variationen in der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials durch die Unterschiede im Z . So erscheinen Bereiche mit einer geringen, durchschnittlichen Ordnungszahl im Rückstreuelektronenbild dunkler, als Bereiche mit einer höheren, durchschnittlichen Ordnungszahl. Weiterhin von Interesse ist auch die Rückstreuung von Sekundärelektronen, mit der aufgrund geringer Eindringungstiefe Oberflächenstrukturen abgebildet werden können.

Für die Untersuchungen mit der EMS der Firma *JEOL Typ JXA 8900RL* mit 5 WDS Spektrometern und einem EDX Spektrometer wurden die Zirkone in ein Harz eingebettet und bis zur Hälfte des Korndurchmessers anpoliert. Anschließend erfolgte eine Kohlenstoffbedampfung. An den Zirkonen wurden Aufnahmen von backscattered-electron-Bildern (BSE) und secondary-electron-Bildern (SE) sowie qualitative Analysen der Elementverteilung (element-mapping) und quantitative Analysen der Gehalte an Zr, Si, Ca, Al, Fe, Th, Y, Hf, Pb, U, P und Na durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte anhand verschiedener Standards (siehe Tab. 4-4). Als Zirkon-Standard wurde der Zirkon USNM 117288-3 von Jarosevich (National Museum of Natural History, Smithsonian Institute) verwendet.

Die BSE-Bilder und SE-Bilder wurden mit folgenden Geräteeinstellungen aufgenommen:

- Beschleunigungsspannung 10 kV
- Strahlstrom 15 nA

Die qualitativen und quantitativen Analysen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 20kV und den in Tab. 4-4 aufgeführten Meßbedingungen.

El.	Linie	Net. Int [C/s/nA]	Zählstat.-Fehler ¹⁾ [%]	Standard	Referenz [Gew.-%]	Peak[s] ²⁾	I _F [nA] ³⁾	PHA ⁴⁾
Na	Ka	1.79	2.15	Albit		30	20	Dif
Si	Ka	20.47	1.23	Zirkon	32.39	16	20	Int
P	Ka	0.651	2.53	Apatit	42.23	60	40	Dif
Fe	Ka	7.017	0.54	Fe ₂ O ₃	89.97	240	20	Int
Th	Ma	15.24	0.52	ThO ₂	100	120	20	Int
Zr	La	3.28	2.18	Zirkon	66.32	16	40	Int
Al	Ka	32.8	0.53	Al ₂ O ₃	99.99	60	20	Int
Ca	Ka	11.27	0.61	Wollastonit	47.74	120	20	Int
U	Ma	31.99	0.25	UO ₂	100	120	40	Int
Pb	Ma	2.52	1.28	PbS	93.28	120	20	Dif
Hf	Ma	15.45	0.73	Hf-met	117	60	20	Dif
Y	Ka	0.94	2.97	YAG	57.19	60	20	Int

Tab. 4-4: Meßbedingungen der Elemente Zr, Si, Ca, Al, Fe, Th, Y, Hf, U, Pb, P und Na in Zirkonen.
¹⁾der zählstatistische Fehler bezieht sich auf die Meßparameter der Eichung,
²⁾Untergrundmessung: halbe Zählzeit der „Peak“-Messung., ³⁾ Strahlstrom,
⁴⁾ Impulshöhendiskrimination, Int. = Integral, Dif. = Differential

Zählstatistische Fehler und Nachweisgrenzen

Der zählstatistische Fehler ΔI einer Gesamtimpulszahl I einer gemessenen Röntgenlinie innerhalb der Meßzeit wird nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta I = \frac{\sqrt{I}}{I}$$

Er tritt sowohl innerhalb der Eichung (ΔI_s) als auch bei der Messung der unbekannt Probe (ΔI_x) auf. Der Vergleich

$$c_x = I_x / I_s * c_s$$

mit c_x und c_s als Konzentrationen in der unbekannt Probe und dem Standard liefert den Rohgehalt des entsprechenden Elementes in der Probe.

Sein zählstatistischer Fehler läßt sich somit gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung mit:

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial I_x}{\partial F}\right)^2 * I_x + \left(\frac{\partial I_s}{\partial F}\right)^2 * I_s}$$

angeben. Die partielle Differentiation ergibt:

$$\Delta I[\%] = \sqrt{\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_x}} * 100$$

Die so berechneten zählstatistischen Fehler für die einzelnen Elemente sind in Tab. 4-4 aufgeführt.

Von besonderem Interesse sind die ermittelten Nachweisgrenzen (d.l.) für die benutzten Meßparameter. Da es zu dieser Frage in der Literatur oft unterschiedliche Berechnungsverfahren gibt, soll hier etwas näher auf die Berechnung von d.l. eingegangen werden.

Die Berechnung der Nachweisgrenze nach der Formel :

$$I_{dl} = \sqrt{2} * s_{Bg}$$

definiert nach KAISER & SPECKER (1955) die Nettoimpulsrate an der Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der statistischen Schwankung der Untergrundimpulsrate σ_{Bg} . Dies stellt jedoch eine stark vereinfachte Berechnung dar, die noch einer Ergänzung der Art der statistischen Abgrenzung (einseitig, zweiseitig), des Stichprobenumfangs und der zugrunde gelegten Signifikanzschränke bedarf (PLESCH 1982). Als Nachweisgrenze wird eine Nettoimpulsrate definiert, die sich signifikant von Null mit einer Wahrscheinlichkeit p (%) unterscheidet. Da der Unterscheidungsparameter „Null“ als fehlerfrei zu betrachten ist und $I_{dl} > 0$ sein muß, entfällt der Faktor $\sqrt{2}$. Da jedoch die Bruttointensität an der Nachweisgrenze um den Untergrundwert streut, muß mit einer zweiseitigen Abgrenzung gearbeitet werden. Damit ergibt sich:

$$I_{dl} = t_z(P; f) * s_{Bg}$$

mit t_z als Signifikanzschränke der t-Verteilung (zweiseitige Abgrenzung). In dieser Arbeit wird, wie üblich ein Signifikanz-Niveau von $P=95\%$ zugrunde gelegt (f definiert die Freiheitsgrade). Zur praktischen Durchführung wurden die Standardabweichungen der Intensitäten der Untergrundmessungen herangezogen.

Für die gemessenen Fremdelemente im Zirkon ergaben sich aus dieser Berechnung folgende Nachweisgrenzen:

Element	BG [CPS/ μ A]	Net. Int [CPS/ μ A]	El. Konz. [ppm]	d.l. [ppm]
P	740	2474	3800	114
Fe	1504	5793	2200	57
Th	3863	1085	3030	108
Pb	612	750	96	78
Al	8557	8244	309	217
Ca	2760	33709	753	62
U	4969	17400	298	85
Hf	2566	110230	14200	331
Y	271	244	270	200

Tab. 4-5: Nach PLESCH (1982) berechnete Nachweisgrenzen der gemessenen Fremdelemente im Zirkon (mit $t_z(95\%;20)=2,086$).

4.3 Hydrothermalversuche

Reaktionsgefäße

Die Hydrothermalversuche wurden in drei verschiedenen Versuchsapparaturen durchgeführt:

1. Teflonbomben mit Stahlummantelung

In den Teflonbomben wurden einfache Hydrothermalversuche bei niedrigen Temperaturen und Drucken durchgeführt. T_{\max} : 200°C

2. Hochdruckautoklav HR 100

Der Hochdruckautoklav (Abb. 4-1) bietet die Möglichkeit der CO_2 -Zugabe sowie einer Durchmischung der Lösung mittels eines integrierten Magnetrührers. Eine Sonderkonstruktion des Rührstäbchens verhindert die mechanische Beanspruchung des Probenmaterials.

3. Hydrothermalapparatur

In der Hydrothermalapparatur wurden Hydrothermalversuche bei Temperaturen bis 600°C und Drucken bis 2 kbar durchgeführt. Das Probenmaterial wurde zuvor in Gold-Kapseln eingeschweißt.

Verwendete Lösungen

Für die Laugungsversuche wurde eine Lösung angesetzt, die in den Na-, Ca und Cl-Gehalten den von FRITZ et al. (1991) analysierten Basement Brines aus einer Tiefe von 4000 m aus der KTB-Bohrung entspricht (siehe Tab. 2-2). Zum Ansetzen der Lösungen wurden ausschließlich SUPRAPUR-Chemikalien und H_2O^{4*} verwendet, um mögliche Kontaminationen zu vermeiden.

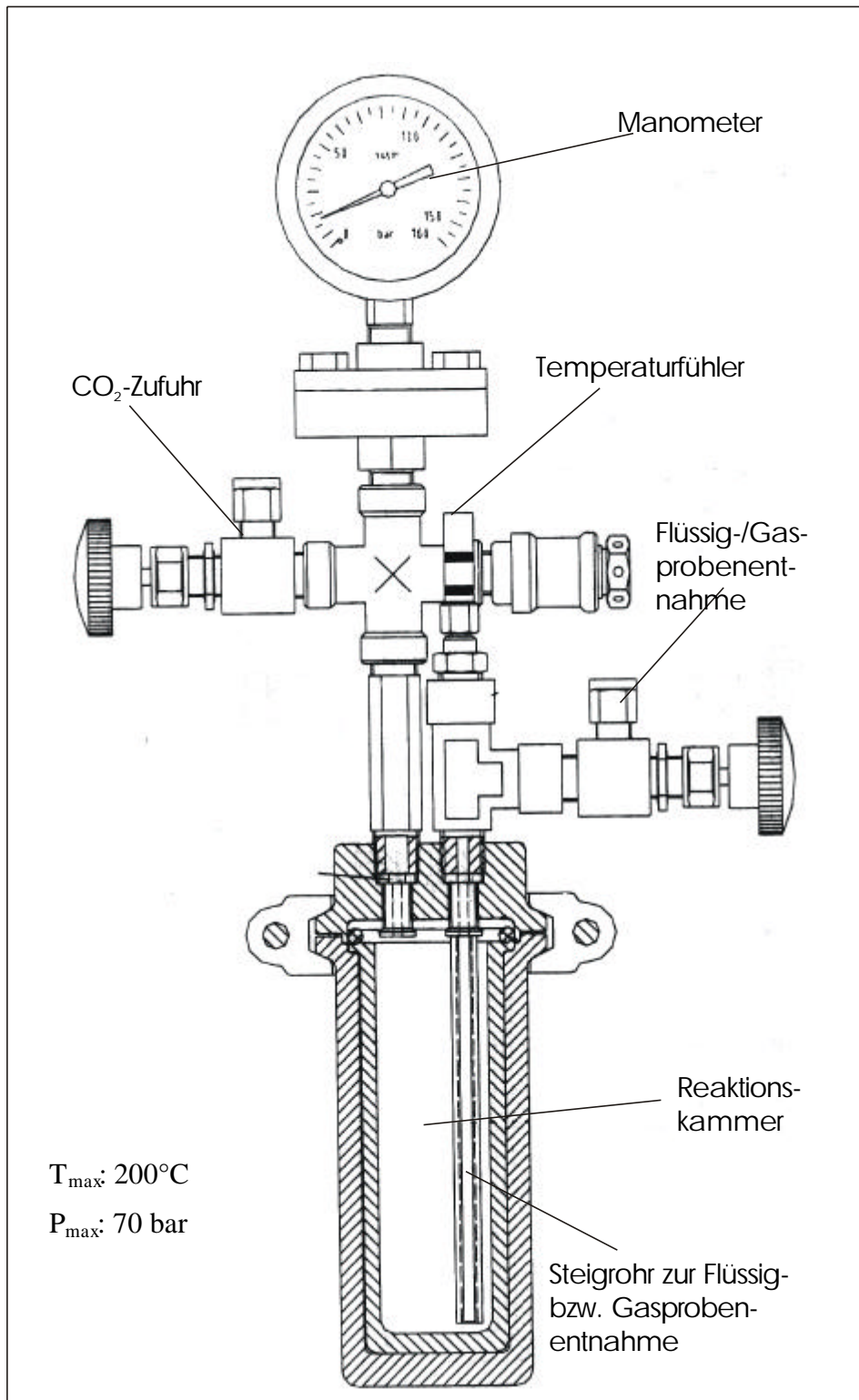


Abb. 4-1: Hochdruckautoklav HR100

Die Versuchsbedingungen der durchgeführten Hydrothermalexperimente sind in Tab. 6-1 und Tab. 6-3 aufgeführt.

5 Ergebnisse - natürlich alterierte Zirkone

Zur Beantwortung der oben genannten Ausgangsfragestellungen wurden zunächst Untersuchungen an den natürlichen Probenmaterialien durchgeführt. Damit sollte geklärt werden, ob ein Einfluß von hydrothermalen Alteration in natürlichen Proben nachweisbar ist und inwieweit verschiedene Zirkonsubstanzen unterschiedliche Einflüsse der hydrothermalen Alteration zeigen. Weiterhin sollten zunächst die Grenzflächen, die bei diesem Prozeß eine Rolle spielen, charakterisiert werden.

5.1 Zirkone aus dem Gunnarstan Granit

5.1.1 U/Pb-Analytik

Aus der 100-125 µm Zirkon-Fraktion des Gunnarstan Granits wurden aufgrund makroskopischer Unterschiede eine rot gefärbte Population und eine farblose, klare Population separiert (BSE-Bilder dieser Populationen siehe Abb. 5-2 und Abb. 5-3).

U/Pb-Analysen zeigen, daß sich die verschiedenen Populationen im Grad ihrer Diskordanz unterscheiden (Abb. 5-1). Die mit 1 bezeichnete Punktgruppe zeigt die U/Pb-Analysen der gesamten 100-125 µm Fraktion. Mit 2 bezeichnet ist die Lage der roten Zirkone, mit 3 bezeichnet sind klare, farblose Populationen. Um möglichst homogene Zirkonpopulationen zu erzielen und Mischalter aus verschiedenen Populationen zu vermeiden, wurden die Einwaagemengen der roten und der klaren Zirkonpopulation für die U/Pb-Analysen möglichst gering gehalten (ca. 0.2 mg).

Aus dem oberen Schnittpunkt der Diskordia mit der Konkordia ergibt sich ein Alter von 1581±12 Ma. Da sowohl die roten als auch die klaren Zirkone näher am oberen Schnittpunktalter plotten als die gesamte 100-125 µm Fraktion, ist davon auszugehen, daß innerhalb der 100-125 µm Fraktion mikroskopisch nicht unterscheidbare Zirkone mit größerer Diskordanz vorhanden sein müssen.

Der Unterschied in den Diskordanz zwischen den roten und den farblosen Zirkonen ist dennoch beträchtlich. Eine Mischung zweier verschiedener Zirkongenerationen ist nach PERSSON et al. (1987) im Falle des Gunnarstan Granites eher unwahrscheinlich.

Die Ursache für die unterschiedlichen Diskordanz muß also in der unterschiedlichen Resistenz verschiedener Zirkone gegenüber einem Alterationsereignis begründet sein.

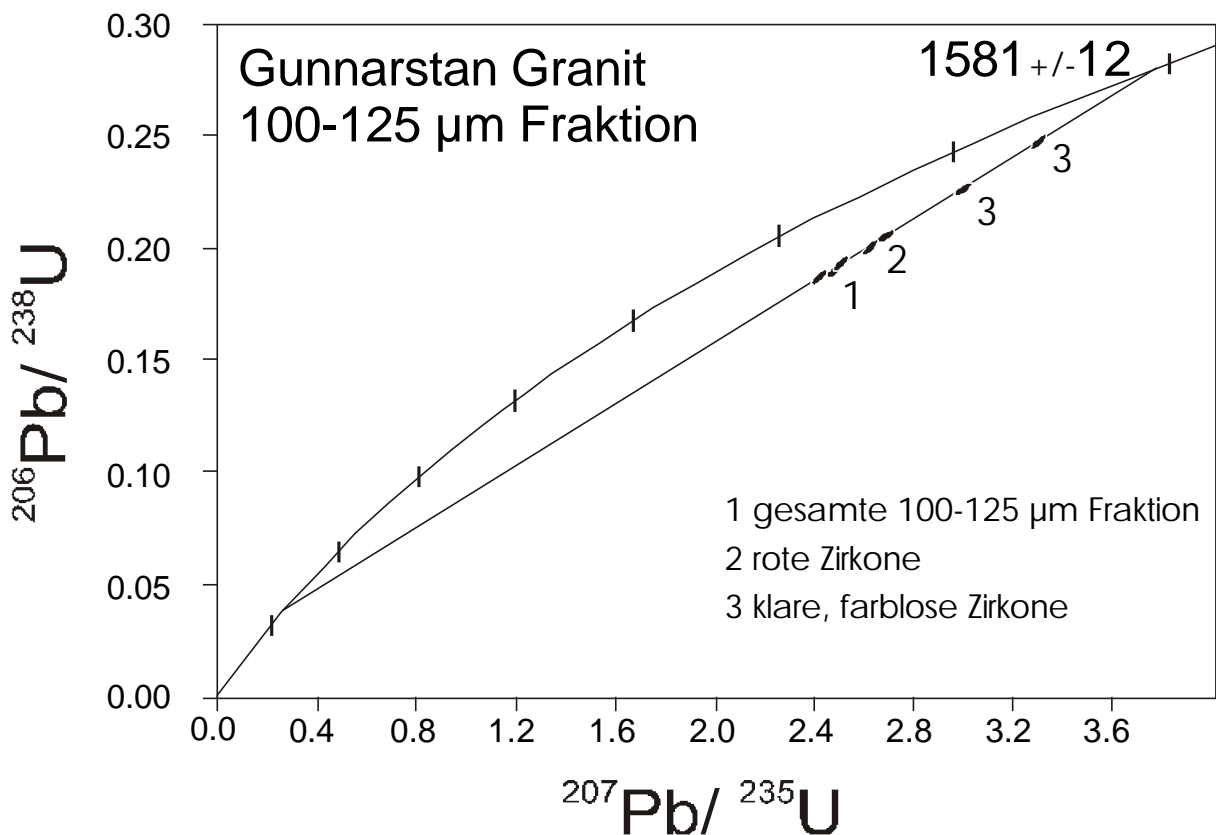


Abb. 5-1: Wetherill-Diagramm der ungelauteten Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites.

5.1.2 BSE- und SE-Bilder

Eine erste Charakterisierung der Zirconschubstanz kann bereits im BSE-Bild getroffen werden, da im Elektronenstrahl unterschiedlich schwere Elemente unterschiedlich stark angeregt werden. So werden leichte Elemente im BSE-Bild durch dunkle Grautöne repräsentiert und schwere Elemente durch helle Grautöne. Nach HANCHAR & MILDER (1993) ist für die Variationen in den BSE-Bildern hauptsächlich die Hf-Konzentration maßgeblich, sowie sekundär auch die U-Konzentration.

BSE- und KL-Bilder zeigen in den meisten Fällen die gleichen Strukturen innerhalb der Zirkone; gewöhnlich erscheinen die dunklen Bereiche der BSE-Bilder in den KL-Bildern hell und umgekehrt (KOSCHER 1993). Feinste Strukturen sind jedoch manchmal nur mit der einen oder der anderen Technik sichtbar zu machen.

Die Zirkone des Gunnarstan Granites weisen in den BSE-Bildern einen deutlichen Zonarbau auf (Abb. 5-2 und Abb. 5-3). Grundsätzlich lassen sich zunächst zwei Arten von Zonen unterscheiden, die aufgrund von quantitativen Untersuchungen des Chemismus als Z_M und Z_K -Phasen (SOMMERAUER 1976) angesprochen werden können.

Charakteristische Unterscheidungsmerkmale der beiden Phasen in den BSE-Bildern sind:

- Z_K : niedriges δZ (dunklere Grautöne in den BSE-Bildern), fein-oszillatorische Zonierung, intensiver Durchsatz mit Mikrorissen
- Z_M : hohes δZ (hellere Grautöne in den BSE-Bildern), keine oszillatorische Zonierung, keine Mikrorisse

Auffällig in den Z_M -Zonen ist das lokal begrenzte Auftreten von Bereichen mit niedrigem δZ , die grundsätzlich von den Einstichpunkten der Mikrorisse in den Z_M -Zonen ausgehen. Quantitative Untersuchungen zeigen, daß sich diese Bereiche besonders durch hohe Konzentrationen von CaO , FeO , Na_2O und Al_2O_3 auszeichnen. Aufgrund des Chemismus in diesen Bereichen und der engen Verknüpfung mit dem Auftreten von Mikrorissen, ist davon auszugehen, daß es sich bei diesen Strukturen um sekundäre Phänomene handelt, die im Zusammenhang mit der Zirkulation von hydrothermalen Fluiden stehen. Im Folgenden werden diese chemischen Alterationsstrukturen aufgrund ihrer charakteristischen hohen Ca-Gehalte als Ca-Phase bezeichnet (der Begriff Phase ist hier im kristallchemischen und physikalischen Sinne gebraucht).

Die roten Zirkone zeigen in den BSE-Bildern einen großen Anteil von Z_M -Zonen, die intensiv von alterierten Bereichen überprägt sind (siehe Abb. 5-2). Die alterierten Bereiche sind nicht nur auf die randlichen Zonen der Kristalle beschränkt, sondern finden sich aufgrund der Vernetzung des Mikroriß-Systems auch in den innersten Zonen der Kristalle. Der größere Grad an Diskordanz der roten Zirkonpopulation ist offensichtlich in dem hohen Anteil an alterierten Bereichen begründet.

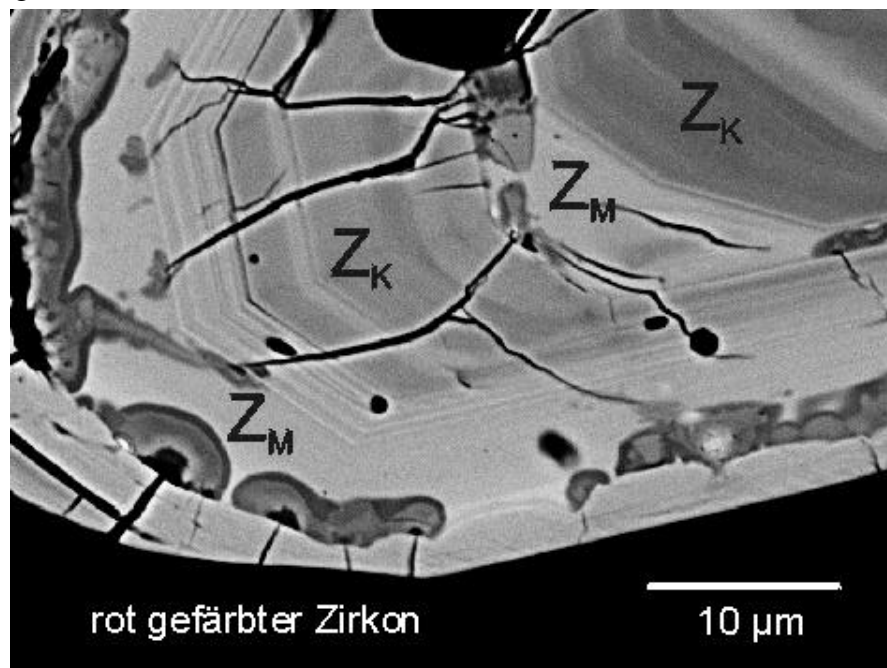


Abb. 5-2: BSE-Bild eines typischen roten Zirkons (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites.

Im Vergleich zu den roten Zirkonen zeigen die klaren Zirkone in den BSE-Bildern einen deutlich geringeren Anteil von Z_M -Zonen und alterierten Bereichen (Abb. 5-3). Der überwiegende

Teil der Zirkonsubstanz ist von einer U-armen Z_K -Phase aufgebaut, die keinerlei Anzeichen einer hydrothermalen Alteration zeigt. Ursache der geringeren Diskordanz der klaren Zirkone ist also vermutlich im weitaus geringeren Anteil von Z_M -Phasen, die im Zuge einer hydrothermalen Alteration eine Beeinflussung des U/Pb-Systems erfahren haben, begründet.



Abb. 5-3: BSE-Bild eines typischen klaren Zirkons (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites.

Abb. 5-4 zeigt weitere Zirkone mit zum Teil intensiver Ausbreitung von Alterationsstrukturen. Abb. 5-4a zeigt, daß nicht nur randliche Zirkonbereiche von der Alteration ergriffen sind, sondern auch die Kernbereiche mitunter ausgedehnte Alterationsstrukturen aufweisen. Besonders deutlich ist hier, wie auch in Abb. 5-4c, die enge Bindung der Alterationsstrukturen an das Auftreten von Mikrorissen zu erkennen. Die Ausbreitung der Alterationsstrukturen erfolgt innerhalb der Z_M -Zonen zumeist konzentrisch um die Einstichpunkte der Mikrorisse in die Z_M -Zonen und wird gegenüber den Z_K -Zonen scharf durch die Zonengrenze abgegrenzt. Schon in den BSE-Bildern ist zu erkennen, daß Alterationsstrukturen in sich nicht homogen aufgebaut sind, sondern eine konzentrische Zonierung um die Einstichpunkte der Mikrorisse zeigen (Abb. 5-4 b und c). Abb. 5-4 d dokumentiert intensivste Alteration eines Zirkons. Der ursprüngliche Zonarbau des Kristalls ist fast komplett durch die Ca-Phasen überprägt und nur noch schwach zu erkennen.

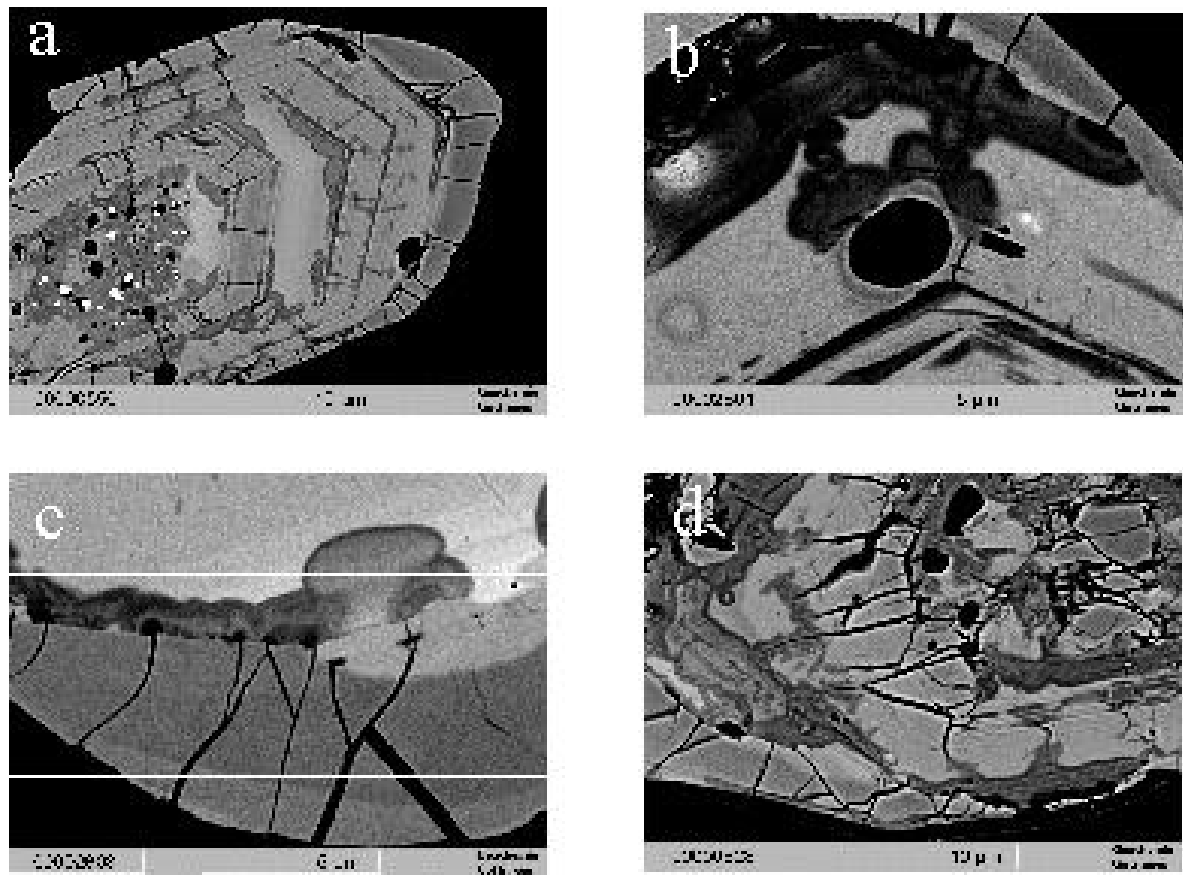


Abb. 5-4: Natürliche Alterationsstrukturen in Zirkonen (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites. Die BSE-Aufnahmen zeigen DZ (leichte Elemente in dunkelgrauen Farben dargestellt, schwere Elemente in hellgrauen Farben). Innerhalb der Z_M -Zonen (nach SOMMERAUER 1976) finden sich starke Anreicherungen leichter Elemente (Ca, Na, Fe und Al). Diese sind nicht nur auf die äußersten Zonen der Kristalle beschränkt, sondern ergreifen selbst die innersten Z_M -Zonen der Kristalle (a und d). Die Alterationsstrukturen treten grundsätzlich an den Einstichpunkten der Mikrorisse in die Z_M -Zonen auf; in den Z_K -Zonen (nach Sommerauer 1976), die von den Mikrorissen komplett durchschlagen werden, finden sich keinerlei Anreicherungen leichter Elemente (b und c).

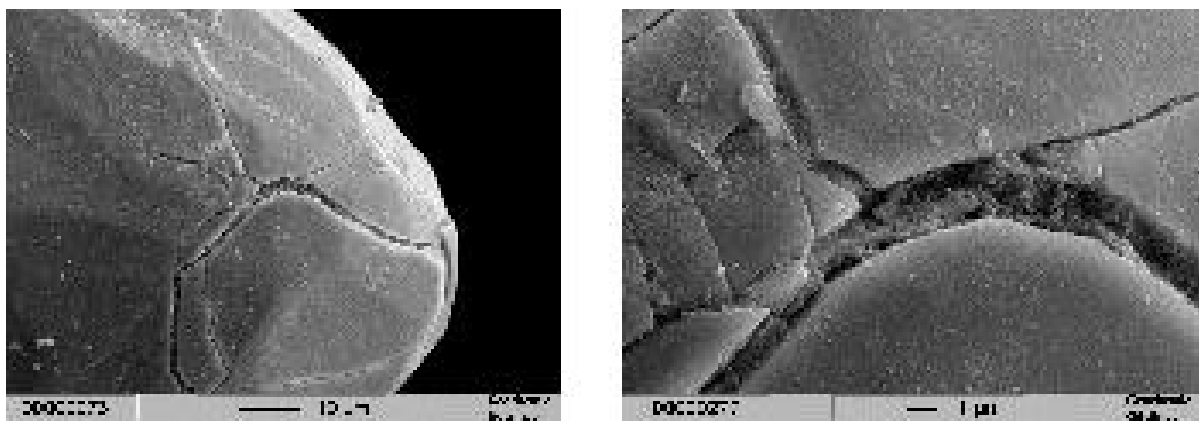


Abb. 5-5: SE-Bilder der Zirkonoberflächen der Zirkone (Fraktion 100-125 μm) der Zirkone des Gunnarstan Granites. Die Oberflächen zeigen ein ausgeprägtes Mikrorißsystem (z.T. gefüllt).

Die Mikrorisse erscheinen in den dargestellten BSE-Bildern (Abb. 5-4) als weit geöffnete, ungefüllte Strukturen. Dieses Phänomen resultiert aus der Kontrastierung der BSE-Bilder. Die SE-Bilder der Zirkonoberflächen in Abb. 5-5 zeigt jedoch, daß diese Risse zwar zum Teil

weit geöffnet sind, allerdings eine sekundäre Zementierung aufweisen. Möglicherweise haben hydrothermale Mineralisationen innerhalb der Risse im Endstadium der hydrothermalen Alteration zu einer weiteren Aufweitung des Mikroriß-Systems der Zirkone beigetragen.

5.1.3 Elementgehalte- und -verteilungen

Die Analysen der Elementverteilungen und quantitative Analysen an den Zirkonen zeigen deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung in den verschiedenen Zonen bzw. den alterierten Bereichen. Aufgrund der Heterogenität der Zusammensetzungen nicht nur zwischen den verschiedenen Zonen und den Alterationsstrukturen, sondern auch innerhalb der verschiedenen Zonen und Alterationsbereiche und auch zwischen verschiedenen Zirkonen einer Population erscheint es an dieser Stelle bei der Betrachtung der quantitativen Analysen nicht sinnvoll, näher auf die Vergleiche einzelner Punktanalysen einzelner Zirkone einzugehen.

In Tab. 5-1 sind die Mittelwerte der drei differenzierten Phasen mit ihren Standardabweichungen aufgeführt, die grafische Darstellung der Mittelwerte zeigt Abb. 5-6.

Charakteristisch für die Z_K -Zonen ist der geringe Anteil an Fremdelementen, die Z_M -Zonen unterscheiden sich deutlich von den Z_K -Zonen durch einen höheren Gehalt an Fremdelementen, besonders durch die hohen Gehalte an U. Betrachtet man die alterierten Bereiche, so sind diese gekennzeichnet durch außergewöhnlich hohe FeO, Al₂O₃, CaO und Na₂O-Gehalte. Es handelt sich hier um Oxide von Elementen, die aufgrund ihrer Ionenradien in einer intakten Zirkon-Kristallstruktur nur eine sehr geringe Kompatibilität besitzen. Der Einbau dieser Elemente in das Kristallgitter ist daher gewöhnlich auf sehr kleine Mengen begrenzt (SOMMERAUER 1976, MEDENBACH 1976). Es ist jedoch davon auszugehen, daß es sich bei der Struktur stark metamikter Zirkonbereiche (die aufgrund des hohen U-Gehaltes und des hohen Alters der Probe gegeben sind) um eine nahezu amorphe, mitunter sehr wasserreiche gelartige Phase mit wenigen, verbleibenden reinen ZrSiO₄-Kristalliten handelt (z. B. SALJE et al. 1999). Eine Inkorporation von großen, „inkompatiblen“ Elementen (wie z.B. Ca oder Na) aus einem zirkulierenden Fluid ist unter diesen Bedingungen durchaus wahrscheinlich. Begleitend dazu ist eine Abscheidung infolge der Metamiktisierungsprozesse nach SOMMERAUER (1976) von Fremdelementen (besonders Th, Y und U) an den Phasengrenzen möglich. Die Alterationsstrukturen sind also als eine Art „Senke“ für Fremdelemente anzusehen, die zum einen über hydrothermale Lösungen in die Zirkone einwandern und zum anderen durch eine Entmischung aus dem Zirkon selbst dahin abgeschieden werden können. Zr und Si sind in den alterierten Bereichen gegenüber den Z_K - und Z_M -Phasen leicht abgereichert. Aus den hohen Standardabweichungen der Meßdaten der alterierten Bereiche ist auf eine äußerst heterogene Verteilung der Elemente zu schließen. Dies ist möglicherweise zurückzuführen auf unterschiedliche Mobilitäten der Elemente oder auf verbleibende reine ZrSiO₄-Kristallite. Diese Kristallite können jedoch aufgrund ihrer Größe (5 nm nach YADA et al. 1981, SALJE et al.

1999) und der räumlichen Auflösung der Mikrosonde bei diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Gunnarstan Granit (natürlich alteriert)						
	Z _K (n=56)	SD	Z _M (n=40)	SD	CA (n=44)	SD
ZrO ₂	65,63	1,60	65,15	1,46	59,37	3,98
SiO ₂	32,34	1,03	32,18	0,74	30,59	3,21
FeO	0,01	0,32	0,03	0,02	0,97	4,12
ThO ₂	0,02	0,02	0,04	0,04	0,08	0,08
PbO	0,02	0,05	0,02	0,04	0,05	0,06
Al ₂ O ₃	0,03	0,10	0,01	0,02	1,03	5,35
CaO	0,02	0,06	0,02	0,02	1,59	1,41
U	0,04	0,03	0,17	0,14	0,60	0,90
HfO ₂	1,95	1,28	2,94	1,37	2,48	1,07
Y ₂ O ₃	0,15	0,12	0,22	0,16	0,43	0,34
P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,02	0,03	0,06	0,10
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,09
Total	99,39	1,81	99,50	0,70	94,54	3,70

Tab. 5-1: Mittlere Zusammensetzung der verschiedenen Zonen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung (SD) und Anzahl der Messungen.

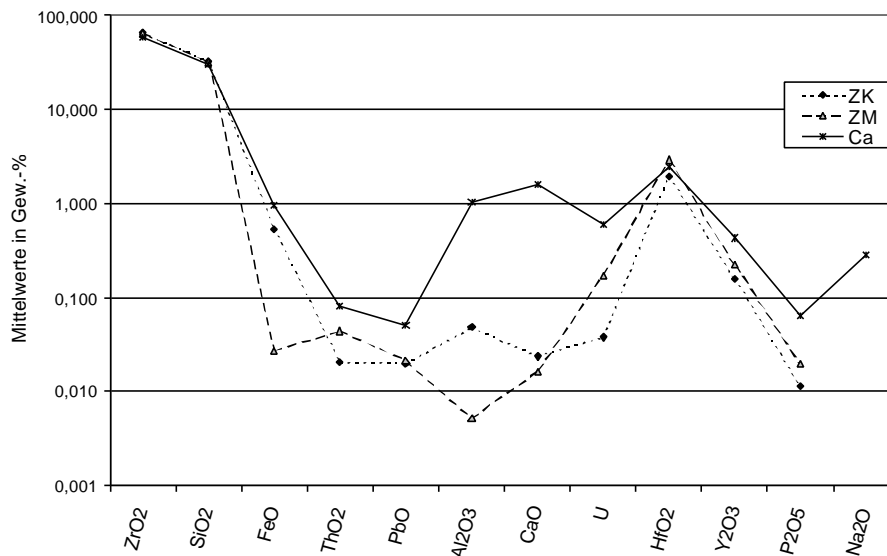


Abb. 5-6: Vergleich der mittleren Elementgehalte der Z_K, Z_M und der alterierten Phasen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites.

Die Gesamtsummen der gemessenen Elementgehalte liegen in allen drei Phasen unter 100 %. Auffällig ist die mit 94,54 % niedrigste Gesamtsumme der Elemente in den alterierten Bereichen. Niedrige Gesamtsummen können neben Meßfehlern, hervorgerufen z.B. durch schlechte Kalibration der Spektrometer oder Drift des Probenstroms darin begründet sein, daß ein oder mehrere Elemente nicht mitgemessen wurden. Dies erscheint im Falle der Zirkone jedoch als unrealistisch, da die Gesamtsumme der weniger häufig in Zirkonen nachgewiese-

nen Elemente nicht ausreichen würde, um ein Defizit von bis zu 5 Gew.-% zu erklären. Eine andere Ursache kann auch das Vorhandensein von trivalentem Fe sein (REED 1996). Es erscheint jedoch als realistischer, das Summendefizit wie auch bei MEDENBACH (1976) und SOMMERAUER (1976) mit einem Einbau von H₂O zu erklären ist.

Neben den quantitativen Punktanalysen wurden Element-mappings durchgeführt, anhand derer die qualitative Elementverteilung in den Zirkonen dargestellt wird. Abb. 5-7 und Abb. 5-8 zeigten Element-mappings von zwei roten Zirkonen. Ausgewählt wurden Bildausschnitte mit typischen Alterationsstrukturen. Deutlich zu erkennen sind die lokal auf die Alterationsstrukturen begrenzten Anreicherungen von Ca, Fe, Al und Na. Innerhalb der Alterationsstrukturen sind diese Elemente nicht homogen verteilt, sondern zeigen Konzentrationsgradienten, die konzentrisch um die Einstichpunkte der Mikrorisse angeordnet sind. Besonders Fe und Al zeigen höchste Konzentrationen direkt im Bereich der Einstichpunkte und auch innerhalb der Mikrorisse selbst. Im Vergleich zu dem BSE-Bild ist sehr gut zu erkennen, daß Ca-, Fe, Na- und Al-Anreicherungen auf die oben beschriebenen Alterationsstrukturen innerhalb der Zirkonkristalle beschränkt sind. Demgegenüber ist Zr in diesen Bereichen leicht abgereichert. Im Gegensatz zu den quantitativen Punktanalysen konnten in den Element-mappings keine Si-Defizite beobachtet werden (Si-Verteilung hier nicht dargestellt). Das U ist innerhalb der Z_M-Phasen nicht homogen verteilt, sondern zeigt im Bereich der Alterationsstrukturen lokal begrenzte Anreicherungen. Höchste U-Gehalte sind zumeist zwischen zwei angrenzenden Alterationshöfen zu verzeichnen. Wie schon oben beschrieben, sind diese heterogenen U-Verteilungen möglicherweise auf Entmischungsprozesse nach SOMMERAUER (1976) zurückzuführen.

Es erscheint aufgrund der räumlichen Anordnung sowie der Höhe der Konzentrationen der Ca-Al-Fe-Na-Anreicherungen relativ unwahrscheinlich, daß die alterierten Phasen durch abkühlungsbedingte Intrakorn-Umlagerungen der Fremdelemente im Kristallgitter entstanden sind, wie von PIDGEON et al. (1998) beschrieben. Vielmehr scheint es sich um einen Prozeß der Hydratisierung nach MEDENBACH (1976) zu handeln. Er vermutete eine Einlagerung von H₂O und OH⁻ Gruppen in metamikte Zonen innerhalb des Kristalls unter dem Einfluß von migrierenden Lösungen.

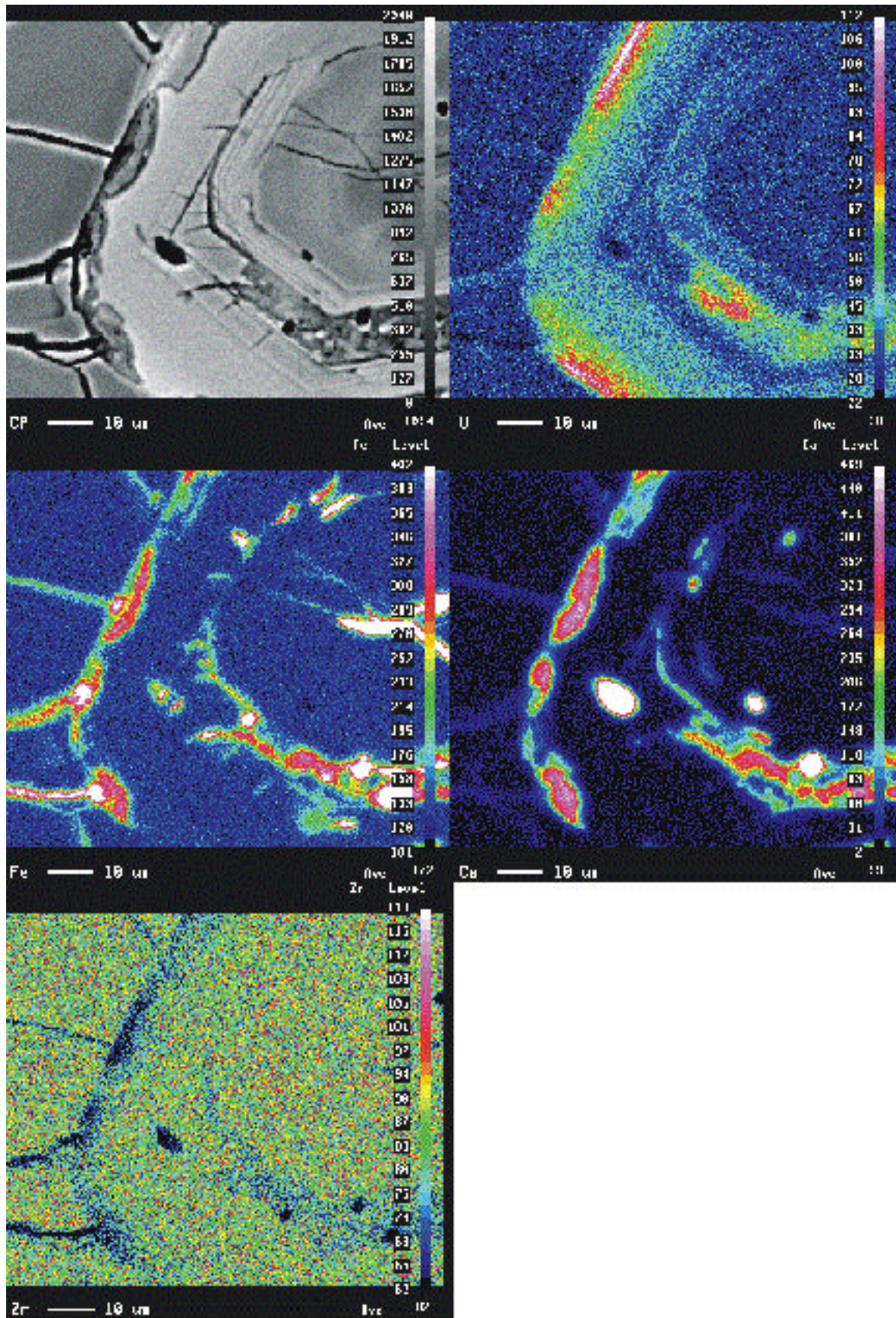


Abb. 5-7: Element-mappings eines ungelauten, roten Zirkons (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granits. Dargestellt sind das BSE-Bild, die Ca-, U-, Fe- und Zr-Verteilung im Kristall.

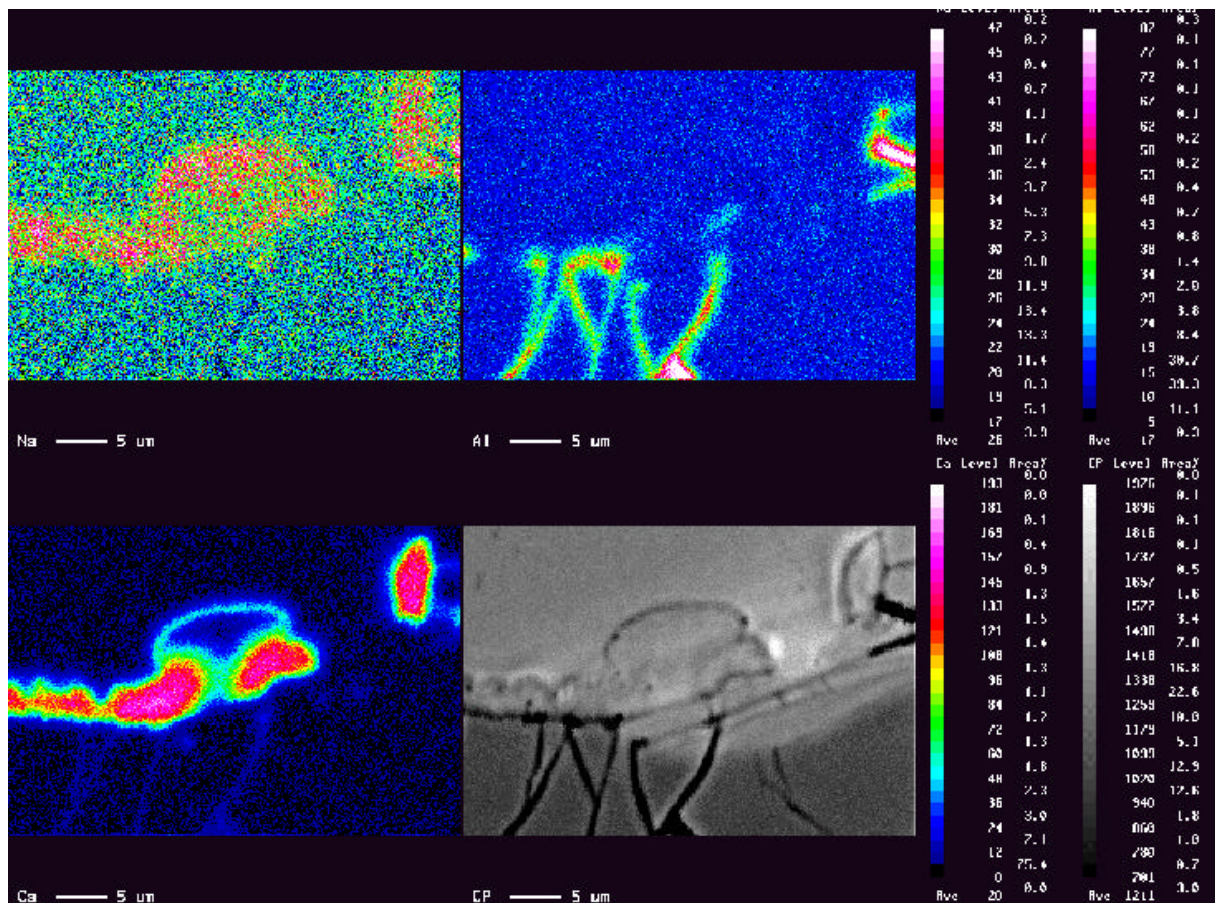


Abb. 5-8: Element mappings eines ungelagerten, roten Zirkons (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites. Dargestellt sind das BSE-Bild, die Na-, Al- und Fe-Verteilung im Kristall.

Zur weiteren Verdeutlichung der Charakterisierung der einzelnen Phasen und deren räumlicher Verteilung im Zonarbau eines Zirkons, wurde beispielhaft eine Klassifizierung einzelner Phasen in einem Phasendiagramm vorgenommen und diese in einem Phasenmap dargestellt. Für die Darstellung im Phasendiagramm wurden die semiquantitativen Ca-, U- und Fe-Gehalte (auf der Grundlage deren Element-mappings) verwendet (Abb. 5-9). Hier können deutlich vier verschiedene Phasen definiert werden:

- eine U-Ca-Fe-arme Z_K -Phase (blau markiert),
- eine U-reichere, Ca-Fe-haltige Z_M -Phase (rot markiert),
- eine Ca-Fe-reiche, U-ärmere Phase (gelb markiert),
- eine Ca-reiche, Fe-U-ärmere Phase (grün markiert).

In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, daß U in den Ca-reichen Phasen gegenüber den Z_M -Phasen erniedrigt ist.

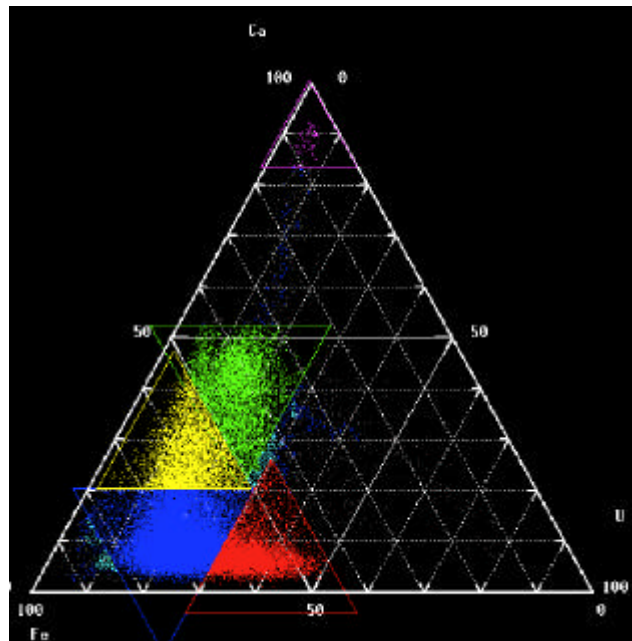


Abb. 5-9: Definition einzelner Phasen im Zirkon anhand eines exemplarischen Kristalls. Im Phasendiagramm dargestellt sind Ca, U und Fe.

Die Darstellung aller vier Phasen in einem Phasen-Map verdeutlicht, daß die Ca-Fe-Al-reichen Phasen ausschließlich innerhalb der Z_M -Zonen auftreten. Zu beachten ist, daß die mit blau dargestellte Z_K -Phase gegenüber den anderen Phasen relativ zum U- und Ca-Gehalt den höchsten Fe-Gehalt aufweist (im Phasendiagramm am nächsten beim Fe plottet). Absolut gesehen sind die Fe-Gehalte in den Z_K und auch in den Z_M -Phasen jedoch deutlich niedriger als in den Ca-Phasen.

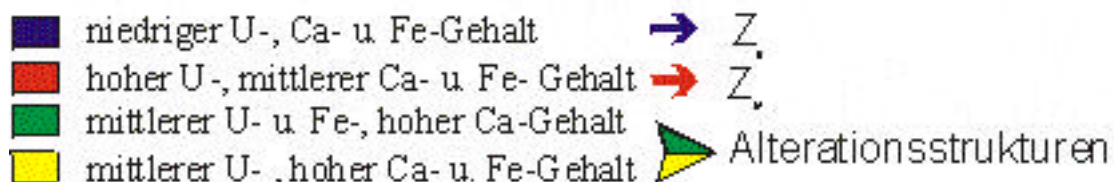
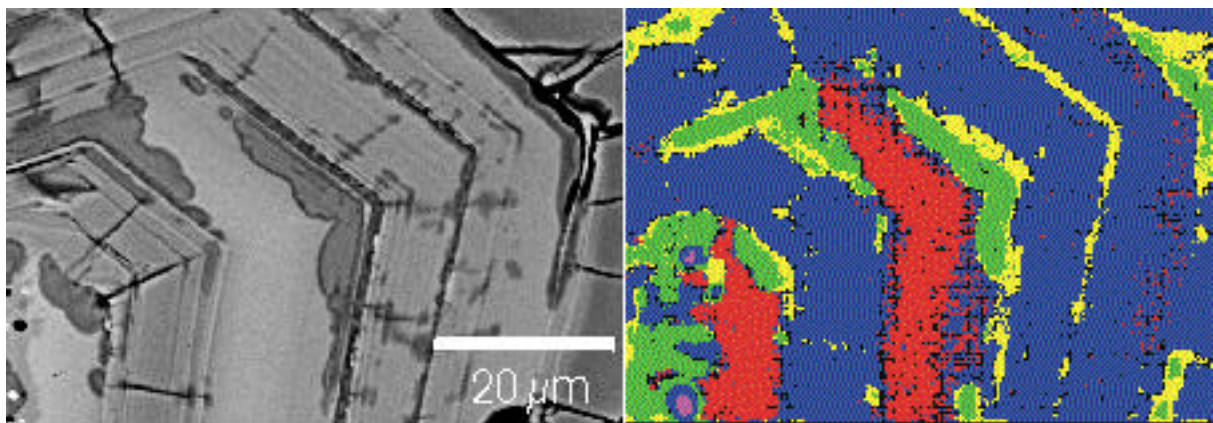


Abb. 5-10: Darstellung der in Abb. 5-9 definierten Phasen in einem Phasenmap. Im Vergleich dazu dargestellt ist das BSE-Bild des gleichen Kristallausschnittes.

5.1.4 Quantitative Untersuchungen mit der LA-ICPMS

Quantitative Punktanalysen an den Zirkonen wurden ebenfalls mit der ICP-MS mit Laser-Ablation durchgeführt. Im Gegensatz zu den Analysen mit der EMS wurden hier Analysen an Zirkon-Streupräparaten gemacht. Gezielte Analysen definierter Bereiche innerhalb der Zirkone konnten hier aufgrund der Spotgröße (ca. 20 μm) und Ablationstiefe des Laserstrahls (ca. 6 μm) nicht durchgeführt werden. Andererseits ist aufgrund der weitaus niedrigeren Nachweisgrenzen gegenüber der EMS auch die Analyse der Seltenen Erden Elemente möglich. In Abb. 5-11 sind beispielhaft die unterschiedlichen Elementgehalte fünf verschiedener Meßpunkte eines roten Zirkons dargestellt. Deutlich wird auch hier, wie bei den Mikrosondenanalysen, daß die Zirkone des Gunnarstan Granites im allgemeinen eine äußerst heterogene Zusammensetzung besitzen. Dies zeigt sich besonders bei den leichteren Seltenen Erden (bis Er).

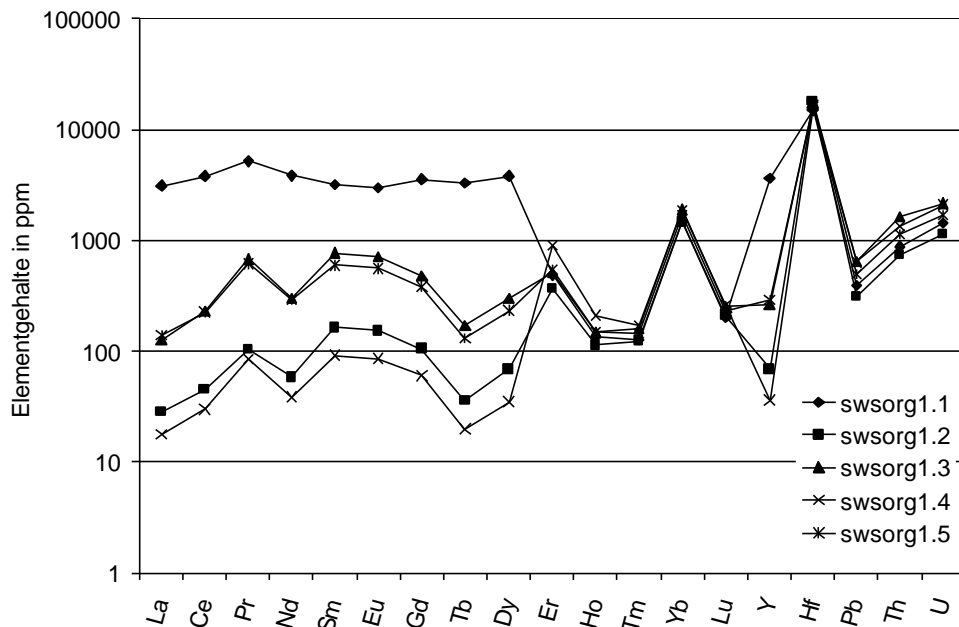


Abb. 5-11: LA-ICPMS-Analyse der Elementgehalte eines Zirkons (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites. Swsorg1.1bis swsorg1.5 bezeichnen die verschiedenen Meßpunkte auf der Probe.

5.2 Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit

5.2.1 U/Pb-Analytik

Für die Untersuchungen der Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit in der vorliegenden Arbeit wurde die 40-63 μm Fraktion ausgewählt, da es sich hier um eine konkordante Zirkonfraktion handelt. Eine Separation verschiedener Populationen innerhalb der 40-63 μm Fraktion aufgrund mikroskopischer Unterscheidungskriterien wie im Falle der Zirkone des Gunnarstan Granites konnte hier nicht vorgenommen werden. Es handelt sich hier um eine homogene

Zirkonpopulation. Die U/Pb-Analysen der Ausgangszirkone werden daher hier nicht gesondert dargestellt, sondern in Kap. 6.2 im Vergleich zu den gelaugten Proben diskutiert.

Die übrigen Fraktionen - 100-125 μm , 80-100 μm , 63-100 μm und <40 μm - zeigen einen zunehmenden Grad an Diskordanz. Eine detaillierte Beschreibung der U/Pb-Analysen aller Zirkonfraktionen findet sich in HANSEN & LINDH (1991).

5.2.2 BSE-Bilder und Elementgehalte

Im BSE-Bild zeigen die Zirkone des Görpjørnap Syenites keine Zonierungen. Lediglich bei einigen Kristallen ist ein diffuser Wechsel des Chemismus zu beobachten (Abb. 5-12). Es handelt sich hier vermutlich um Variationen im Hf-Gehalt. Neben den Hauptelementen Zr und Si liegen nur U und Hf über der Nachweisgrenze der Mikrosonde (Tab. 5-2). Die mittleren HfO_2 -Konzentrationen sind mit 0.73 Gew.-% im Vergleich zu allen anderen gemessenen Zirkonpopulationen ebenfalls sehr niedrig. Es handelt sich bei den Zirkonen des Görpjørnap-Syenites um Zirkone, die ausschließlich aus annähernd reiner ZrSiO_4 -Substanz zusammengesetzt sind. Die ist vermutlich die Ursache für die Intaktheit des U/Pb-Systems. Aus diesem Grund eignet sich das Probenmaterial sehr gut als Referenzmaterial für vergleichende Untersuchungen des Alterationsverhaltens verschiedener Zirkonsubstanzen.

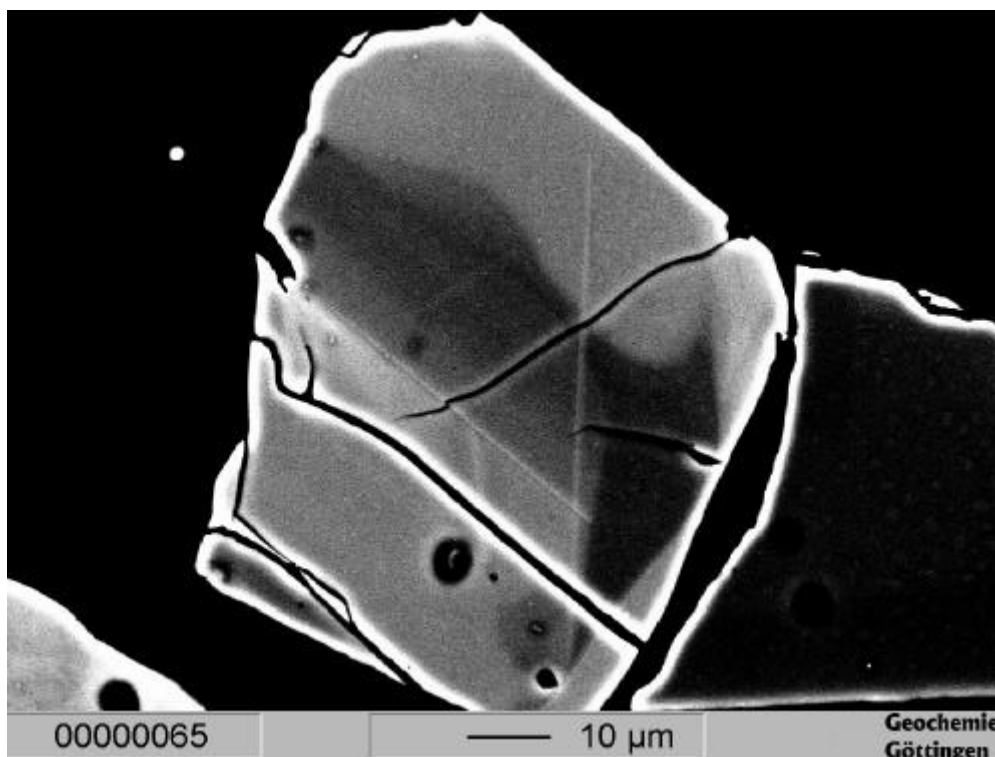


Abb. 5-12: BSE-Aufnahme eines konkordanten Zirkons (Fraktion 40-63 μm) des Görpjørnap-Syenites.

ZK (n=11)	ZrO ₂	SiO ₂	U	HfO ₂	Total
Gew.-%	62.19	34.25	0.01	0.73	97.15
SD	0.12	0.03	0.001	0.002	0.1

Tab. 5-2: Mittlere Zusammensetzung der Zirkone (Fraktion 40-63 μm) des Görpjörnap Syenites. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung (SD) und Anzahl der Messungen. Ca, FeO, ThO₂, PbO, Al₂O₃, Y₂O₃, P₂O₅ und Na₂O liegen unterhalb der Nachweisgrenzen.

5.3 Zirkone aus dem Västervik Gebiet

5.3.1 BSE-Bilder

„Black Sand“ (Västervik Formation)

In der Fraktion $>160 \mu\text{m}$ des „Black Sand“ der Västervik Fraktion sind zum einen Kristalle zu beobachten, die keinerlei Alterationsstrukturen zeigen, zum anderen Zirkone, die intensiv durch Alterationen überprägt wurden (Abb. 5-13). Es handelt sich hier um die gleichen Strukturen, die schon bei den Zirkonen aus dem Gunnarstan Granit beobachtet werden konnten. Die alterierten Zirkone des „Black Sands“ zeigen jedoch zumeist keinen wechselnden Zonarbau aus Z_K und Z_M Phasen, wodurch die Alterationsstrukturen häufig regellos über die Kristalle verteilt sind lediglich eine Bindung an auftretende Mikrorisse zeigen.

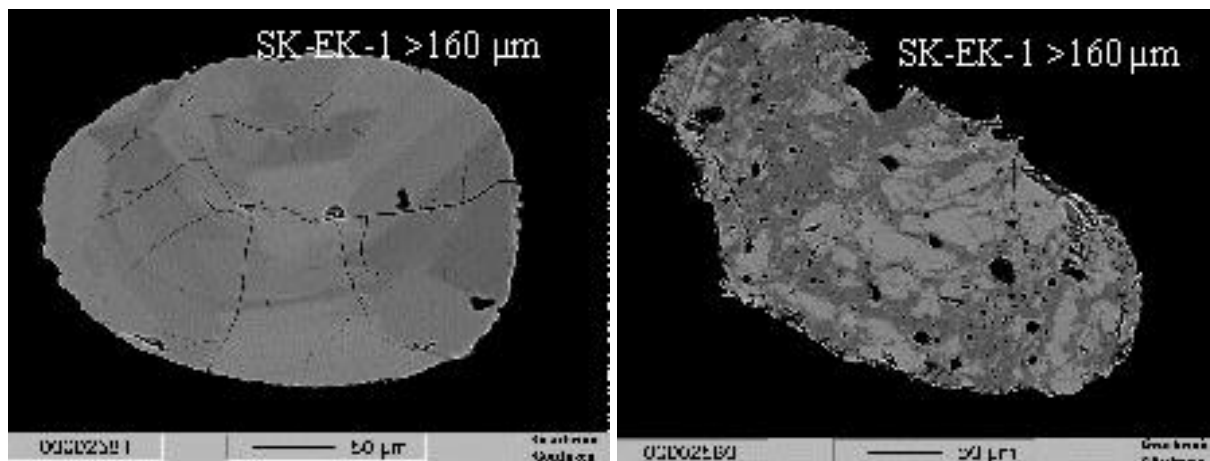


Abb. 5-13: BSE-Aufnahmen von Zirkonen eines „Black Sands“ aus der Västervik Formation.

leukokrater Granit (Örö-Hamnö-Massif)

Die Zirkone aus dem leukokraten Granit des Örö-Hamnö-Massifs zeigen ebenfalls die oben beschriebenen Alterationsstrukturen. Die Strukturen ähneln allerdings stärker denen der Zirkone aus dem Gunnarstan Granit: es ist eine deutliche Beschränkung der Alterationen auf definierte Zonen zu beobachten (Abb. 5-14). Die Zirkone sind zum Teil so stark von den Alterationsstrukturen überprägt, daß manchmal kaum primäre Zirconsbstanz zurückbleibt.

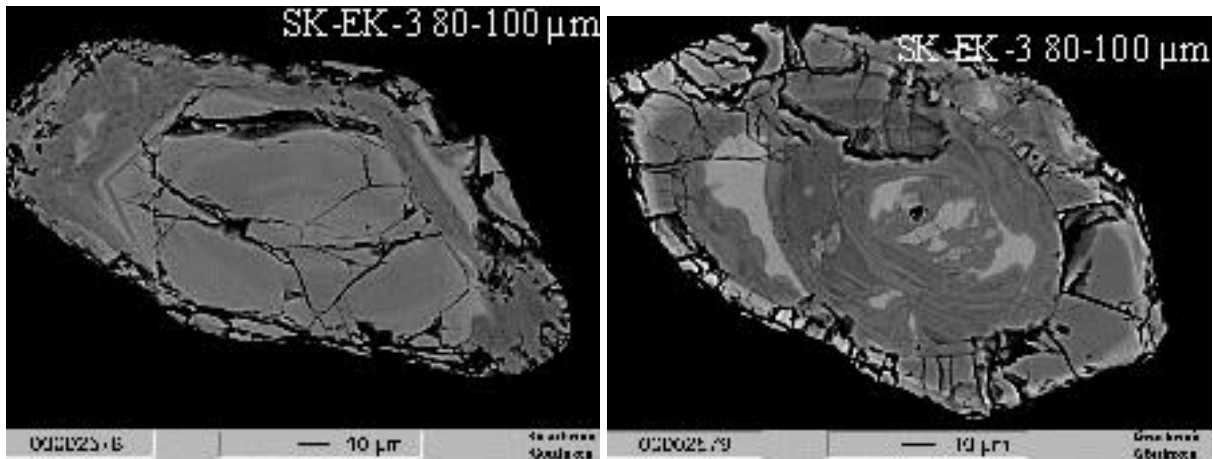


Abb. 5-14: BSE-Aufnahmen von Zirkonen des leukokraten Granites des Öro-Hamnö-Massifs.

Metasediment (Västervik Formation)

Auch in den Zirkonen eines Metasedimentes aus der Västervik Formation finden sich Alterationsstrukturen. Wie auch bei den Zirkonen des leukokraten Granits aus dem Öro-Hamnö Massif ist eine deutliche Beschränkung auf einige Zonen im Zonarbau und die enge Bindung an Mikrorisse zu erkennen (Abb. 5-15). Die Alterationsstrukturen nehmen hier jedoch nur einen geringen Anteil an der gesamten Zirkonsubstanz ein.

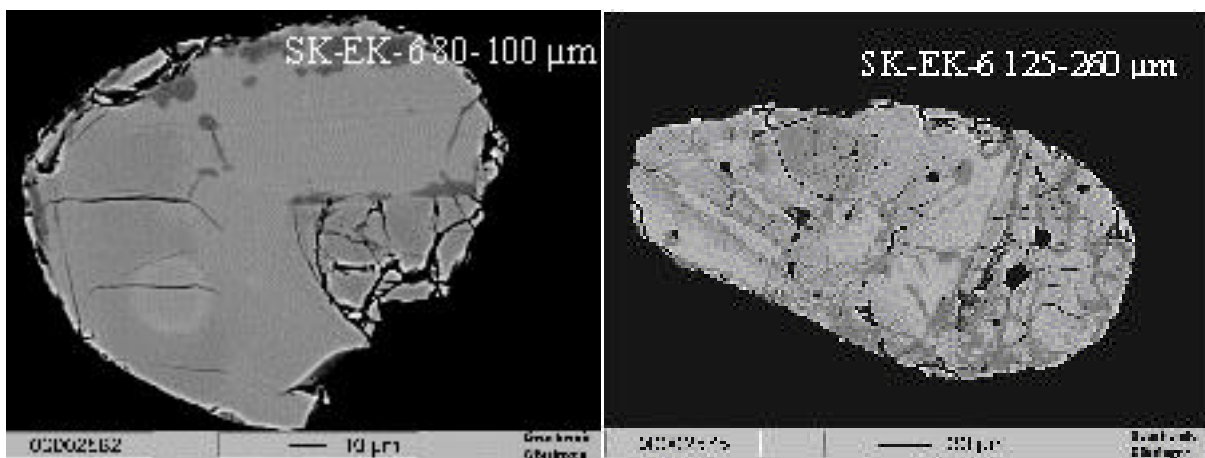


Abb. 5-15: BSE-Bilder der Zirkone eines Metasedimentes der Västervik Formation.

5.3.2 Elementgehalte der Zirkone aus der Västervik Formation und dem Öro-Hamnö-Massif

Untersuchungen der Elementgehalte der Zirkone der Västervik Formation und des Öro-Hamnö-Massifs zeigen deutlich den veränderten Chemismus im Bereich der Alterationsstrukturen (wie auch bei den Zirkonen aus dem Gunnarstan Granit ist dort eine signifikante Anreicherung von Ca, Fe, Al und Na zu verzeichnen. Besonders hoch sind die Ca-Anreicherungen im leukokraten Granit des Öro-Hamnö-Massifs (1.73 Gew.-%). Die Zirkone aus der Västervik Formation zeigen in den alterierten Bereichen zusätzlich eine Anreicherung von Y.

Die Unterschiede in den alterierten Strukturen der Zirkone aus der Västervik Formation und des Örö-Hamnö-Massifs können mehrere Ursachen haben:

- unterschiedlich zusammengesetzte alterierende Fluide (was aufgrund der räumlichen Nähe beider Formationen allerdings einen deutlich unterschiedlichen Zeitpunkt der Alteration voraussetzt und somit als eher unwahrscheinlich erachtet wird),
- unterschiedlich lang andauernde Alteration,
- unterschiedliche Exposition zu den alternierenden Fluiden,
- unterschiedliche Alterationssuszeptibilität der verschiedenen Zirkonproben.

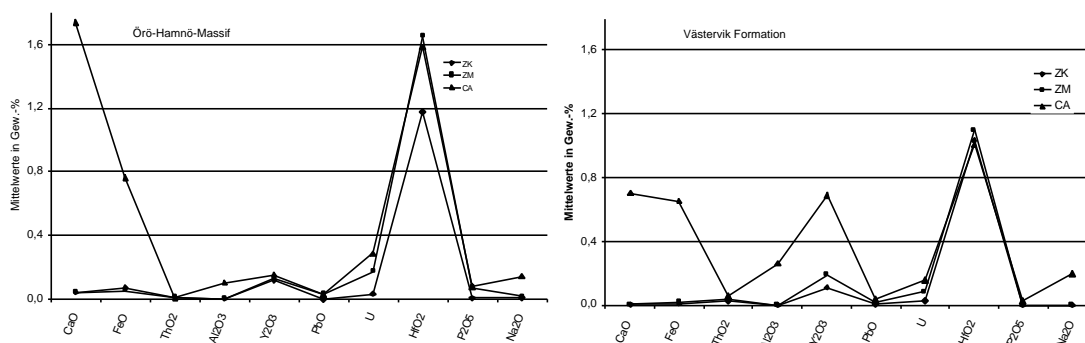


Abb. 5-16: Vergleich der mittleren Elementgehalte in Z_K , Z_M und der alterierten Phase (Ca) der Zirkone aus der Västervik Formation und dem Örö-Hamnö-Massif.

	Västervik Formation (natürlich alteriert)					
	Z_K (n =15)	SD	Z_M (n=9)	SD	Ca (n=13)	SD
ZrO ₂	66,55	0,19	66,36	0,48	61,90	2,66
SiO ₂	32,21	0,09	32,18	0,11	29,65	1,11
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,44
FeO	0,01	0,01	0,02	0,01	0,65	0,50
ThO ₂	0,02	0,01	0,04	0,04	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,51
Y ₂ O ₃	0,11	0,07	0,19	0,16	0,69	0,73
PbO	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,02
U	0,03	0,01	0,09	0,02	0,16	0,04
HfO ₂	1,03	0,05	1,10	0,24	1,01	0,19
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,07
Total	99,97	0,19	99,98	0,39	95,33	2,11

Tab. 5-3: Vergleich der mittleren Elementgehalte von Z_K , Z_M und der alterierten Phasen der Zirkone aus der Västervik Formation. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung und Anzahl der Analysen.

	Örö-Hamnö-Massif (natürlich alteriert)					
	Z _K (n =14)	SD	Z _M (n=12)	SD	Ca (n=10)	SD
ZrO ₂	66,18	0,86	65,59	0,73	60,84	0,99
SiO ₂	32,05	0,46	31,87	0,24	28,85	0,61
CaO	0,04	0,16	0,04	0,05	1,74	0,51
FeO	0,07	0,22	0,05	0,05	0,76	0,63
ThO ₂	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10	0,22
Y ₂ O ₃	0,12	0,08	0,13	0,07	0,15	0,08
PbO	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,02
U	0,03	0,03	0,17	0,06	0,29	0,12
HfO ₂	1,18	0,24	1,65	0,36	1,59	0,38
P ₂ O ₅	0,00	0,02	0,07	0,04	0,08	0,06
Na ₂ O	0,01	0,04	0,02	0,03	0,14	0,04
Total	99,69	0,85	99,64	0,53	94,58	0,82

Tab. 5-4: Vergleich der mittleren Elementgehalte von Z_K, Z_M und der alterierten Phasen der Zirkone aus dem Örö-Hamnö-Massif. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung und Anzahl der Analysen.

5.4 Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis

5.4.1 BSE-Bilder

Die Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis zeigen ebenfalls Strukturen, die mit den oben beschriebenen Alterationsstrukturen vergleichbar sind. Auch hier finden sich scharf auf einzelne Zonen innerhalb des Zonarbaus beschränkte, lokale Anreicherungen von leichten Elementen (Abb. 5-17). Es sind jedoch keine pilzartigen Strukturen, wie im Falle der Zirkone des Gunnarstan Granites zu beobachten, sondern eher unspezifisch ausgeprägte Alterationssäume, die jedoch auch eng an das Auftreten von Mikrorissen gebunden sind.

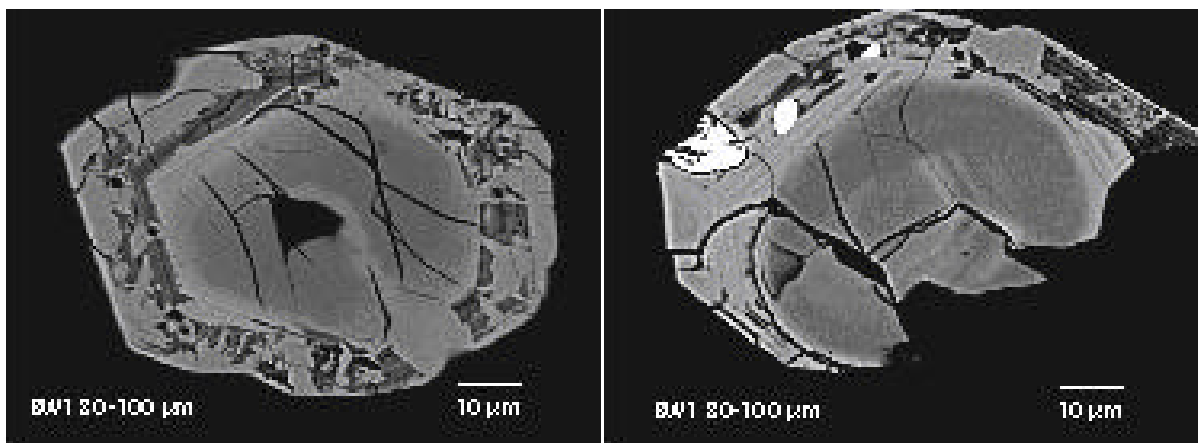


Abb. 5-17: BSE-Aufnahmen von Zirkonen des Tachauer Orthogneises.

5.4.2 Elementgehalte und -verteilungen

Quantitative Analysen zeigen auch hier aufgrund des Chemismus eine deutliche Unterscheidbarkeit in Z_K , Z_M und alterierte Bereiche (Abb. 5-18). Die Alterationsstrukturen zeichnen sich in Übereinstimmung mit den bereits vorgestellten Proben durch hohe Gehalte an Ca, Al und Fe aus. Na_2O wurde nicht mitbestimmt. Besonders deutlich sind bei diesen Proben die Defizite im Zr-Gehalt. Extrem auffällig ist die hohe Konzentration von U in den Alterationsstrukturen (0.8 Gew.-%). Hier könnte es sich möglicherweise um sekundäre U-Anreicherungen handeln. Ein element-mapping der U-Verteilung unterstützt diese Annahme. Im element-mapping in Abb. 5-19 ist zu erkennen, daß höchste U-Konzentrationen einerseits an die Alterationsstrukturen gebunden sind, sowie andererseits erhöhte U-Konzentrationen im lateralen Kontaktbereich zu den Mikrorissen sowie in den Mikrorissen selbst zu beobachten sind. Weiteres besonderes Merkmal ist die hohe P_2O_5 -Konzentration in den Alterationsstrukturen.

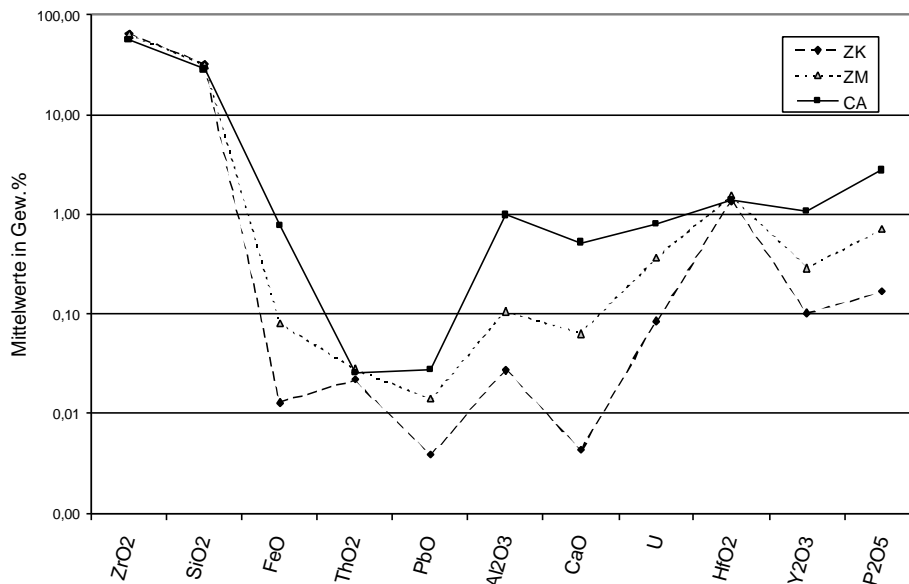


Abb. 5-18: Vergleich der mittleren Elementgehalte der Z_K , Z_M und der alterierten Phasen der Zirkone des Tachauer Orthogneises.

	Tachauer Orthogneis (natürlich alteriert)					
	ZK (n=15)	SD	ZM (n=22)	SD	Ca (n=23)	SD
ZrO ₂	65.53	0.80	63.87	2.38	59.52	3.06
SiO ₂	32.01	0.53	31.55	1.43	27.54	2.51
FeO	0.01	0.02	0.08	0.16	0.75	0.48
ThO ₂	0.02	0.03	0.03	0.06	0.03	0.08
PbO	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
Al ₂ O ₃	0.03	0.09	0.11	0.20	0.91	0.69
CaO	0.00	0.01	0.06	0.18	0.53	0.30
U	0.09	0.10	0.37	0.14	0.85	0.13
HfO ₂	1.36	0.22	1.53	0.16	1.44	0.09
Y ₂ O ₃	0.10	0.07	0.29	0.29	1.16	0.56
P ₂ O ₅	0.17	0.28	0.71	1.04	2.93	1.38
Na ₂ O	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Total	99.33	0.71	98.62	1.68	95.69	2.07

Tab. 5-5: Mittlere Zusammensetzung der einzelnen Zonen der Zirkone des Tachauer Orthogneises. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung (SD) und Anzahl der Messungen.

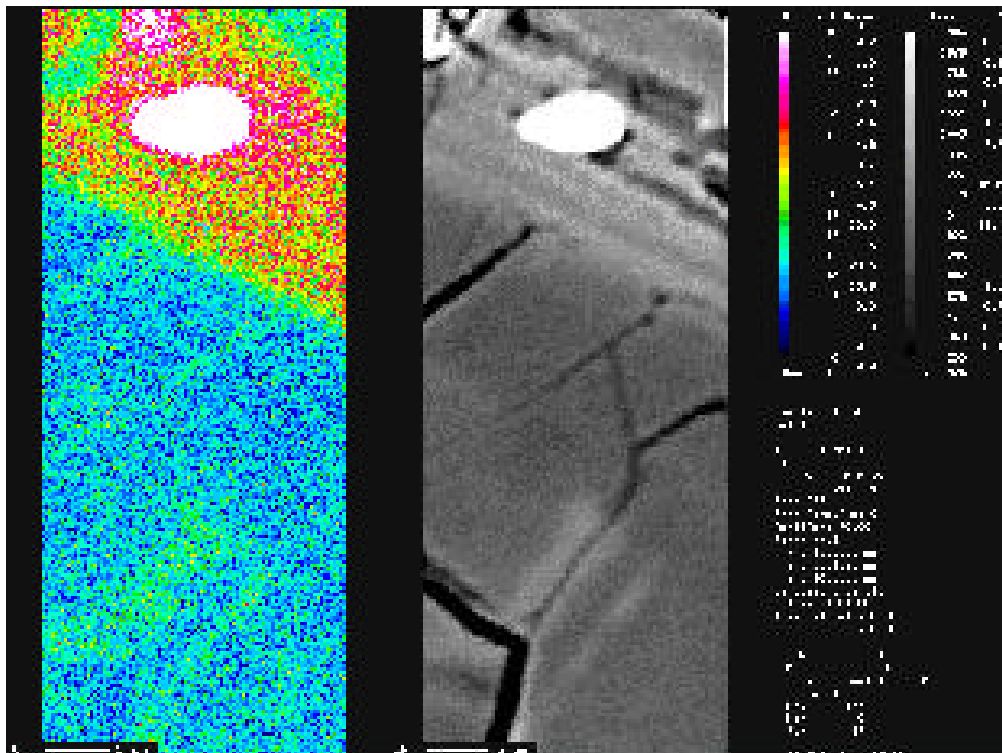


Abb. 5-19: Element-mapping (U) und BSE-Bild eines Zirkons des Tachauer Orthogneises.

5.5 Zirkone aus Graniten des Erzgebirges

5.5.1 BSE-Bilder

Die Zirkone aus den Graniten des Erzgebirges zeigen ähnliche Alterationsstrukturen wie die Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis.

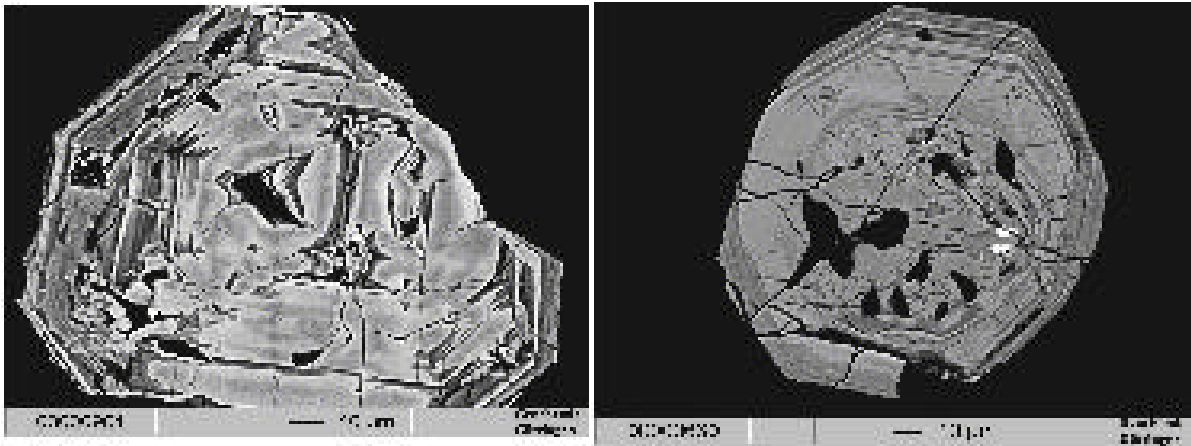


Abb. 5-20: BSE-Bilder von Zirkonen aus Graniten des Erzgebirges.

5.5.2 Elementgehalte

Auch in ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen die Zirkone große Ähnlichkeit mit den Proben aus dem Tachauer Orthogneis (besonders U und P_2O_5). In Übereinstimmung mit allen anderen bisher untersuchten Proben zeichnen sich Alterationsstrukturen durch hohe Konzentrationen der Elemente Ca, Al und Fe aus (Tab. 5-6 und Abb. 5-21).

	Erzgebirge (natürlich alteriert)					
	ZK (n=20)	SD	ZM (n=8)	SD	Ca (n=42)	SD
ZrO ₂	66,18	1,27	65,42	1,23	57,12	7,91
SiO ₂	31,80	0,73	31,65	0,47	26,25	4,29
FeO	0,06	0,04	0,08	0,08	1,06	0,89
ThO ₂	0,15	0,15	0,37	0,17	1,54	1,55
PbO	0,08	0,08	0,14	0,09	0,25	0,18
Al ₂ O ₃	0,08	0,27	0,02	0,04	0,65	2,78
CaO	0,01	0,01	0,05	0,05	0,95	0,66
U	0,06	0,03	0,17	0,07	0,55	0,37
HfO ₂	0,60	0,40	0,47	0,21	0,49	0,37
Y ₂ O ₃	0,08	0,05	0,19	0,25	0,80	0,50
P ₂ O ₅	0,00	0,01	0,17	0,17	2,98	2,07
Na ₂ O	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Total	96,7	5,7	95,24	4,25	89,70	12,47

Tab. 5-6: Mittlere Zusammensetzung der einzelnen Zonen der Zirkone aus Graniten des Erzgebirges. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung (SD) und Anzahl der Messungen.

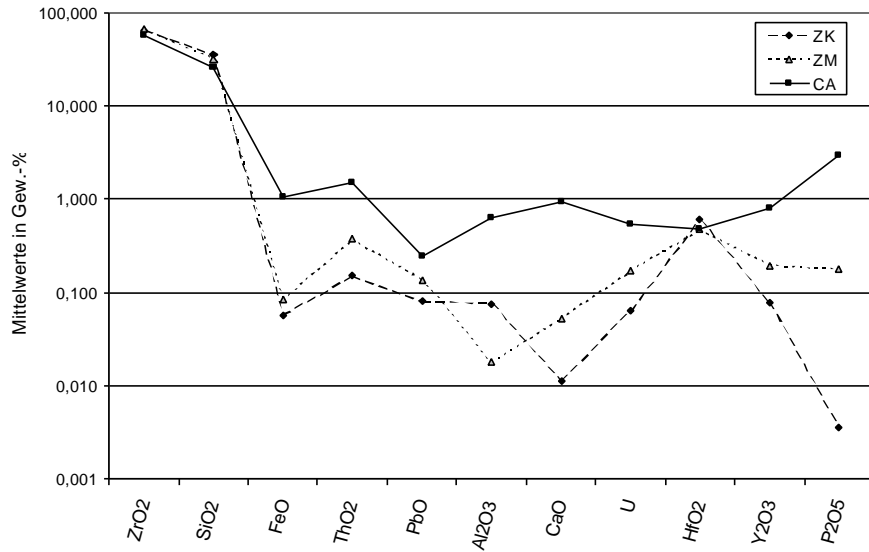
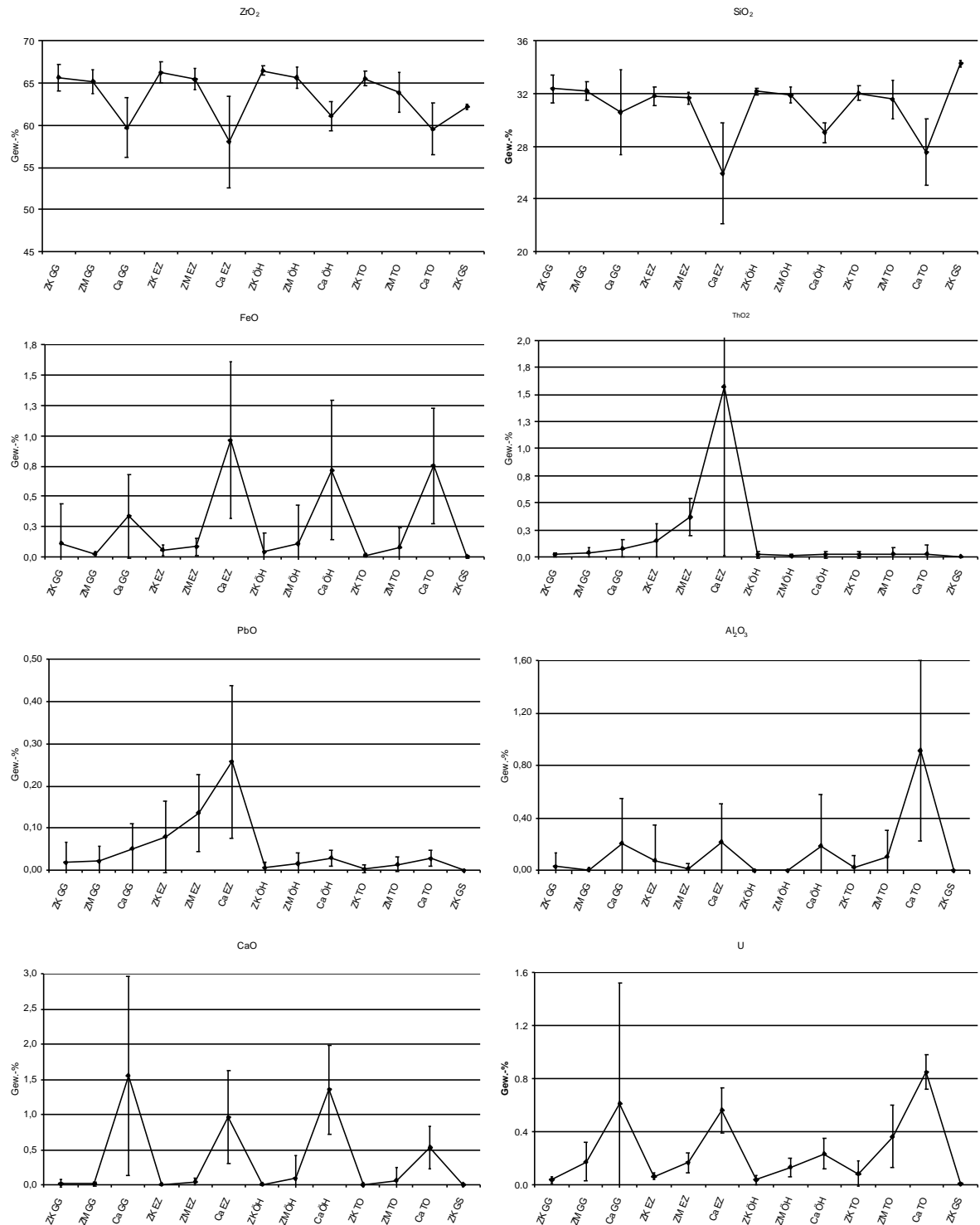


Abb. 5-21: Vergleich der mittleren Elementgehalte der Z_K, Z_M und der alterierten Phasen der Zirkone aus Graniten des Erzgebirges.

5.6 Vergleich der Mittelwerte der EMS-Daten der unterschiedlichen Phasen in den verschiedenen Proben

Im Folgenden werden die einzelnen Mittelwerte der Elemente in den verschiedenen Phasen der unterschiedlichen Zirkonpopulationen miteinander verglichen.



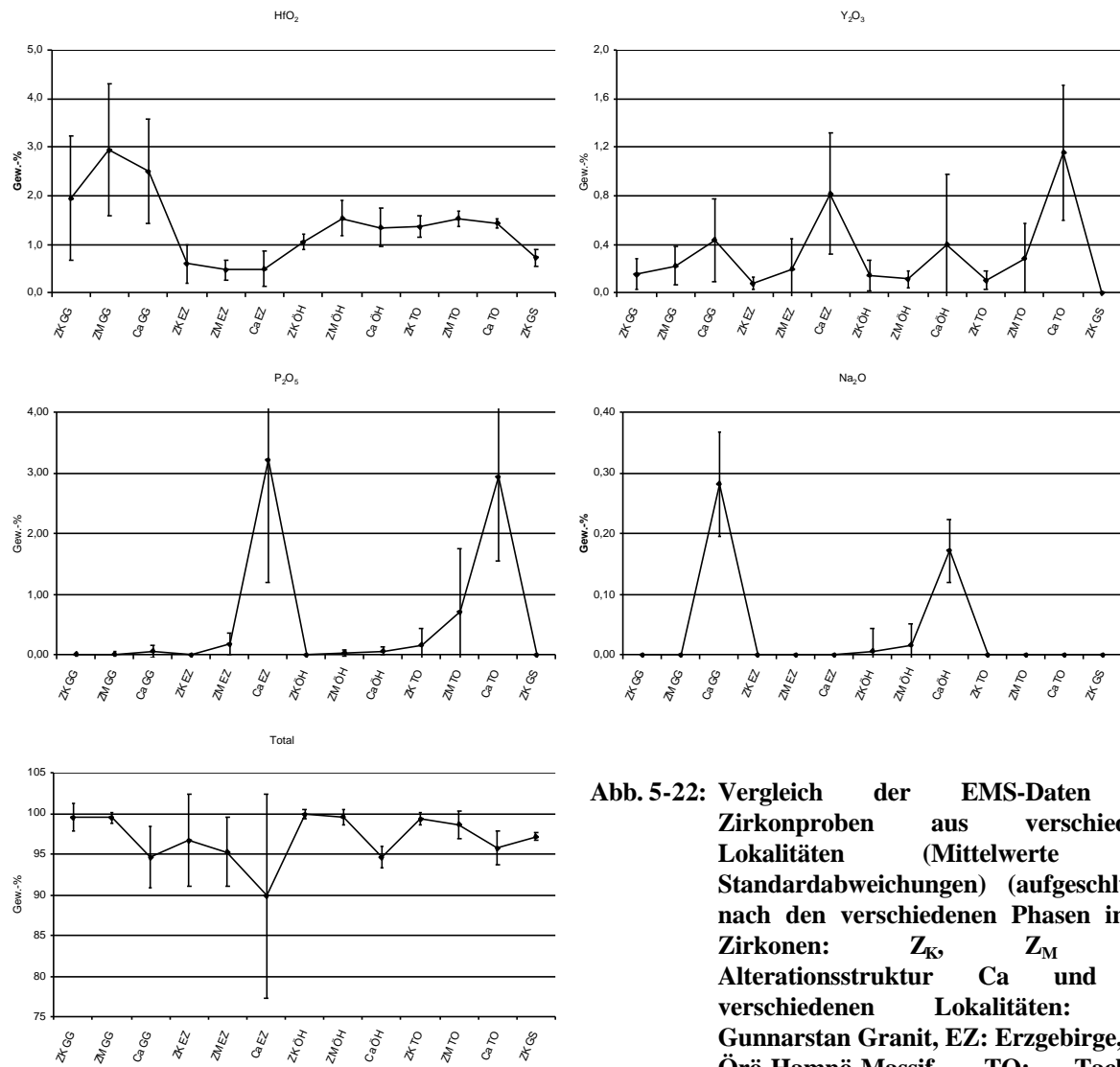


Abb. 5-22: Vergleich der EMS-Daten der Zirkonproben aus verschiedenen Lokalitäten (Mittelwerte und Standardabweichungen) (aufgeschlüsselt nach den verschiedenen Phasen in den Zirkonen: Z_K, Z_M und Alterationsstruktur Ca und den verschiedenen Lokalitäten: GG: Gunnarstan Granit, EZ: Erzgebirge, ÖH: Öro-Hamnö-Massif, TO: Tachauer Orthogneis, GS: Gorpjörnap Syenit)

ZrO₂

Die ZrO₂-Gehalte schwanken in den Z_K-Zonen der mehrphasigen Zirkone (aus Z_M und Z_K Phasen) zwischen 65.43 Gew.-% (GG) und 66.42 Gew.-% (ÖH). In den einphasigen Zirkonen (nur Z_K Phasen) liegen die ZrO₂-Gehalte etwas niedriger bei ca. 61-62 Gew.-%. In den Z_M-Phasen sind die ZrO₂-Gehalte gegenüber den ZrO₂-Gehalten der Z_K-Phasen leicht erniedrigt, die Standardabweichungen in den Z_K- und Z_M-Phasen schwanken in den mehrphasigen Zirkonen zwischen 0.8 und 2.38 und in den einphasigen Zirkonen zwischen 0.3 und 0.63. In den alterierten Phasen (hier mit Ca bezeichnet) ist ein deutliches Defizit an ZrO₂ zu verzeichnen. Die Werte liegen hier unter 60 Gew.-% (Ausnahme bilden die alterierten Phasen im TO mit 61.07 Gew.-%).

Ein Vergleich der Zr/Si-Verhältnissen (siehe Abb. 5-23) zeigt deutliche Unterschiede zwischen den einphasigen und den mehrphasigen Zirkonen. In den einphasigen Zirkonen liegen die Zr/Si-Verhältnisse mit Werten um 1.8 deutlich niedriger als in den mehrphasigen Zirkonen. In den mehrphasigen Zirkonen schwanken die Zr/Si-Verhältnisse zwischen 1.93 (Ca

GGL) und 2.24 (Ca EZ). Eine Gesetzmäßigkeit in der Differenzierung zwischen den einzelnen Phasen der verschiedenen Zirkonproben ist nicht festzustellen. Die Z_K - und Z_M -Phasen der verschiedenen Proben zeigen annähernd gleiche Werte, eine Differenzierung ist lediglich zu den alterierten Phasen der Zirkone festzustellen, wobei die alterierten Phasen im GG niedrigere Verhältnisse als die nicht Alterierten ausweisen. In den Zirkonen des EZ, ÖH und TO ist bezüglich der alterierten Phasen ein umgekehrter Trend zu beobachten.

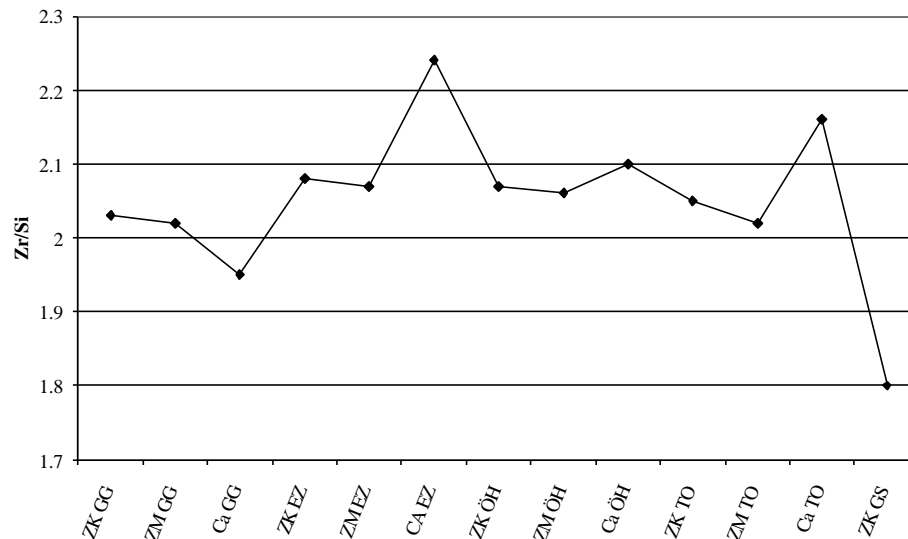


Abb. 5-23: Zr/Si-Verhältnisse aus EMS-Analysedaten der unterschiedlichen Phasen in den verschiedenen Zirkonproben (Abkürzungen siehe AAbb. 5-22).

SiO₂

Bei den SiO₂-Gehalten zeigt sich im Vergleich der mehrphasigen Zirkone mit den einphasigen Zirkonen ein umgekehrter Trend: hier liegen die SiO₂-Gehalte in den Z_K -Phasen der einphasigen Zirkone um ca. 2 Gew.-% über den SiO₂-Gehalten der Z_K -Phasen der mehrphasigen Zirkone (ca. 34 Gew.-% gegenüber ca. 32 Gew.-%). Wie auch schon beim ZrO₂ zu beobachten zeigt sich in den einphasigen Zirkonen eine homogenere Si-Verteilung anhand niedrigerer Standardabweichungen (ca. 0.2 in den einphasigen Zirkonen gegenüber 0.27 bis 1.43 in den mehrphasigen Zirkonen). In den Z_M -Phasen sind die SiO₂-Gehalte gegenüber den SiO₂-Gehalten der Z_K -Phasen leicht erniedrigt. In den alterierten Bereichen liegen die mittleren SiO₂-Gehalte 3-5 Gew.-% unterhalb den Werten in den Z_M -Phasen. Zwischen den verschiedenen Zirkonproben zeigen sich innerhalb der verschiedenen Zirkonphasen gleiche Verteilungsmuster. Stärkste Abreicherung von SiO₂ in den alterierten Bereichen findet sich in den Zirkonen des EZ und des TO.

FeO

In den Alterationsstrukturen aller Zirkone werden ungewöhnlich hohe FeO-Gehalte festgestellt. Auch hier repräsentieren die hohen Werte der Standardabweichungen die große Elementvariabilität in den alterierten Phasen. Im Falle der Zirkone des Erzgebirges wird sogar eine mittlere Konzentration von fast 1 Gew.-% erreicht. Unterschiede in den FeO-Gehalten zwischen einphasigen und mehrphasigen Zirkonen sind nicht zu beobachten. Die Z_K - und Z_M -Phasen der verschiedenen Zirkonproben zeigen ähnlich hohe Gehalte, wobei in den Z_M -Phasen grundsätzlich mehr FeO nachgewiesen wurde.

ThO₂

Nachweisbare ThO₂-Gehalte finden sich ausschließlich in den mehrphasigen Zirkonen. Die Zirkone aus dem TO und dem ÖH zeigen innerhalb der verschiedenen Phasen innerhalb der Standardabweichung eine nahezu homogene ThO₂-Verteilung. Die Zirkone aus dem GG und dem EZ zeigen eine deutliche Differenzierung der ThO₂-Gehalte zwischen den einzelnen Phasen. Besonders bei den Zirkonen aus dem EZ zeigen sich extrem hohe ThO₂-Konzentrationen in den alterierten Phasen (1.57 Gew.-%).

Die Zirkone des GG, ÖH und des TO zeichnen sich durch extrem hohe U/Th-Verhältnisse aus, die aus den relativ geringen Th- und den hohen U-Konzentrationen resultieren. Die Zirkone aus dem EZ zeigen demgegenüber nahezu homogene U/Th-Verhältnisse mit sehr geringen Werten um 0.4 (siehe Tab. 5-7).

	ZK GG	ZM GG	Ca GG	ZK EZ	ZM EZ	Ca EZ
U/Th	1.87	3.91	7.63	0.42	0.46	0.36
	ZK ÖH	ZM ÖH	Ca ÖH	ZK TO	ZM TO	Ca TO
U/Th	1.74	9.97	9.99	3.88	13.00	30.48

Tab. 5-7: Vergleich der U/Th-Verhältnisse innerhalb der einzelnen Phasen in den Zirkonen der verschiedenen Lokalitäten.

PbO

Die PbO-Gehalte liegen besonders in den Z_K -Phasen zum Teil nur knapp überhalb der Nachweisgrenze. In den Z_M -Phasen und alterierten Bereichen sind Konzentrationen entsprechend den lokal größeren U-Gehalten höher. Innerhalb der Standardabweichung sind die Gehalte in allen drei Phasen gleich.

Al₂O₃

Hohe Al₂O₃-Konzentrationen finden sich in den alterierten Bereichen der Zirkone (0.19 – 0.91 Gew.-%). In den Zirkonen des GG und des EZ zeigen die Z_K -Phasen höhere Konzentra-

tionen als die Z_M -Phasen. Bei den Zirkonen des TO ist ein umgekehrter Trend zu beobachten, in den Zirkonen des ÖH liegen die Al_2O_3 -Gehalte ausschließlich in den alterierten Phasen im meßbaren Bereich. Hier fällt besonders der in den alterierten Bereichen hohe mittlere Gehalt 0.91 Gew.-% auf. In den einphasigen Zirkonen konnte kein Al_2O_3 nachgewiesen werden. Wie auch bei den anderen Elementen zeichnen sich die Al_2O_3 -Konzentrationen in den alterierten Bereichen durch hohe Standardabweichungen aus.

CaO

Die alterierten Phasen der Zirkone zeigen generell hohe Konzentrationen von CaO (0.53 – 1.56 Gew.-%) mit erheblichen Werten für die Standardabweichungen. In den Z_K -Phasen liegen die CaO-Konzentrationen zum Teil nahe der Nachweisgrenze; die CaO-Konzentrationen sind in allen Z_M -Zonen zumeist gering und schwanken zwischen 0.02 und 0.1 Gew.-%. In den einphasigen Zirkonen konnte kein Ca nachgewiesen werden.

U

Die Variationen in den U-Gehalte sind direkt mit den CaO-Gehalten korreliert und reichen von 0.04 bis 0.85 Gew.-% in den mehrphasigen Zirkonen. Die U-Gehalte der einphasigen Zirkone liegen knapp über der Nachweisgrenze. Wie auch beim CaO zeigen die U-Gehalte in den alterierten Bereichen extrem hohe Werte für die Standardabweichungen. Lediglich beim TO und EZ unterscheiden sich die U-Gehalte auch innerhalb der Standardabweichung deutlich zwischen der Z_M -Phase und den alterierten Bereichen.

HfO₂

Die Gehalte an HfO₂ sind stark unterschiedlich zwischen den verschiedenen Zirkonproben. Höchste Gehalte finden sich in den Zirkonen des GG mit fast 3 Gew.-%. Die Gehalte variieren stark innerhalb der einzelnen Phasen, so daß sich für die Standardabweichungen Werte bis zu 1.37 ergeben. Die Zirkonproben des EZ, ÖH und TO zeigen demgegenüber innerhalb der einzelnen Phasen homogenere Hf-Verteilungen. Generell ist zu sagen, daß die höchsten HfO₂-Gehalte innerhalb einer Zirkonpopulation in den Z_M -Phasen zu finden sind (Ausnahme Z_M EZ). Die Z_K -Phasen und alterierten Bereiche zeigen demgegenüber zumeist niedrigere Konzentrationen.

Y₂O₃

Die Verteilung der Y₂O₃-Gehalte ist korreliert mit den Fe-, Al-, Ca- und U-Gehalten. Niedrigste Konzentrationen finden sich in allen analysierten Z_K -Phasen (0.08 bis 0.15 Gew.-%), in den Z_M -Phasen finden sich in allen Proben Gehalte um 0.2 Gew.-%. In den alterierten Bereichen liegen die Y₂O₃-Konzentrationen generell über 0.4 Gew.-% (Maximum 1.16 im TO). Auch hier sind jedoch die Werte besonders in den alterierten Bereichen mit hohen Standard-

abweichungen behaftet, so daß auch hier eine deutliche Differenzierung zwischen Z_M -Phasen und den alterierten Bereichen aufgrund des Y-Gehaltes nicht möglich ist. In den einphasigen Zirkonen konnte Y nicht nachgewiesen werden.

P_2O_5

P_2O_5 wurde nur in den mehrphasigen Zirkonen nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen finden sich in den alterierten Phasen der Zirkone des EZ und des TO. Im Falle der alterierten Bereiche des EZ ist ein signifikanter Unterschied zu den Z_M -Phasen auch innerhalb der Standardabweichung erkennbar. Die Zirkone aus dem GG und dem ÖH zeigen nur sehr vereinzelt lokal begrenzte hohe Konzentrationen vorzugsweise in den alterierten Bereichen. Die Standardabweichungen aller Mittelwerte ist aufgrund der großen Variabilitäten in den Konzentrationen sehr groß.

Na_2O

Wie auch das P_2O_5 wurde auch das Na_2O nur in den mehrphasigen Zirkonen nachgewiesen. In den Zirkonen des GG und ÖH finden sich Na_2O -Gehalte in den Z_M -Phasen und den alterierten Bereichen von bis zu 0.28 Gew.-%. Die Na-Gehalte in den Zirkonen des EZ und des TO wurden nicht bestimmt.

Total

Dargestellt im Diagramm sind die Mittelwerte der Gesamtsummen der gemessenen Elemente. Deutlich zeigt sich ein Unterschied zwischen den Gesamtsummen der nicht alterierten Z_K - und Z_M -Phasen (95.82 – 99.47 Gew.%) gegenüber den Gesamtsummen der alterierten Phasen (89.43 – 95.69 Gew.-%). Daraus ist zu schließen, daß der H_2O -Anteil in den nicht alterierten Phasen gegenüber den alterierten Phasen vermutlich äußerst gering ist. Möglicherweise können in den Z_M -Phasen im Zuge der Erwärmung während der hydrothermalen Alteration Entmischungsprozesse nach SOMMERAUER (1976) zwischen alterierten und nicht alterierten Phasen abgelaufen sein, die zu einer teilweisen Rekristallisation in den Z_M -Phasen mit „Austreibung“ des molekularen Wassers und eines Teils der Fremdelemente in die alterierten Phasen geführt hat.

Aus den vorgestellten Daten wird deutlich, daß das Verteilungsmuster der relativen Elementgehalte der verschiedenen Phasen bei den Zirkonen aus den unterschiedlichen Probenlokalitäten große Ähnlichkeiten aufweist. Die alterierten Bereiche stellen innerhalb der Zirkone Phasen mit hohen (mittleren) Gehalten an Fremdelementen dar. Innerhalb dieser Phasen sind die Elemente jedoch stark heterogen verteilt, was aus den hohen Standardabweichungen ersichtlich wird. Diese Heterogenitäten kommen bei den semiquantitativen Element-mappings

aufgrund des Analyseverfahrens nur selten zum Ausdruck. Wie schon oben beschrieben, könnte die heterogene Verteilung der Fremdelemente nach SOMMERAUER (1976) aus einer Abscheidung von Th, Y und U an den Phasengrenzen infolge der Metamiktisierungsprozesse resultieren. Lediglich die alterierten Bereiche des TO und der EZ zeigen auch innerhalb der Standardabweichung gegenüber den Z_M -Phasen deutlich erhöhte U-Gehalte.

5.7 Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Arbeiten

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Alteration von Zirkonen durch zirkulierende Fluide kein Einzelfall darstellt, sondern in verschiedenen regionalgeologischen Umfeldern nachgewiesen werden kann.

Schon KROGH & DAVIS (1973) beobachteten Alterationserscheinungen, die in Zusammenhang mit migrierenden Fluiden gebracht werden. Sie beschreiben nach mikroskopischen Untersuchungen an Zirkonen aus präkambrischen Gesteinen des Grenville-Komplexes in Canada eine „botryoidal alteration“, die die Form kugeligter Diffusionsfronten in vulkanischen Gläsern aufweist. Sie zeigen mit qualitativen Mikrosondenuntersuchungen, daß die Gehalte an Zr und Si in diesen Bereichen stark erniedrigt sind, und schlossen daraus auf eine leichte Löslichkeit dieser Zirkonpartien durch Anlagerung von H_2O . MEDENBACH (1976) konnte ebenfalls solche Alterationsstrukturen beobachten. Er bezeichnet diese Phänomene als Hydratation, da er in seinen Untersuchungen signifikante Anreicherungen von H_2O bzw. OH- (bis 15 Gew.%) in diesen Strukturen nachweisen konnte. Die Hydratation ergreift ausgehend von Mikrorissen nur „isotropisierte“ Kristallbereiche. Da die Aufnahme von H_2O in diese Bereiche (mit Volumenzunahme) ohne „Sprengungserscheinungen“ verläuft, schließt er auf einen Auslaugungsprozeß verschiedener Minerale zum Volumenausgleich. Zirkonkristalle, die im Gesteinsverband mit nicht spaltbaren Mineralen gepanzert waren, und somit gegen den Zutritt von Fluiden abgeschirmt wurden, zeigen keine Hydratationserscheinungen. Nach optischen und mikrochemischen Untersuchungen konnte MEDENBACH (1976) eindeutig beweisen, daß es sich der Einbau von H_2O in die alterierten Bereiche grundsätzlich von dem unterscheidet, der in direktem Zusammenhang mit der Metamiktisierung oder Kristallisation steht.

Hydratationserscheinungen verschiedenen Grades wurden von MEDENBACH (1976) an Zirkonen aus granitoiden Gesteinen des Odenwaldes, dem Rapakivi Granit (Finnland), aus granitoiden und basischen Gesteinen der Grenville Provinz (Kanada), einem Gold-führenden Konglomerat des Witwatersrandes und pegmatitischen Zirkonen Norwegens beobachtet.

Die Alterationserscheinungen, die in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurden, sind in ihrem Erscheinungsbild mit denen der oben genannten Autoren vergleichbar. Ein Defizit an Zr und Si wie von KROGH & DAVIS (1973) beobachtet, kann ebenfalls nachgewiesen werden. Übereinstimmend mit den von MEDENBACH (1976) untersuchten Zirkonen, zeigen die Alterationsstrukturen der Zirkone aus dem Baltischen Schild und der Böhmisches Masse eine Beschränkung auf metamikte Zonen.

Für die Zirkone des Gunnarstan Granits kann eine Korrelation zwischen dem Anteil der Z_M -Phasen und der alterierten Bereiche (an der gesamten Zirkonsubstanz) mit dem Grad der Diskordanz nachgewiesen werden. Der ursprüngliche Zonarbau ist zumeist jedoch trotz hydrothermalen Überprägung erhalten (auch in den am stärksten diskordanten Proben). Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Untersuchungen von CONNELLY (1998), der mit Zunahme der Diskordanz eine Auslöschung der initialen Zonierungen feststellt. Er deutet dieses Phänomen als Homogenisierungseffekt mit begleitendem Pb-Verlust bei hoch temperierten Ereignissen.

An den untersuchten Zirkonen des Baltischen Schildes und der Böhmisches Masse zeigt sich der Einfluß hydrothermalen Alteration durch Ca-reiche Fluide durch Einbau von Na, Ca, Al und Fe innerhalb von Z_M -Phasen von Zirkonen. Vereinfacht läßt sich dazu folgendes Schema aufstellen:

- hohes Z_M/Z_K -Verhältnis \Rightarrow hohe Alterations-Suszeptibilität \Rightarrow stärkere Diskordanz;
- niedriges Z_M/Z_K -Verhältnis \Rightarrow niedrigere Alterations-Suszeptibilität \Rightarrow geringere Diskordanz.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß folgende Grenzflächen bei der hydrothermalen Alteration von Bedeutung sind:

Reaktive Grenzfläche ist bei der hydrothermalen Alteration primär die Grenzfläche Z_M /Mikroriß. Hier sind die Eintrittspunkte der Mikrorisse in die Z_M -Phasen von zentraler Bedeutung;

An den flächenmäßig deutlich überwiegenden Grenzflächen Z_K /Mikroriß wurden nur geringfügige Alterationserscheinungen beobachtet;

Durch die natürliche Anlage von Ca-Al-Fe-Phasen im Zuge hydrothermalen Alteration ergibt sich eine weitere Grenzfläche über die bei nachfolgenden Alterationereignissen ein Austausch zwischen Zirkon und Fluid stattfinden kann.

Die Entwicklungsgeschichte der hydrothermal alterierten Zirkone ist mit einem vereinfachten Modell in Abb. 5-24 dargestellt:

- Stadium 1: Ausgangskristall mit fremdelement-reichen und fremdelement-armen Zonen,
- Stadium 2: Beginn der Metamiktisierung durch den radioaktiven Zerfall von U,
- Stadium 3: Beginnende Ausbildung von Mikrorissen in den kristallinen Zonen (Z_K) infolge der Volumenzunahme durch die Metamiktisierung in den Fremdelement-reichen Zonen (Z_M) (nach LEE & TRUMP 1995),
- Stadium 4: Komplettes Durchschlagen der kristallinen Zonen (Z_K) durch die Mikrorisse,
- Stadium 5: Kontakt mit Na-Ca-Cl-reichen Lösungen an den Grenzflächen Fluid/Zirkon (Zirkonoberfläche und Mikrorisse), Ausbildung erster Alterationsstrukturen \Rightarrow Hydratation metamikter Bereiche mit Aufnahme von Ca, Na, Fe und Al sowie Abfuhr von U, Pb und SEE,

- Stadium 6: Fortschreiten der Alterationsfronten mit möglicherweise veränderten Alterationsbedingungen durch Ausbildung der Grenzfläche Alterationsstruktur/ Z_M (siehe Kap. 5 zum geänderten Laugungsverhalten von geleachten Lagen nach CASEY & BUNKER 1990).

Ab dem Stadium 3 ist vermutlich mit einer Störung des U/Pb-Systems der Zirkone (zunehmende Diskordanz) zu rechnen. Zunächst einmal z. B. infolge einer Multipfad-Diffusion nach LEE (1995) und anschließend durch eine zusätzliche Laugung von U und Pb. Die SEE und U werden vermutlich aufgrund der extrem langsam Diffusionsgeschwindigkeit nach CHERNIAK et al. (1997) vermutlich erst durch die hydrothermale Alteration mobilisiert.

Die alterierten Bereiche der Zirkone des Tachauer Orthogneises und der Granite des Erzgebirges zeichnen sich weiterhin durch extrem hohe U-Gehalte aus. Diese sind (im Gegensatz zu den übrigen Zirkonen) auch innerhalb der Standardabweichungen deutlich gegenüber den Gehalten in den Z_M -Phasen erhöht. Hier liegt möglicherweise eine Anreicherung von U durch hydrothermale, U-reiche Fluide vor. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch Elementmappings an Zirkonen des Tachauer Orthogneises, es zeigen sich hier erhöhte U-Konzentrationen nicht nur im Bereich der Alterationsstrukturen sondern auch lateral entlang der Mikrorisse. Ähnliche Phänomene konnten z. B. bei den Zirkonen des Gunnarstan Granites nicht beobachtet werden.

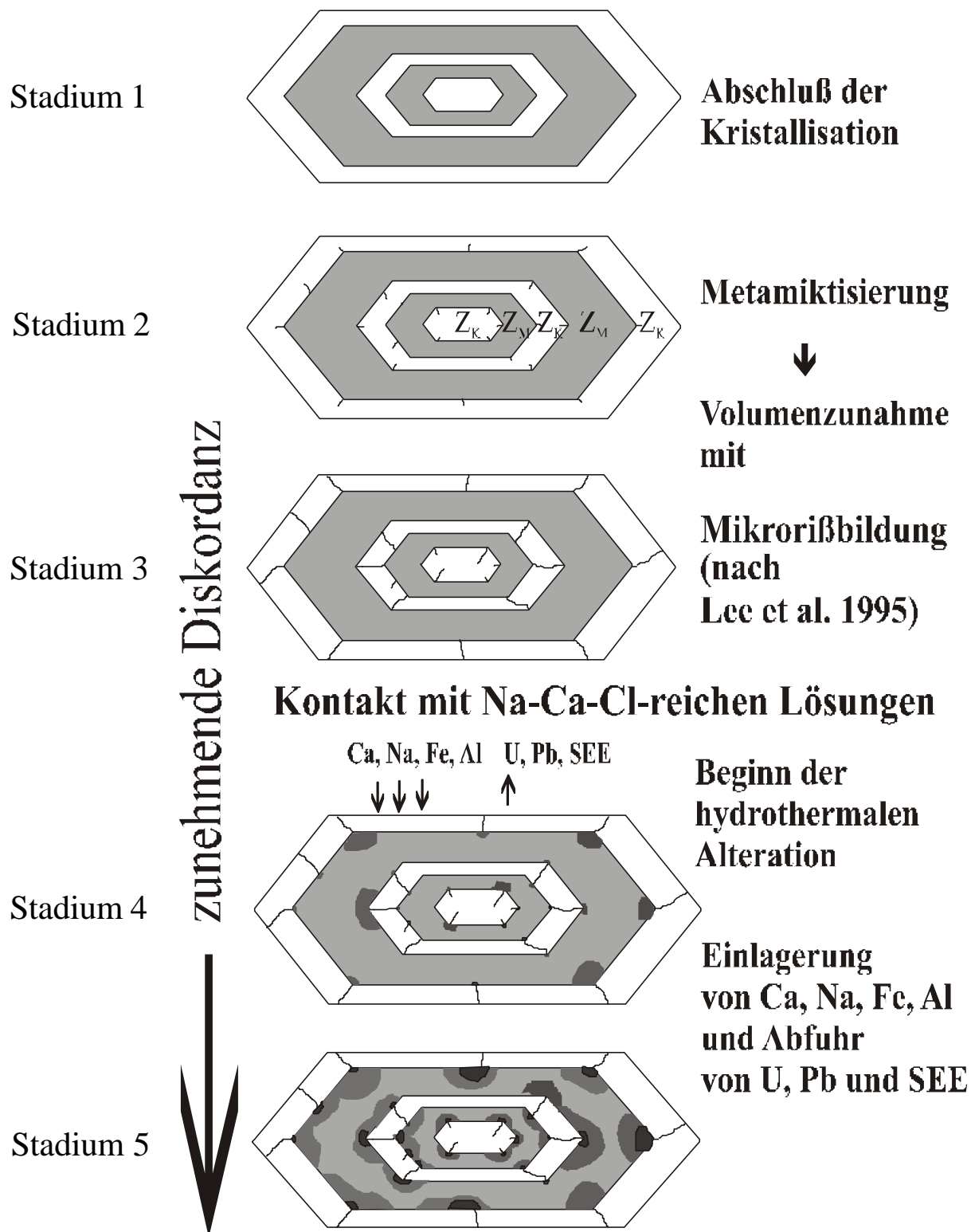


Abb. 5-24: Modell zur Entwicklungsgeschichte der hydrothermal alterierten Zirkone (Erläuterungen siehe Text).

6 Ergebnisse – Hydrothermalversuche

Die Hydrothermalversuche wurden an zwei ausgewählten Zirkonfraktionen des Gunnarstan Granites (SW-Schweden) und des Görpjörnab Syenites (SW-Schweden) durchgeführt. Neben der U/Pb-Analytik wurde das Probenmaterial mit der EMS und der LA-ICPMS auf Veränderungen im Elementgehalt untersucht sowie die Elementgehalte in den Lösungsresiduen bestimmt. Wie allerdings schon die Untersuchungen am Ausgangsmaterial deutlich machen (siehe Kap. 5.1), zeigen die Zirkone aus dem Gunnarstan Granit eine ausgesprochen heterogene Zusammensetzung. Da die bislang keine Möglichkeit gefunden wurde, den Elementzusammensetzung einzelner Zirkone jeweils vor und nach den Hydrothermalversuchen zu bestimmen, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, Aussagen über die quantitative Ab- bzw. Anreicherung einzelner Elemente in verschiedenen Zirkonpopulationen im Zuge der Hydrothermalversuche zu treffen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es lediglich möglich, Aussagen über das tendenzielle Verhalten verschiedener Elemente im Zuge der Hydrothermalversuche zu treffen. Zu diesem Zwecke werden wie auch schon in Kap. 1 nur die mittleren Elementgehalte betrachtet.

6.1 Zirkone aus dem Gunnarstan Granit

6.1.1 U/Pb-Analytik

U/Pb-Analysen der Zirkonproben nach den Hydrothermalversuchen resultieren in einer Diskordia mit einem oberen Schnittpunktalter von 1540 \pm 5 Ma und einem unteren Schnittpunkt, der nahezu im Ursprung der Konkordia liegt (Abb. 6-1). Mit 1 bezeichnet ist die Lage des ungelagerten Probenmaterials auf der Diskordia. Bei niedrigen T-Bedingungen (T: 180 °C) und kurzen Versuchsdauern (<500 h) zeigt sich ein deutlicher Trend zur Verminderung des Grades der Diskordanz (mit 2 bezeichnete Punktgruppe). In diesen Fällen werden die Änderungen in den U/Pb-Verhältnissen durch den Verlust von U dominiert.

Länger andauernde Hydrothermalversuche zeigen mit steigenden PT-Bedingungen zunehmend stärkeren Einfluß von Pb-Verlust auf die U/Pb-Verhältnisse (mit 3 bezeichnete Punktgruppe). Die Zugabe von CO₂ während der Versuche scheint den Prozeß der Mobilisation von U und Pb zu beschleunigen. Hydrothermalversuche die unter Anwesenheit von H₂O^{4*} durchgeführt wurden, zeigen lediglich bei den Versuchen bei höchsten PT-Bedingungen (2 kbar, 600 °C) eine Änderung der U/Pb-Verhältnisse, die jedoch bei weitem nicht so stark sind, wie in den Versuchen mit NaCl-CaCl₂-Lösungen. Die Änderungen der Isotopen sind vermutlich auf U und Pb-Verlust infolge beginnender Rekristallisation metamikter Bereiche zurückzuführen.

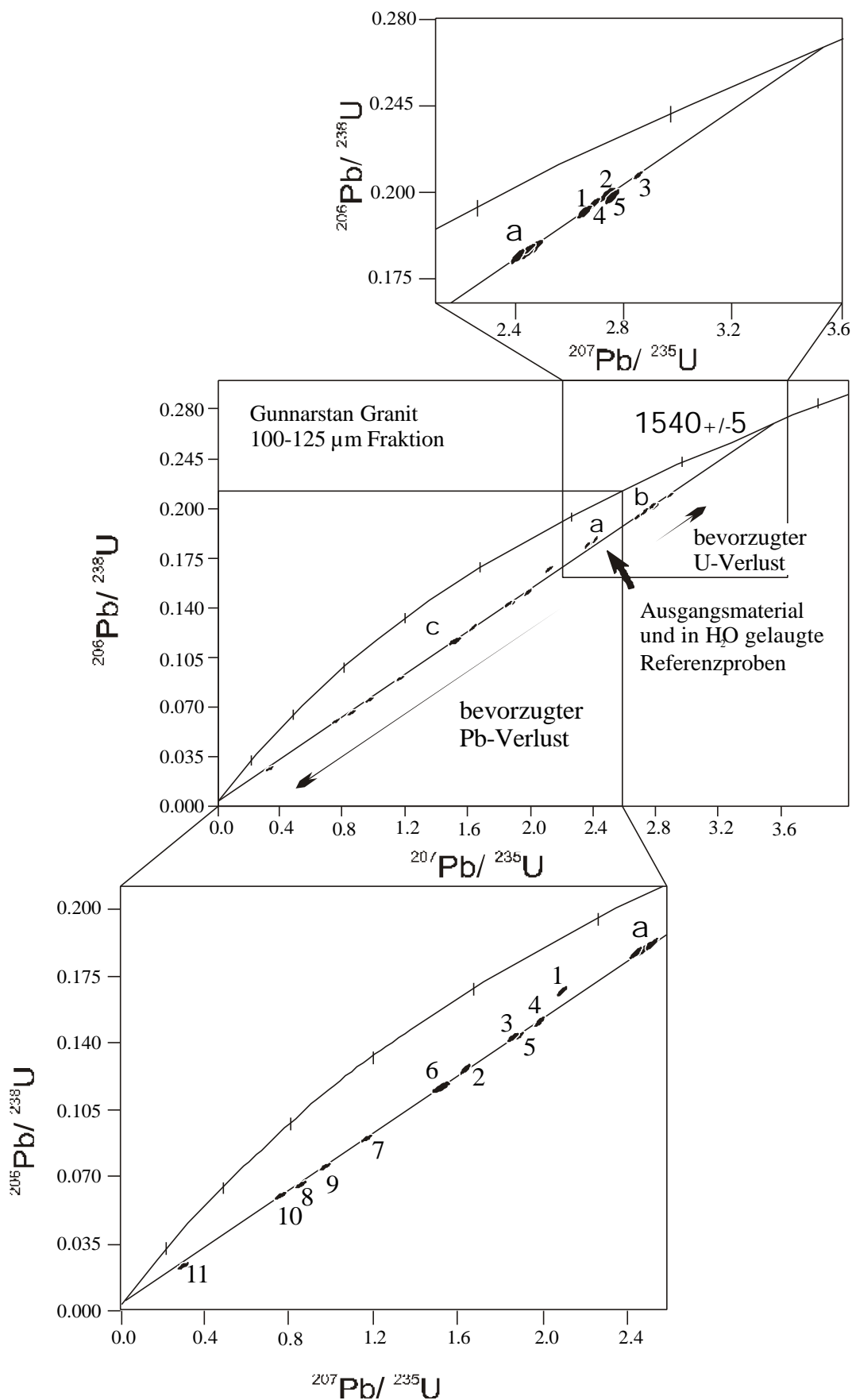


Abb. 6-1: Wetherill-Diagramm der gelaugten Zirkone (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites nach den Hydrothermalversuchen. Versuchsbedingungen siehe Tab. 6-1.

Probenpunkt	Probe	Einwaage [mg]	Lösung	Reaktionsgefäß	p [kbar]	T [°C]	CO ₂	t [h]
b5	2x HA 50 bar	5,21	50 ml NaCaCl 2x	HA	0,05	200	x	500
b4	4x HA 25bar	4,94	50 ml NaCaCl 4x	HA	0,025	200	x	500
c1	4x HA 50 bar	4,99	50 ml NaCaCl 4x	HA	0,05	200	x	500
b1	1x TB I	5,01	3ml NaCaCl 1x	TB	0,01	180		500
b2	2x TB I	5,22	3ml NaCaCl 2x	TB	0,01	180		500
b3	4x TB I	4,89	3ml NaCaCl 4x	TB	0,01	180		500
a	h2o TB II	5,12	3ml H ₂ O****	TB	0,01	180		1000
c2	3x TB II	5,05	3ml NaCaCl 3x	TB	0,01	180		1000
c3	4x TB II	5,11	3ml NaCaCl 4x	TB	0,01	180		1000
c4	1x HT I	4,89	50 µl NaCaCl 1x	HT	2	350		500
c5	2x HT I	4,99	50 µl NaCaCl 2x	HT	2	350		500
c6	3x HT I	5,14	50 µl NaCaCl 3x	HT	2	350		500
c7	4x HT I	5,1	50 µl NaCaCl 4x	HT	2	350		500
a	H ₂ O HT II	5,2	50 µl H ₂ O****	HT	2	600		1000
c8	1x HT II	4,87	50 µl NaCaCl 1x	HT	2	600		1000
c9	2x HTII	4,99	50 µl NaCaCl 2x	HT	2	600		1000
c10	3x HT II	5,23	50 µl NaCaCl 3x	HT	2	600		1000
c11	4x HT II	5,1	50 µl NaCaCl 4x	HT	2	600		1000

Tab. 6-1: Versuchsbedingungen der Hydrothermalexperimente mit Zirkonen (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites (Reaktionsgefäße: HA = HAR 100, TB = Teflonbombe, HT = Hydrothermalapparatur).

6.1.2 BSE-Bilder und SE-Bilder

In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen konnten an den Zirkonen und den Lösungen nach den Hydrothermalversuchen schon makroskopisch erkennbare Veränderungen festgestellt werden. Ab PT-Bedingungen von 2 kbar/300 °C war in Abhängigkeit der Konzentration der verwendeten Lösung eine deutliche Farbveränderung der Zirkone festzustellen. Die ursprünglich roten und klaren Zirkone wurden zunehmend farbloser bzw. trüber. Bei den höchsten PT-Bedingungen waren alle Zirkone unabhängig von ihrer Ausgangsfarbe undurchsichtig und milchig weiß. Zudem waren die Kristalle besonders anfällig für mechanische Beanspruchung (Abb. 6-2 und Abb. 6-3).

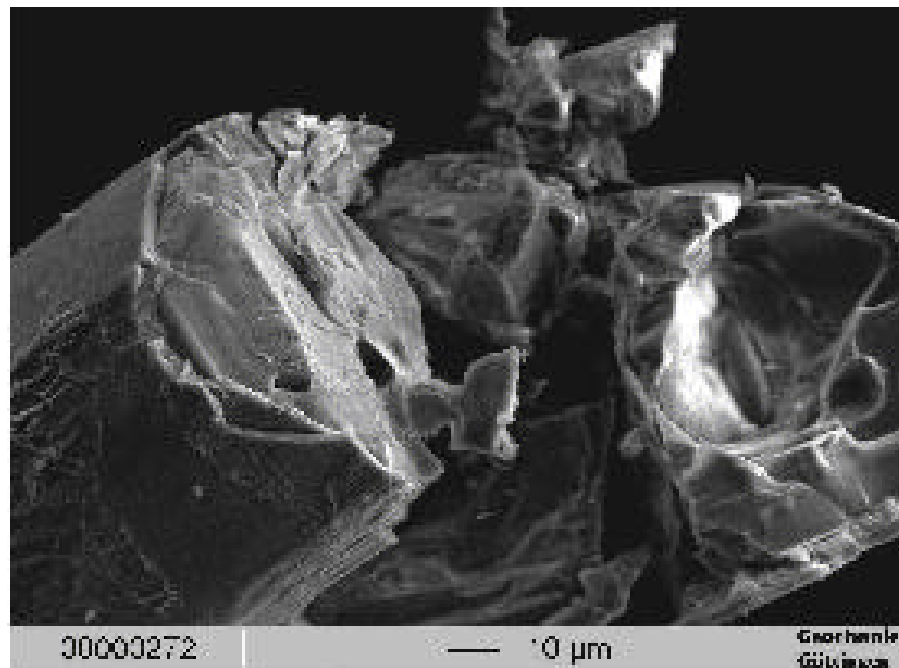


Abb. 6-2: SE-Bild eines Zirkons (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach einem Hydrothermalversuch. Der Zirkon ist beim Aufkleben auf einen Objektträger zerbrochen.

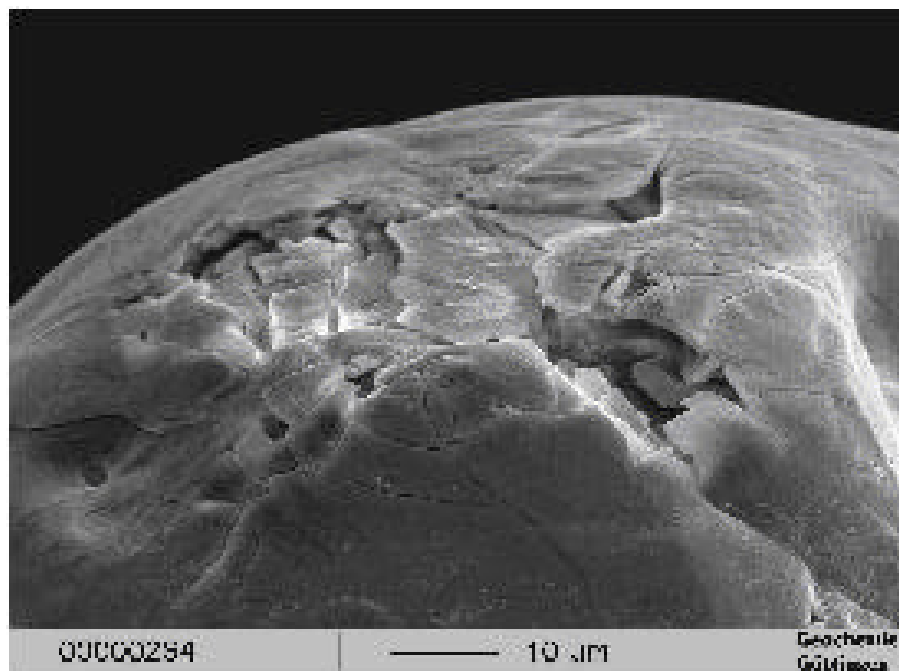


Abb. 6-3: SE-Bild eines Zirkon (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach einem Hydrothermalversuch. Deutlich ist zu erkennen, daß an der Kornoberfläche Zirkonmaterial infolge mechanischer Beanspruchung „abplatzt“.

SE-Bilder zeigen deutliche Morphologien im Bereich der Alterationsstrukturen durch den Vorgang der Probenpräparation für die EMS (Abb. 6-4). Solche Strukturen werden üblicherweise bei Anätzversuchen mit HF beobachtet. Durch das kurzzeitige Anätzen mit HF werden in polierten Zirkonoberflächen stark metamikte Bereiche sichtbar. Die vorliegenden SE-Bilder (Abb. 6-4) zeigen sehr deutlich, daß allein durch die Politur der Zirkonoberfläche die alterierten Bereiche aufgrund ihrer geringfügigen physikalischen Resistenz abradiert werden.



Abb. 6-4: SE-Bilder von eingebetteten und polierten Zirkonen (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites. Es sind deutliche Morphologien im Bereich der Alterationsstrukturen durch die Politur der Proben zu erkennen.

Während die natürlich entstandenen Alterationsstrukturen in den Zirkonen regelmäßig ausgehende, um die Einstichpunkte von Mikrorissen in die Z_M -Phasen konzentrisch verlaufende Strukturen mit deutlich ausgeprägten Phasengrenzen darstellen, sind die künstlich generierten Alterationsstrukturen sehr viel diffuser ausgeprägt (Abb. 6-5). In vielen Zirkonen sind Materialverluste zu beobachten, die durch intensivste Alteration einzelner Zonen mit begleitender Lockerung des Zusammenhaltes einzelner Zonen innerhalb des Zonarbaus einhergeht (Abb. 6-6). Die von SINHA et al. (1992) beschriebene Auslöschung der Zonierung infolge von Hydrothermalversuchen mit 2 M NaCl-Lösungen bei 600°C, 6 kbar und 720 h Versuchsdauer konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden.

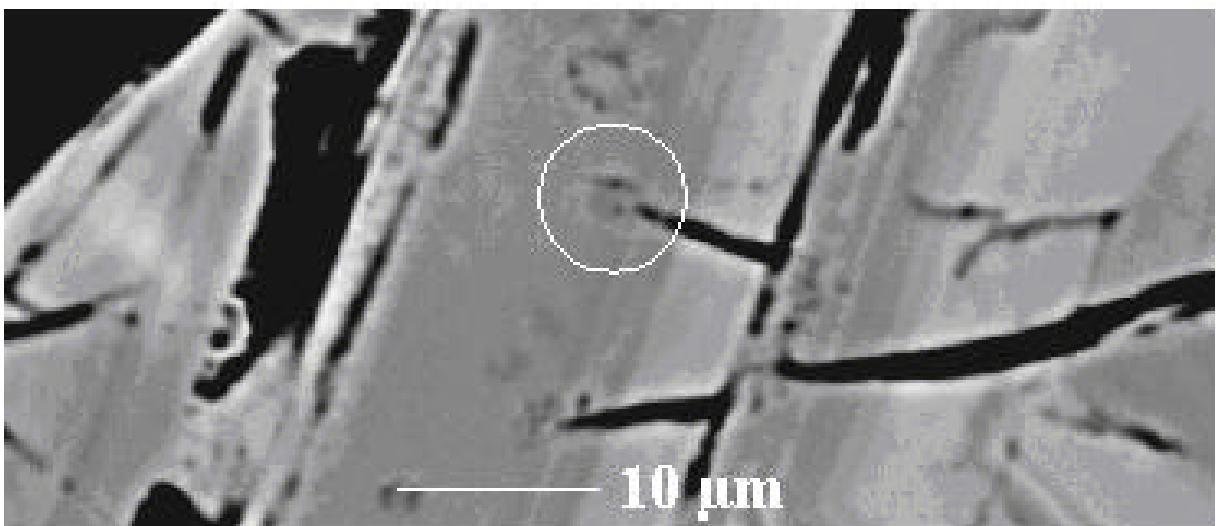


Abb. 6-5: Beginnende Entstehung von Alterationsstrukturen in den Zirkonen (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites nach den Hydrothermalversuchen.

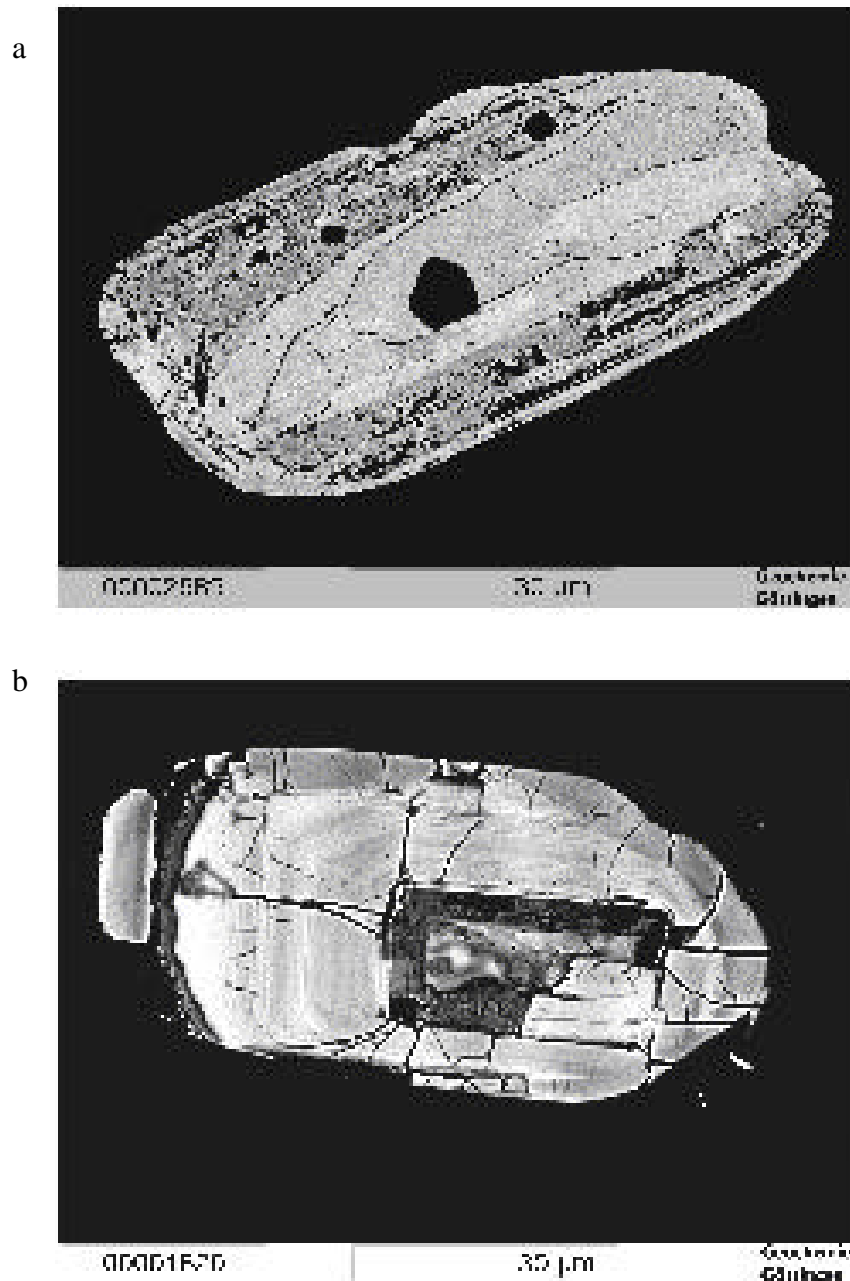


Abb. 6-6: Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnaarstan Granites nach den Hydrothermalversuchen. Die Alterationsstrukturen haben sich in einigen Zirkonen komplett über die gesamten Z_M -Zonen ausgedehnt. Die Alterationsstrukturen sind hier zum Teil diffuser und treten nicht ausschließlich in der pilzartigen Erscheinungsform der natürlichen Alterationsstrukturen auf (a). Mitunter ist die Alteration so weit fortgeschritten, daß der Verband mit wechsellagernden Z_K -Zonen gelockert wird und Kristallfragmente abgelöst werden (b).

6.1.3 Quantitative Untersuchungen mit der EMS

Im Anschluß an die Hydrothermalversuche wurden quantitative Analysen der chemischen Zusammensetzung der gelaugten Zirkone durchgeführt. Die mittleren Elementgehalte der verschiedenen Phasen nach den Laugungsversuchen sind in Tab. 6-2 zusammengefaßt. In Abb. 6-7 sind die mittleren Elementgehalte der Z_M -Phasen und der alterierten Bereiche aller gelaugter Proben im Vergleich zu den mittleren Elementgehalten des ungelauften Probenmaterials dargestellt. Die Elementgehalte der Z_K -Phasen wurden hier nicht aufgeführt, da hier

Veränderung im Chemismus im Verlaufe der Experimente nicht zu beobachten waren bzw. innerhalb der Fehler und Standardabweichungen der mittleren Elementgehalte lagen.

Veränderungen des Chemismus infolge der Hydrothermalversuche zeigen sich sowohl in den Z_M -Phasen als auch den alterierten Bereichen. In den Z_M -Phasen werden leichte Anreicherungen von Fe, Th, Al, Ca, Y und Na nach den Versuchen beobachtet. Demgegenüber wird Hf leicht abgereichert. Verluste von U und Pb sind nicht zu verzeichnen. In den präexistenten Alterationsstrukturen führen die Laugungsversuche zu einer Abreicherung von Fe, Pb, Al, U, Hf und Pb. Gegenüber dem ungelauten Probenmaterial sind die Gehalte an Th, Ca, Y und Na leicht erhöht. In Anbetracht der Tatsache, daß die Elementverteilungen innerhalb der Z_M -Phasen und besonders der alterierten Bereiche wie oben erläutert, äußerst heterogen sind, können an dieser Stelle keine Aussagen über die absoluten quantitativen An- bzw. Abreicherungen getroffen werden. Aus der Gegenüberstellung der über alle Messungen gemittelten Daten ist jedoch ersichtlich, daß im Zuge der Hydrothermalversuche selektiv Anreicherungen in den Zirkonen von Elementen aus den Lösungen (Ca und Na) sowie intrakristalline Umlagerungen einzelner Elemente (die nicht aus den Ausgangslösungen stammen können, wie z. B. Th, Y, Fe, P) stattgefunden haben. Die gleichgebliebene Konzentration von U und Pb in den Z_M -Phasen auch nach den Laugungsversuchen deutet daraufhin, daß die Verluste von U und Pb in den alterierten Bereichen nach den Laugungsversuchen auf eine ausschließliche Anreicherung dieser Elemente in den Lösungsresiduatn basiert.

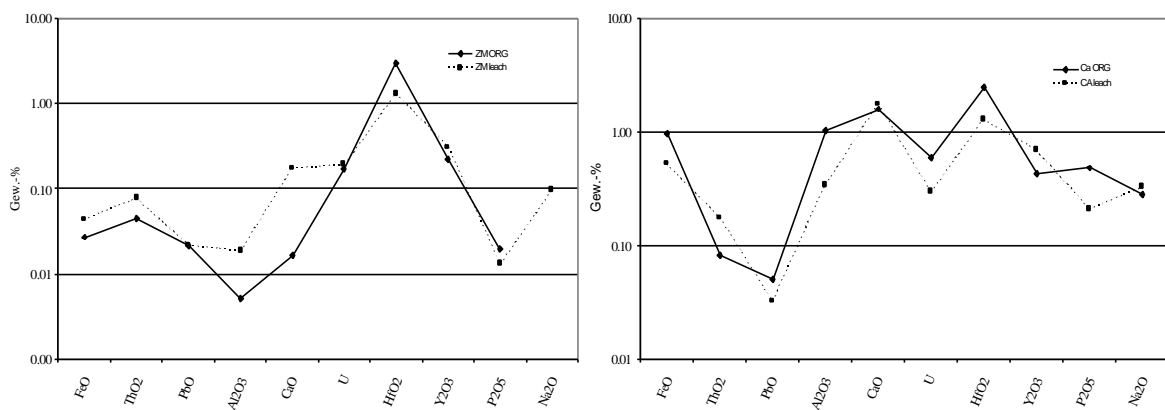


Abb. 6-7: Vergleich der mittleren Elementgehalte der Z_M - und der alterierten Phasen der Zirkone (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites vor und nach den Hydrothermalversuchen.

	Gunnarstan Granit (künstlich alteriert)					
	ZK leach (n=34)	SD	ZM leach (n=38)	SD	CA leach (n=46)	SD
ZrO ₂	65,43	1,67	64,81	1,54	56,49	8,04
SiO ₂	32,40	0,82	32,04	0,59	29,30	6,95
FeO	0,01	0,04	0,04	0,11	0,53	0,46
ThO ₂	0,01	0,02	0,08	0,08	0,18	0,20
PbO	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,09
Al ₂ O ₃	0,00	0,01	0,02	0,08	0,34	0,49
CaO	0,01	0,03	0,18	0,51	1,77	1,06
U	0,02	0,02	0,19	0,16	0,30	0,20
HfO ₂	1,09	0,22	1,32	0,11	1,29	0,39
Y ₂ O ₃	0,13	0,11	0,31	0,18	0,69	0,55
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,04	0,48	0,97
Na ₂ O	n.b.	n.b.	0,10	0,02	n.b.	n.b.
Total	99,14	2,39	99,01	1,25	89,43	11,08

Tab. 6-2: Mittlere Zusammensetzung der verschiedenen Zonen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach den Laugungsversuchen. Angaben in Gew.-% mit Standardabweichung (SD) und Anzahl der Messungen.

In den Abb. 6-8 bis Abb. 6-12 sind die Änderungen der Elementgehalte nach verschiedenen Versuchsbedingungen aufgeschlüsselt (Erläuterungen zu den Versuchsbedingungen siehe Tab. 6-1).

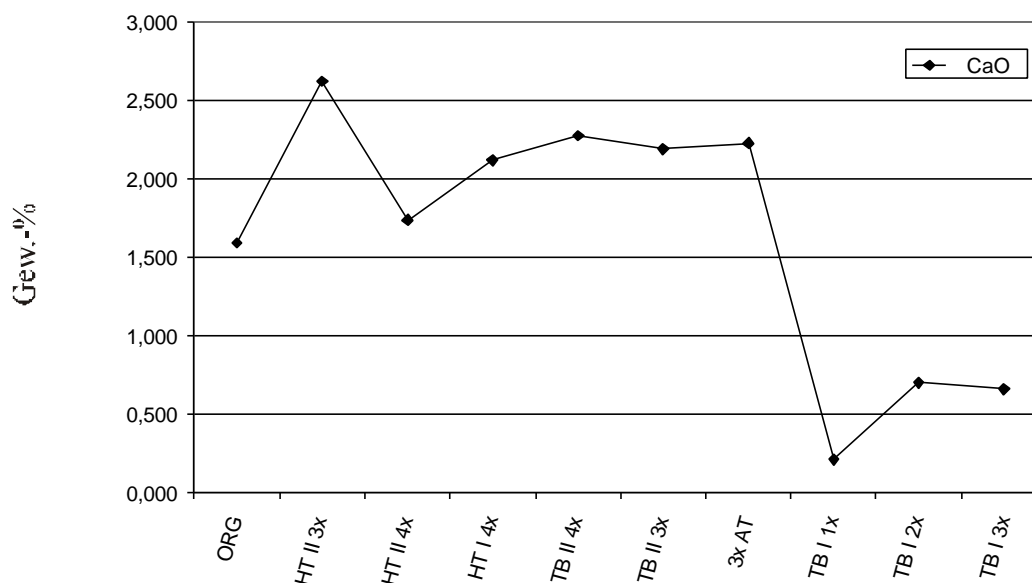


Abb. 6-8: Vergleich der mittleren CaO-Gehalte in den Alterationsstrukturen der Zirkone (100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 6-1).

In Abb. 6-8 sind die mittleren CaO-Gehalte nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt. Als Referenz dargestellt ist der mittlere CaO-Gehalt aller Messungen natürlicher Alterationsstrukturen der Zirkonprobe. Deutlich zu erkennen ist, daß bei längeren Versuchszeiten gegenüber dem Ausgangsmaterial eine höhere CaO-Konzentration in den primären Alterationsstrukturen zu verzeichnen ist. Bei kürzeren Versuchszeiten

hingegen zeigt sich eine Abreicherung des CaO in den Alterationsstrukturen. Abb. 6-9 zeigt die mittleren U-Gehalte in den Alterationsstrukturen nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Im Gegensatz zum Beispiel des CaO ist hier in allen Proben gegenüber dem Ausgangsmaterial ein U-Verlust zu verzeichnen. Der Höhe des U-Verlustes ist nicht mit Zunahme von Temperatur, Druck, Versuchsdauer oder Konzentration der Lösungen korreliert. Die Tatsache, daß die höchsten U-Verluste sowohl in den Hydrothermalversuchen unter moderatsten Bedingungen (z.B. Probe TB I 1x) als auch unter höchsten Versuchsparametern (z.B. Probe HT II 4x) zu verzeichnen sind, legen die Vermutung nahe, daß in den Alterationsstrukturen eine U-Phase inkorporiert ist, die im Kontakt zu den NaCl-CaCl₂-reichen Fluiden in kürzester Zeit gelaugt wird. Diese Vermutung wird von der U/Pb-Analytik mit dem TIMS untermauert. Zirkone, die unter moderaten Bedingungen gelaugt wurden, zeigen im Gegensatz zu den Zirkonen, die in der Hydrothermalapparatur gelaugt wurden, eine Abnahme der Diskordanz gegenüber dem Ausgangsmaterial. Möglicherweise könnte es allerdings auch bei länger andauernden, höher temperierten Versuchen zu einer Komplexbildung des gelaugten U mit dem CO₂ innerhalb der Alterationsstrukturen kommen, so daß eine weitere Auslaugung des U verhindert wird.

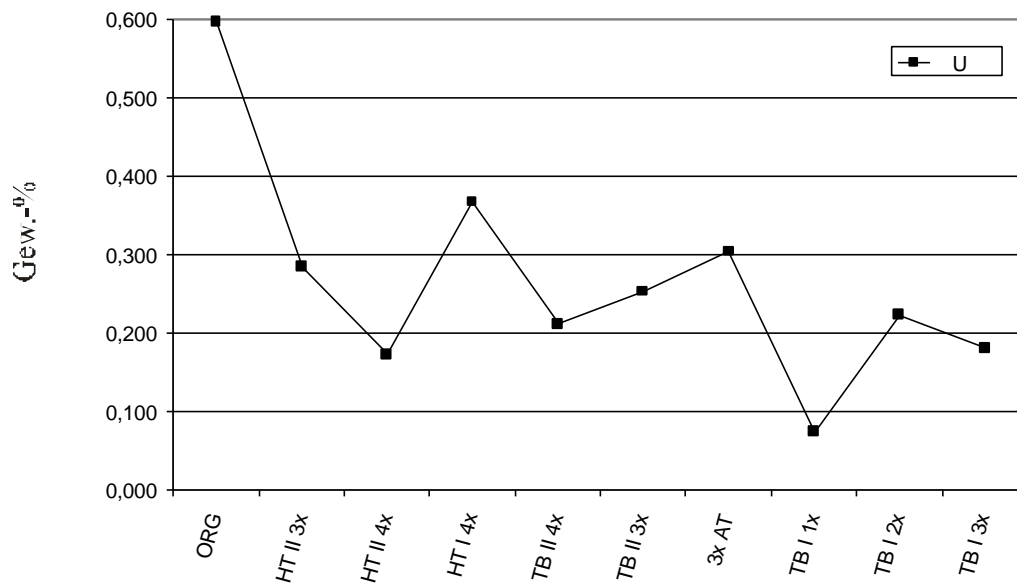


Abb. 6-9: Mittlere U-Gehalte in den Alterationsstrukturen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 6-1).

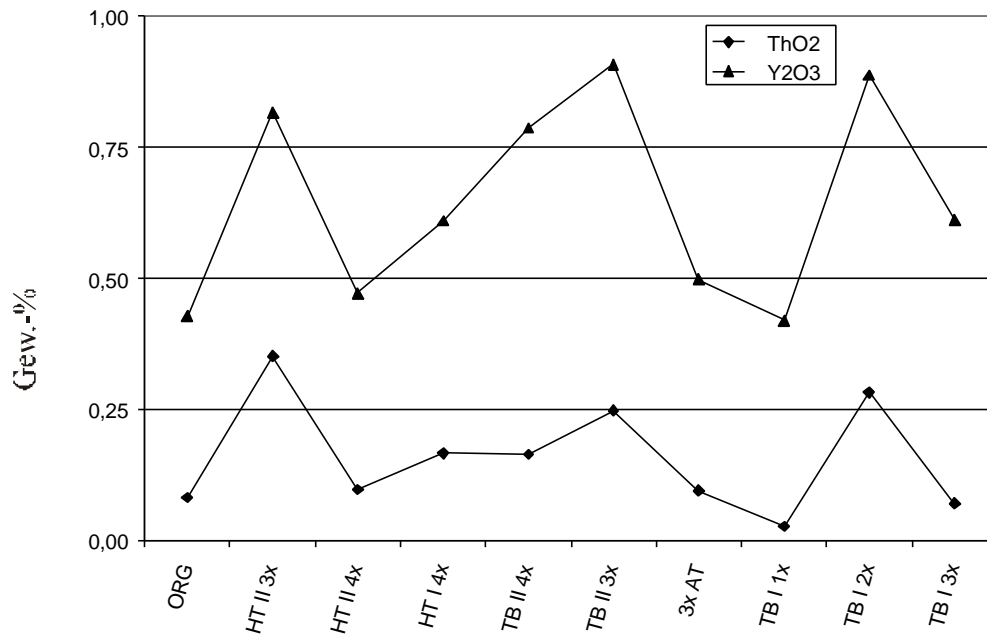


Abb. 6-10: Mittlere ThO₂ und Y₂O₃-Gehalte in den Alterationsstrukturen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 6-1).

Die mittleren ThO₂ und Y₂O₃-Gehalte in den Alterationsstrukturen nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen zeigen keine Konzentrationensabnahmen im Zuge der Hydrothermalversuche (Abb. 6-10). Die meisten Proben weisen sogar höhere Konzentrationen nach den Versuchen gegenüber dem ungelagerten Ausgangsmaterials auf. Dieses Verhalten ist möglicherweise auf extreme Variationen von Y und Th in den Alterationsstrukturen zurückzuführen. Andererseits könnte aber auch eine Diffusion aus den Z_M-Phasen in die Alterationsstrukturen für die zum Teil höheren Gehalte nach den Hydrothermalversuchen verantwortlich sein. Diese Vermutung könnte in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von SINHA et al. (1992) stehen. Sie postulieren bei Hydrothermalversuchen mit 2 M NaCl-Lösungen bei 600°C, 6 kbar und 720 h Versuchsdauer eine Homogenisierung der U, Th und HREEs im Zuge von Rekristallisierungsprozessen zwischen verschiedenen Zonen innerhalb einzelner Kristalle. Einhergehend mit dieser Homogenisierung beobachteten sie eine Auslöschung des Zonarbaus, was sie auf die Bildung von 5-10 µm großen Fremdelement-reichen Domänen zurückführen, die eine Auslöschung der chemischen Gradienten bewirken. Dieses Phänomen konnte in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht beobachtet werden und erscheint in Anbetracht der Tatsache, daß SINHA et al. (1992) ebenfalls keinen direkten Vergleich einzelner Zirkonkristalle vor und nach den Hydrothermalversuchen zur Untermauerung dieser Postulation herangezogen haben, äußerst fragwürdig. Inwieweit die höheren Y- und Th-Konzentrationen tatsächlich auf einer Homogenisierung durch die Hydrothermalversuche zurückzuführen sind, oder ob es sich lediglich um starke Heterogenitäten im Probenmaterial handelt kann mit der in dieser Arbeit vorliegenden Datenmenge nicht geklärt werden.

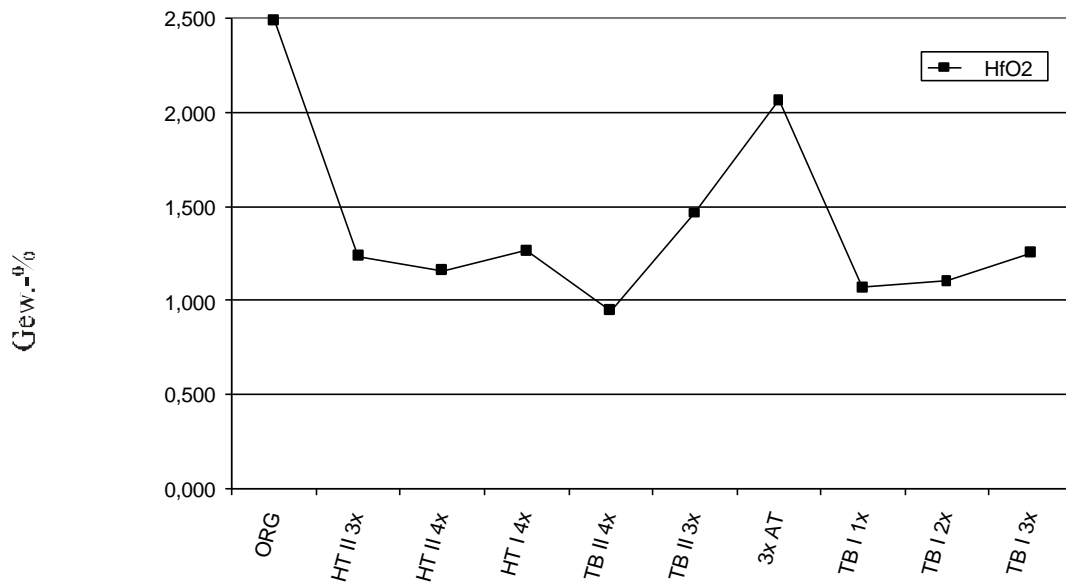


Abb. 6-11: Mittlere HfO₂-Gehalte in den Alterationsstrukturen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 6-1).

Ein Vergleich der mittleren HfO₂-Gehalte in den Alterationsstrukturen nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen zeigt deutlich niedrigere HfO₂-Gehalte nach den Hydrothermalversuchen. Wie auch beim U scheint das Hf einen bestimmten, potentiell laugbaren Anteil innerhalb der Alterationsstrukturen zu besitzen, der auch bei Versuchen mit höchsten Versuchsparametern nicht überschritten (z.B. HT II 4x), bzw. bei Versuchen mit niedrigsten Versuchsparametern nicht unterschritten wird (z.B. TB I 1x). Ausnahme bildet hier lediglich die Probe 3x AT, die im HR 100 unter Zugabe von CO₂ gelaugt wurde. Ob es sich hier um eine verminderte Laugungsfähigkeit infolge der Anwesenheit von CO₂ handelt, oder lediglich um einen Ausreißer in dieser Versuchsreihe, ist mit der vorliegenden Datenmenge nicht zu klären.

FeO- und Al₂O₃-Gehalte sind grundsätzlich nach den Laugungsversuchen deutlich niedriger als im ungelagerten Ausgangsmaterial. Dabei sind niedrigste Gehalte ähnlich wie beim U mit den niedrigst-temperierten Versuchen bei kürzesten Versuchsdauern korreliert.

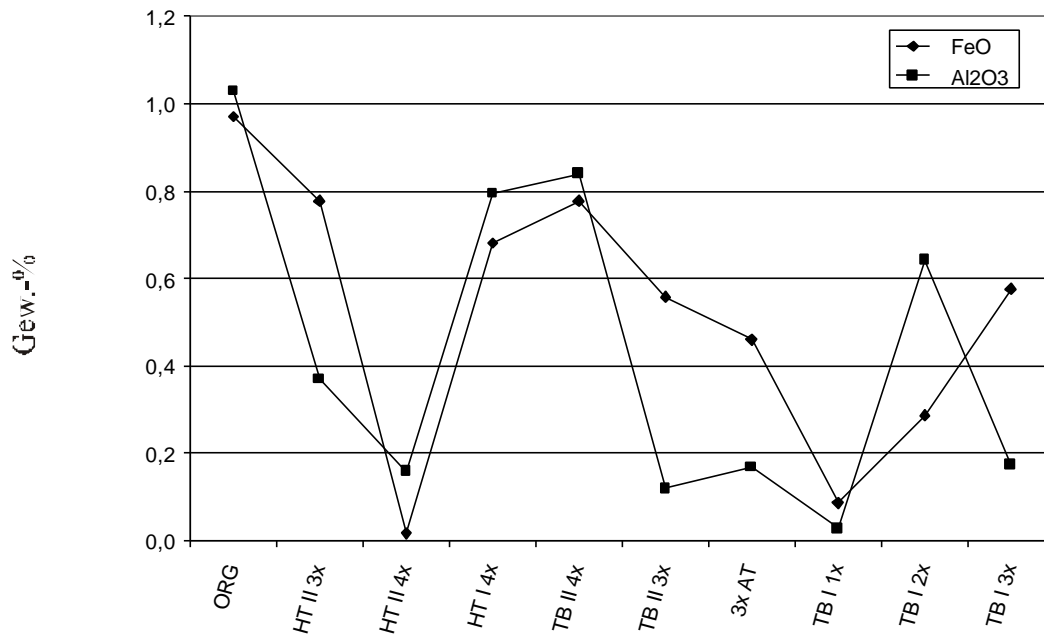


Abb. 6-12: Mittlere FeO- und Al₂O₃-Gehalte in den Alterationsstrukturen der Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Gunnarstan Granites nach Hydrothermalversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 6-1).

6.1.4 LA-ICPMS-Analysen

Ein Vergleich der gelaugten und ungelauften Zirkone zeigt neben einer deutlichen Abreicherung von U, Th und Pb auch einen Verlust von Seltenen Erden (Abb. 6-13). Yb und Lu werden im Vergleich zu den Leichten Seltenen Erden kaum mobilisiert. Mit zunehmend höherer Konzentration der Lösungen in den Versuchen und höheren PT-Bedingungen wurden entsprechend mehr SEE aus den Zirkonen gelaugt. Bei den in Abb. 6-13 dargestellten Analysen handelt es sich um die mittleren Elementgehalte der Einzelkornmessungen. Es ist nicht auszuschließen, daß es sich bei den ermittelten Elementgehalten um Mischanalysen von Z_M und Z_K-Phasen handelt, die sich in ihren Elementgehalten gravierend voneinander unterscheiden, wie mit der Mikrosondenanalytik gezeigt wurde. In Anbetracht dieser Tatsachen wird auf eine Angabe der im Zuge der hydrothermalen Alteration absolut gelaugten Elementgehalte verzichtet. Wichtig ist vielmehr aufzuzeigen, daß neben U und Pb auch die Seltenen Erden Elemente, die im Kristall vorhanden sind, unter dem Einfluß NaCaCl₂-reicher Lösungen aus dem Kristall gelaugt werden können.

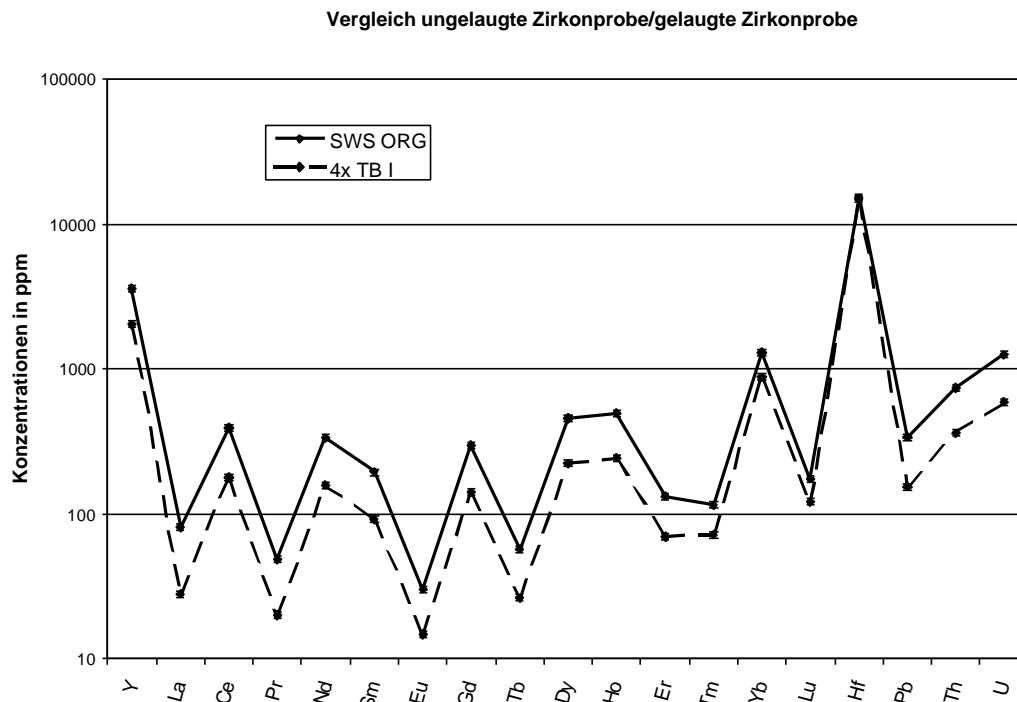


Abb. 6-13: Vergleich der Elementgehalte von gelauften und ungelauften Zirkonen (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites mit der LA-ICPMS am Beispiel einer Probe, die 500 h bei 180 °C in 4-fach konzentrierter NaCaCl₂-Lösung gelauft wurde.

6.1.5 ICPMS-Analysen an den Lösungsresiduen

Die Elementgehalte der Ausgangslösungen und der Lösungen nach den Hydrothermalversuchen wurden mit der ICPMS analysiert. Im Falle der diskordanten Zirkone ist eine starke Anreicherung von SEE durch die Hydrothermalversuche in den Lösungen zu verzeichnen (Abb. 6-14). Weiterhin konnten Y, Zr sowie Pb und U in den Residuen nachgewiesen werden. Die Th Konzentration ist in den Lösungsresiduen nur geringfügig erhöht. Die ist möglicherweise ein Hinweis darauf, daß Th im Zuge der Laugungsversuche nur eine intrakristalline Mobilität besitzt (wie schon in Kap. 6.1.3 diskutiert). Y hingegen ist in den Lösungsresiduen leicht angereichert, obwohl die Mikrosondenanalysen (Kap. 6.1.3) ebenfalls für eine ausschließlich intrakristalline Mobilität sprechen würden. Die Untersuchungen mit der LA-ICPMS zeigen allerdings ebenfalls erniedrigte Y- und Th-Konzentrationen nach den Laugungsversuchen. Die kann möglicherweise darauf zurück geführt werden, daß mit der LA-ICPMS Änderungen des Gesamtchemismus der Zirkone (bezogen auf den gesamten Kristall) eher nachgewiesen werden können als mit Punktanalysen der Mikrosonde (die nur Aussagen über Kleinstbereiche liefern). Die Änderungen im Gesamtchemismus der Zirkone im Zuge der Hydrothermalversuche korrespondiert mit der Änderung des Chemismus der Lösungen.

Mit zunehmend höherer Konzentration der Lösungen in den Versuchen und höheren PT-Bedingungen wurden entsprechend höhere Elementkonzentrationen aus den Zirkonen gelauft.

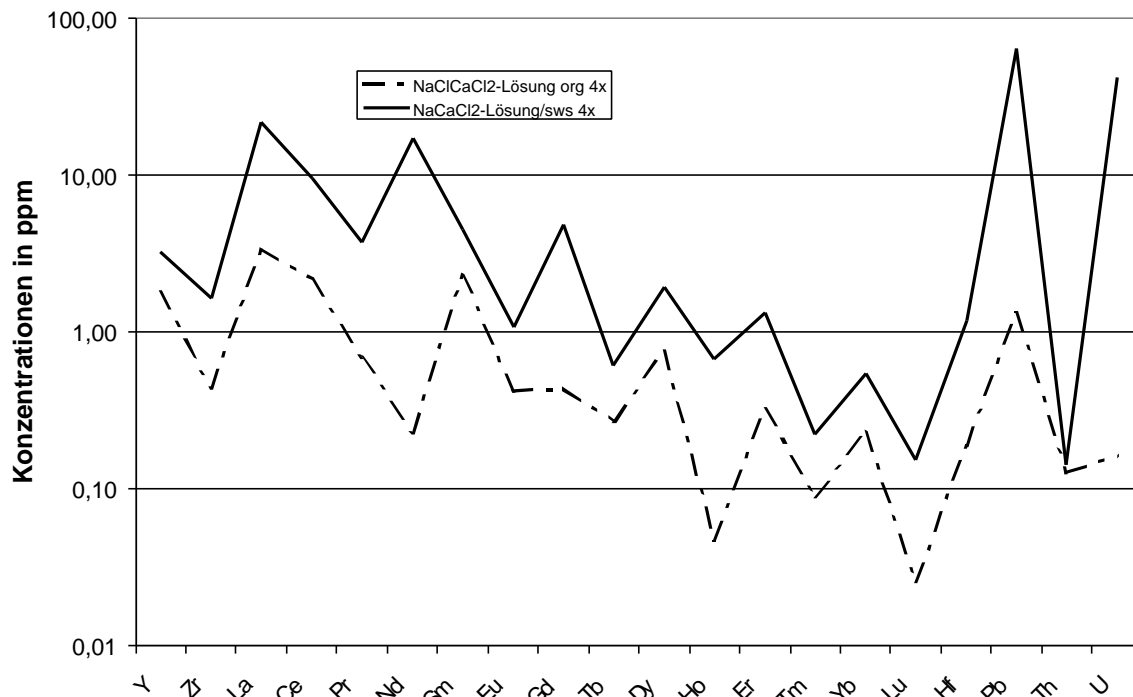


Abb. 6-14: Elementgehalte der Ausgangslösung (4-fach konzentriert) und der Lösung nach einem Laugungsversuch mit Zirkonen (Fraktion 100-125 μm) des Gunnarstan Granites (bei 180 °C und 1000 h Versuchsdauer).

6.2 Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit

U/Pb-Analytik

Als Vergleich zu den diskordanten Zirkonen wurden Hydrothermalversuche an konkordanten Zirkonen aus dem Görpjörnap Syenit durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen sind in der Konkordia-Darstellung (Abb. 6-15) geplottet. Als Referenz ist die Lage des ungelauten Zirkonmaterials dargestellt (weiße Ellipsen). Die Lage der Zirkonproben nach den Hydrothermalversuchen ist in der Konkordia-Darstellung mit schwarzen Ellipsen gekennzeichnet. Die Versuchsbedingungen sind in (Tab. 6-3) zusammengefaßt. Die Änderung der U/Pb-Verhältnisse ist im Vergleich zu den diskordanten Zirkonen nur geringfügig. Dies ist auf grundlegend verschiedene Zirkonzusammensetzung gegenüber den diskordanten Zirkonen zurückzuführen (siehe Kap. 5.2.2).

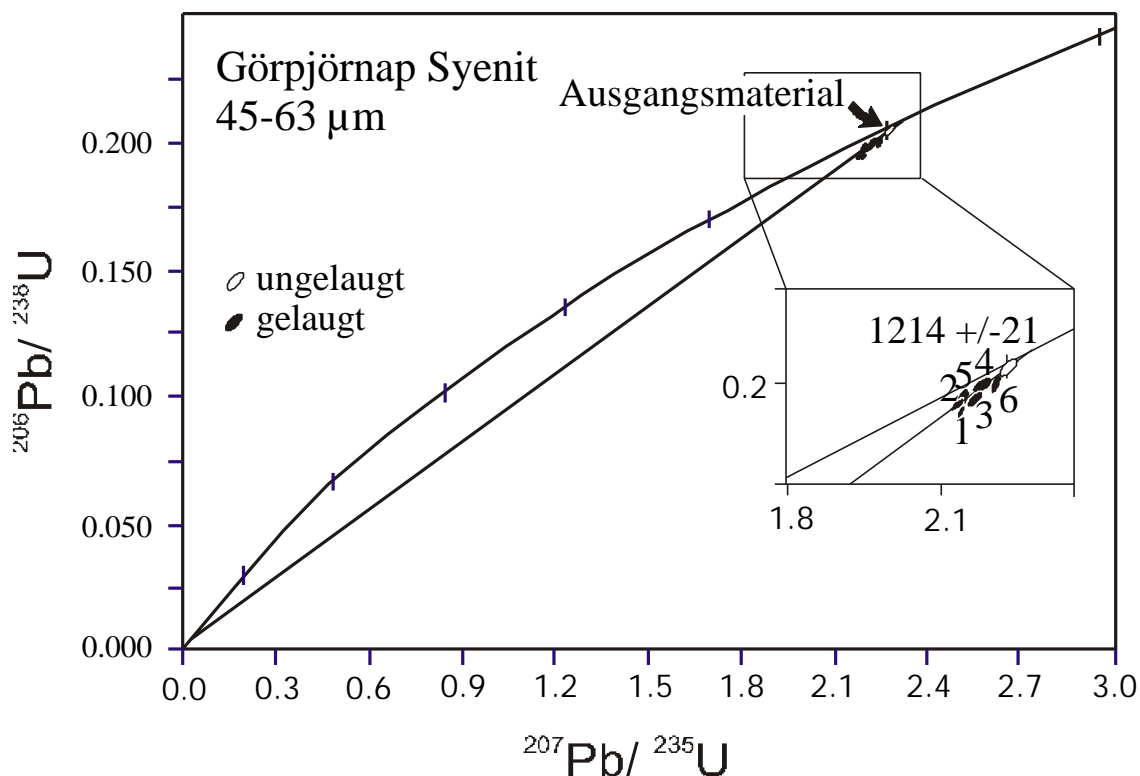


Abb. 6-15: Wetherill-Diagramm der konkordanten Zirkone (Fraktion 100-125 µm) des Görpjörnapp Syenites nach den Hydrothermalversuchen (siehe Tab. 6-3).

Probenpunkt	Probe	Einwaage [mg]	Lösung	Reaktionsgefäß	p [kbar]	T [°C]	CO ₂	t [h]
1	1x TB I	5,27	3ml NaCaCl 1x	TB	0,01	180		500
2	2x TB I	4,73	3ml NaCaCl 2x	TB	0,01	180		500
3	3x TB I	5,21	3ml NaCaCl 3x	TB	0,01	180		500
4	4x TB I	5,01	3ml NaCaCl 4x	TB	0,01	180		500
5	1x HT I	5,32	50 µl NaCaCl 1x	HT	2	350		500
6	2x HT I	4,97	50 µl NaCaCl 2x	HT	2	350		500

Tab. 6-3: Versuchsbedingungen der mit den Zirkonen (Fraktion 40-63 µm) des Görpjörnapp Syenites durchgeführten Hydrothermalexperimente (Reaktionsgefäße: TB = Teflonbombe, HT = Hydrothermalapparat).

Die Versuche belegen, daß das U/Pb-System einer Zirkonsubstanz ohne präexistente Alterations-Suszeptibilität (stark metamikte Zonen, Mikrorisse) nicht oder nur kaum durch hydrothermale Lösungen gestört wird. Da weder im BSE-Bild noch anhand quantitativer Mikrosondenanalysen und LA-ICPMS-Analysen Alterationserscheinungen nachgewiesen werden konnten, ist die Ursache der leicht diskordanten U/Pb-Alter nach den Versuchen vermutlich ausschließlich auf Volumen-Diffusion von Pb zurückzuführen.

6.3 Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Arbeiten

Die Hydrothermalversuche an den Zirkonen des Gunnarstan Granites zeigten, daß eine Alteration durch Ca-reiche Fluide, wie schon von HANSEN & FRIEDRICHSEN (1989) postuliert, durchaus zu deutlichen Änderungen der U/Pb-Isotopie des Ausgangsmaterials führen kann.

Voraussetzung ist ein Ausgangsmaterial, welches eine natürliche Prädisposition für die Alteration besitzt (siehe hierzu Kap. 1). In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen werden

zum einen Verringerungen der Diskordanzen und zum anderen Verstärkungen der Diskordanzen erzielt. Alle Datenpunkte liegen auf einer Diskordia, so daß eine Pb-Fraktionierung ausgeschlossen werden kann. In einer Versuchsreihe beginnend mit niedrigen PTt-Bedingungen dominiert zunächst der U-Verlust in den Zirkonen die Störung des U/Pb-Systems. Mit sukzessiver Erhöhung der PTt-Bedingungen überwiegt der Einfluß des Pb-Verlustes auf die Änderung der Isotopien. Ein ähnliches Phänomen, allerdings bei höheren PT-Bedingungen können SINHA et al. (1992) in Hydrothermalversuchen mit nicht-metamikten Zirkonen beobachten. Sie beschreiben eine Abnahme der Diskordanz gegenüber dem Ausgangsmaterial bei Versuchen mit einer 2 M NaCl-Lösung, einer Dauer von 200 h, einer Temperatur von 600 °C und einem Druck von 4 kbar. Unter diesen Versuchsbedingungen beobachten sie einen U-Verlust von 40 % und einen Pb-Verlust von 32 %. Zirkone, die über einen Zeitraum von 720 h bei 600°C und 6 kbar gelaugt wurden, zeigen eine Zunahme der Diskordanz mit einem Pb-Verlust von 32 % und einem U-Verlust von 11 %. Weiterhin beobachten sie als Resultat der Versuche starke Korrosion der Zirkonoberflächen und eine Auslöschung der ursprünglichen Zonierung infolge der Homogenisierung der Fremdelementverteilung.

Aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit müssen die Daten von SINHA et al. (1992) jedoch kritisch betrachtet werden. Ein direkter Vergleich absoluter U- und Pb-Gehalte und deren Abreicherungen im Zuge von Hydrothermalversuchen erscheint aufgrund mangelnder Vergleichsmöglichkeiten des Ausgangsmaterials und des gelaugten Materials sowie des stark heterogenen Chemismus von Zirkonen auch innerhalb einer Population äußerst fraglich. Zudem ergeben die Laugungsversuche mit konkordanten Zirkonen des Görpjörnap Syenites (aus nahezu Fremdelement-freier $ZrSiO_4$ -Substanz) nahezu keine Änderungen in der U/Pb-Isotopie. Diese Beobachtungen stehen in krassem Gegensatz zu den Ergebnissen von SINHA et al. (1992), deren verwendetes Probenmaterial als ebenfalls „nicht metamikt“ klassifiziert wurde. Möglicherweise liegt hier eine nicht korrekte Charakterisierung ihrer Ausgangsmaterialien vor. Da ihre Hydrothermalversuche jedoch grundsätzlich bei höheren Drucken (max. 6 kbar im Vergleich zu max. 2 kbar in der vorliegenden Arbeit) durchgeführt wurden, ist an dieser Stelle nicht auszuschließen, daß ein deutlich verschiedenes Laugungsverhalten nicht metamikter Zirkone bei höheren Drucken Ursache für diese Diskrepanzen ist.

Das Phänomen der Oberflächenkorrosion mit Ausbildung von „etch pits“ und eine Auslöschung der initialen Zonierung kann in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden. Dokumentiert werden kann jedoch die Anfälligkeit der gelaugten Zirkone gegen mechanische Beanspruchung. Die initialen Zonierungen sind jedoch auch nach den Laugungsversuchen gut erhalten.

Hydrothermalversuche von BELOUS et al.(1997) an metamikten Zirkonen mit 2 M NaCl unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie in der vorliegenden Arbeit bzw. der Arbeit von SINHA et al. (1992) führen zu ähnlichen Resultaten. Nach ihren Analysen ist die U-Mobilität bei Temperaturen von 200-300 °C gegenüber der Pb-Mobilität leicht erhöht. Bei höheren Temperaturen ist der U-Verlust aus den Zirkonen durch die Kristallisation von U-reichem Baddeleyit

verdeckt. Aus Ergebnissen der Hydrothermalversuche an kristallinen Zirkonen schließen sie, daß die Änderungen in den Isotopen hier nur durch Volumen-Diffusion gesteuerten U- und Pb-Verlust bedingt ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Laugungsergebnissen an konkordanten Zirkonen der vorliegenden Arbeit. Die Bildung von Baddeleyit bei der Laugung metamikter Zirkone konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Wie die ICPMS Untersuchungen der Lösungsresiduen der vorliegenden Arbeit zeigen, wird sowohl U als auch Pb während der Hydrothermalversuche gelöst. Das bedeutet, daß allein aus dem Grad der Diskordanz einer Zirkonprobe nicht automatisch auf die Höhe eines Pb-Verlustes geschlossen werden kann. Berücksichtigt werden muß vielmehr, daß eine mögliche Mobilisation von U der Verstärkung von Diskordanzen entgegenwirkt. Wie schon oben beschrieben, findet eine bevorzugte Mobilisation von U bei kurzen Versuchsdauern und niedrigen Temperaturen statt. Möglicherweise liegt in den Zirkonen ein leicht lösliches und ein schwerer lösliches U-Reservoir vor. Nach der Abführung des leicht löslichen U kann bei höheren PT-Bedingungen und längeren Laugungszeiten Pb-Verlust die Störung des U/Pb-Systems dominieren. Es liegt also offensichtlich eine zeitverzögerte Migration von U und Pb aus den Zirkonen vor, die zudem noch stark von den PT-Bedingungen abhängig ist. Das leicht lösliche U-Reservoir könnte unter Umständen in den bereits angelegten, natürlichen Zirkonen lokalisiert sein. Vergleiche mit den Arbeiten von SINHA et al. (1993) und BELOUS (1997), die ähnliche Phänomene in Zirkonen ohne natürlich angelegte Alterationsstrukturen beobachten, lassen diese Erklärung allerdings als fraglich erscheinen.

In der vorliegenden Arbeit sind direkte Vergleiche des Chemismus ein und desselben Zirkons vor und nach den Hydrothermalversuchen aufgrund der verfügbaren Analysemethoden nicht durchführbar gewesen. Da unter diesen Voraussetzungen Aussagen über absolute Elementan- bzw. -abreicherungen zweifelhaft erscheinen, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet.

Aufgrund des Datenumfanges und der Kombination verschiedener Analysemethoden können jedoch folgende Mechanismen der Änderung des Chemismus der Zirkone zusammengefaßt werden:

- inter-kristalline Migration z. B. von Th durch Volumen-Diffusion oder Multipfad-Diffusion an den Grenzfläche Z_M/Z_K oder $Z_M/\text{Alterationssaum}$,
- trans-kristalliner Austausch z.B. Laugung von U und Pb oder Einbau von Ca und Na durch Austauschreaktionen an der Grenzfläche Z_M/Fluid ,
- Kombinierte inter-kristalline Migration und trans-kristalliner Austausch wie z. B. von Y.

Die Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche Wasser/Mineral sind äußerst komplexe Vorgänge, die nach (PARKS 1990) im Wesentlichen von den Oberflächeneigenschaften der Minerale gesteuert werden. Daher ist im Falle der vorliegenden Untersuchungen die Kenntnis über die Struktur der hier untersuchten, metamikten Zirkonphasen bei den Betrachtungen der Austauschprozesse mit einem Fluid von essentieller Bedeutung. Bislang ist jedoch noch nicht

abschließend geklärt, inwieweit Metamiktisierung zu kompletter Amorphisierung führt oder wie hoch der Anteil verbleibender oder auch neu entstehender Kristallite ist (siehe Kap. 2.1.7). Eine genaue Charakterisierung ist daher mit den Daten der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich.

7 Sr-Isotopie-Bestimmung an Zirkonen

Aufgrund der geochemisch ähnlichen Verhalten von Sr und Ca liegt die Vermutung nahe, daß ein Einbau von Ca während eines hydrothermalen Ereignisses auch zu einer Anreicherung von Sr in den Zirkonen führen könnte. Analysen der basement brines aus der KTB-Bohrung zeigen, daß die Fluide auch erhebliche Mengen von Sr enthalten (ca. 260 ppm). Aufgrund dieser Annahme wurden Sr-Isotopie-Messungen an den Ca-reichen Zirkonen aus dem Gunnarstan Granit durchgeführt. Die $^{87/86}\text{Sr}$ Verhältnisse wurden zunächst überwiegend in ungespikten Aufschlüssen gemessen, um die Fehler bei der Spikezugabe zu vermeiden und so die Isotopie möglichst genau zu bestimmen. Die $^{87/86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in den ungelagerten Zirkonen wurden mehrfach bestimmt und variieren von in den $^{87/86}\text{Sr}$ -Verhältnissen von 0,7436979 bis 0,7456173. Sr-Konzentrationen wurden an einzelnen Proben mit der Isotopenverdünnungsmethode bestimmt, sie variieren von 20 bis 26 ppm.

In den gelagerten Zirkonen sind deutlich niedrigere Konzentrationen festzustellen, die am stärksten gelagerten Zirkone besitzen lediglich 9 ppm Sr. $^{87/86}\text{Sr}$ -Isotopien an den Zirkonen nach den Hydrothermalversuchen sind deutlich verändert, schwanken jedoch von stark erhöhten Isotopien (0,760034) zu stark erniedrigten Isotopien (0,7086538). Eine Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen der Hydrothermalversuche war bislang nicht festzustellen.

Obwohl die Zirkone mikroskopisch einschlußfrei sind, ist nicht auszuschließen, daß das Sr in Einschlüssen im Kristall gebunden ist und nicht mit den Ca-Anreicherungen in den Z_M -Phasen in Verbindung gebracht werden kann. Diese Problematik ist mit der Mikrosondenanalytik nicht zu klären, da Überlappungen vom Si-Peak mit dem Sr-Peak zu verfälschten Ergebnissen führen. Möglicherweise kann das Sr mit der LA-ICPMS innerhalb der Zirkone lokalisiert werden, sofern die Größe der Einschlußlöcher des Lasers soweit reduziert werden kann, daß eine Analyse der Ca-Phasen möglich wird.

ICP-MS-Analysen an den Ausgangslösungen zeigten, daß diese trotz der verwendeten Suprapur-Chemikalien Sr enthalten. Eine Bestimmung der $^{87/86}\text{Sr}$ -Isotopie ergibt ein Verhältnis von 0,7078276. Sr-Analysen der Lösungen nach den Hydrothermalversuchen zeigen leicht erhöhte Sr-Isotopien (0,709072). Die Unterschiede zwischen Ausgangslösung und Lösung nach den Hydrothermalversuchen sind innerhalb des Fehlerbereiches äußerst geringfügig. Aufgrund des niedrigen Zirkon/Lösungs-Verhältnisses in den Hydrothermalversuchen und der sehr niedrigen Sr-Konzentration in den Zirkonen gegenüber der Sr-Konzentration in der Lösung ist eine starke Änderung der Sr-Isotopie in den Lösungen infolge eines Sr-Austausches kaum zu erwarten.

Vermutet wurde aus der sehr heterogenen Veränderung der Sr-Isotopien in den Zirkonen nach den Hydrothermalversuchen, daß unter Umständen zwei Sr-Phasen in den Zirkonen präsent sein könnten: eine Phase mit hohen Sr-Isotopien und eine Phase mit niedrigen Sr-Isotopien. Die beiden Phasen könnten unter Umständen stark unterschiedliches Verhalten in den Hydrothermalversuchen zeigen. Um eine möglicherweise leicht lösliche Sr-Phase von einer

schwer löslichen Sr-Phase zu unterscheiden, wurde eine Zirkonprobe für 1h bei 100°C in 6 n HCL gelaut und anschließend die Sr-Isotopien im verbleibenden Zirkonmaterial und der HCL bestimmt. Das verbleibende Zirkonmaterial zeigt eine sehr hohe $^{87/86}\text{Sr}$ -Isotopie von 1,1065418 gegenüber einer $^{87/86}\text{Sr}$ -Isotopie in der HCL von 0,7114910. Die Isotopie des 6n HCL-Blanks liegt mit 0,706822 deutlich niedriger. Es scheinen also tatsächlich zwei unterschiedliche Sr-Phasen mit unterschiedlichem Lösungsverhalten in den Zirkonen vorzuliegen.

Dennoch ist im Verlaufe weiterer Arbeiten zunächst zu klären, ob das gemessenen Sr tatsächlich ausschließlich in den Ca-Phasen gebunden ist und nicht als Artefakt in Mineraleinschlüssen.

8 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Seit der Etablierung der Isotopenverdünnungsmethode für U/Pb-Datierungen an Zirkonen haben Weiterentwicklungen der Massenspektrometrie und der chemischen Aufbereitungsmethoden dazu geführt, daß immer kleinere Mengen an Zirkonmaterial und sogar Segmente einzelner Körner datiert werden können. Dies bietet die Möglichkeit, zum Beispiel mit der SHRIMP, die komplexe Entwicklungsgeschichte einzelner Zirkone zu untersuchen. Für die Interpretation der Daten ist jedoch ein umfassendes Wissen über die internen Strukturen von Zirkonen und den darin ablaufenden Prozessen unerlässlich (PIDGEON et al. 1998).

Mit der vorliegenden Arbeit kann aufgezeigt werden, wie wichtig gerade die Kenntnis und das Verständnis um kleinräumige Strukturen innerhalb von Zirkonen ist. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß Alterationsstrukturen im μm -Bereich sich in ihrem Chemismus grundsätzlich von der des Gesamt-Zirkons unterscheiden können. Charakteristisch für die Alterationsstrukturen sind hohe Konzentrationen an Fremdelementen (Ca, Na, Al und Fe), die einen intensiven Austausch mit zirkulierenden Fluiden widerspiegeln.

Die beobachteten Alterationsstrukturen treten ausschließlich in U-reichen Z_M -Phasen auf und sind grundsätzlich an das Auftreten von Mikrorissen als Wegsamkeiten für die Fluide gebunden. Inwiefern eine hydrothermale Alteration eine Störung des U/Pb-Systems bewirkt, ist zunächst einmal vom Anteil an Z_M -Phasen an der gesamten Zirkonsubstanz abhängig. Neben der Anfälligkeit metamikter Bereiche für diffusiven Pb-Verlust, ist allerdings auch ihre Anfälligkeit metamikter Bereiche für die Alteration durch hydrothermale Fluide für die Störung des U/Pb-Systems verantwortlich. U/Pb-Analysen an natürlichen Zirkonen aus dem Gunnarstan Granit zeigen, daß Zirkone mit einem geringen Anteil an Z_M -Phasen weniger diskordant sind als Zirkone mit einem höheren Anteil an Z_M -Phasen. Daß dieser Effekt nicht ausschließlich auf die verstärkte Diffusion von Pb aus metamikten Bereichen zurückzuführen ist, sondern auch die Alteration durch Ca-reiche Fluide zu einem (zusätzlichen) Pb- und U-Verlust führen kann, zeigen Hydrothermalversuche mit Ca-Na-reichen Lösungen. Neben einem Pb-Verlust führen die Versuche auch zu einem deutlichen U-Verlust, der besonders bei niedrig temperierten, kurzzeitigen Experimenten beobachtet werden kann und zu einer Erniedrigung der Ausgangs-Diskordanz führt. Ob es sich bei dem U, das gelaugt wurde, um sekundär bei einer natürlichen Alteration eingebautes U handelt, oder ob es sich um primär eingebautes U handelt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Über die Untersuchungen von Zirkonproben aus verschiedenen Lokalitäten konnte gezeigt werden, daß die beobachteten Alterationsstrukturen keinesfalls Einzelfälle darstellen, sondern vielmehr häufig zu beobachtende Phänomene in regionalgeologischen Umfeldern sind, die durch Aktivität hydrothermaler Fluide geprägt sind.

Die Alterationsstrukturen der Zirkone aus Schweden (westlicher Gneis Komplex und Transskandinavischer Granit- und Porphyrgürtel) stehen vermutlich im Zusammenhang mit überregionalen Pb-Mobilisationen im Zuge tektonischer Reaktivierungen im Baltischen Schild.

Die Zirkone beider Lokalitäten weisen nahezu identische Erscheinungsbilder der Alterationsstrukturen und ihres Chemismus auf. Die hydrothermalen Prozesse, die diese Strukturen erzeugt haben, sind jedoch vermutlich nicht mit denselben geologischen Ereignissen korreliert. So weisen die Pb-Isotopie-Untersuchungen von ROMER & WRIGHT (1993) an Gang-Mineralisationen im Umfeld der Mylonit Zone (westlicher Gneis Komplex) darauf hin, daß die Pb-Mobilisationen in diesem Gebiet vermutlich im Zusammenhang mit der Sveconorwegischen Orogenese (1.1 bis 0.9 Ga) stehen. Bei den Fluiden, die zur Pb-Mobilisation führten, könnten es sich entweder um aufgeheizte meteorische Wässer handeln oder um Lösungen, die durch Dehydratationsreaktionen bei der Regional- oder Kontaktmetamorphose generiert wurden. Die Alterationsstrukturen der Zirkone aus dem Transskandinavischen Granit- und Porphyrgürtel wurden vermutlich viel später angelegt. ROMER & WRIGHT (1993) postulieren eine Pb-Mobilisation in diesem Gebiet im Zuge der Grabenbildung im Bothnischen Becken.

Auch die Zirkone des Tachauer Orthogneises und der postkinematischen Granite des Erzgebirges (Böhmische Masse) zeigen einen hohen Anteil alterierter Bereiche. Die Strukturen sind vermutlich auf Alterationen durch migrierende Fluide im Zuge eines HT/LP-Extensionsprozesses (variszische Orogenese) in der verdichtenden Kruste mit begleitenden Intrusionen spät- und post-kinematischer Granitoide zwischen 340 und 280 Ma zurückzuführen. Die hydrothermale Aktivität begleitend zum Aufstieg junger variszischer Granite resultiert hier in ausgedehnten U-Erz-Mineralisationen (u.a. STEMPROK & SELTMANN 1994). Im Gegensatz zu den Zirkonen aller anderen Probenlokalitäten zeigen die Zirkone des Tachauer Orthogneises innerhalb von Alterationsstrukturen sowie entlang von Mikrorissen sekundäre Anreicherungen von U, die auf einen Einfluß U-reicher Fluide hinweisen. Bereits WIEGAND (1997) stellte fest, daß die U/Pb-Untersuchungen an Zirkonen des Tachauer Orthogneises geologisch nicht relevante Alter ergaben und vermutete einen Zusammenhang zwischen der starken Störung des U/Pb-Systems und hydrothermalen Prozessen.

Das Beispiel des Tachauer Orthogneises belegt möglicherweise erstmals, daß aufgrund von sekundären U-Anreicherungen in Zirkonen gebunden an hydrothermale Alterationsprozesse geologisch relevante Altersbestimmungen mit dem U/Pb-System nicht mehr möglich sind.

Offene Fragen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Ca-reiche Lösungen zur Mobilisation von U, Pb und SEE beitragen. Die Zirkone, die für diese Untersuchungen verwendet wurden, zeigten bereits den Einfluß einer natürlichen hydrothermalen Alteration mit Ausbildung von Ca-Al-Fe-reichen Phasen innerhalb metamikter Bereiche.

Zur weiteren Klärung des Einflusses Ca-reicher Fluide ist es nun wichtig, den Bildungsprozeß dieser Phasen mit Hydrothermalversuchen an geeigneten Probenmaterialien nachzuvollziehen und zu untersuchen, ob in den Alterationsbereichen unter Umständen eine komplette Auflösung des ehemaligen Kristallgitters stattgefunden hat.

Bislang war aus präparationstechnischen Gründen nicht möglich, EMS-Analysen an einzelnen Zirkonkristallen sowohl vor als auch nach den Hydrothermalversuchen durchzuführen und somit eine verstärkte Anlage von Ca-reichen Phasen in den Kristallen direkt nachzuweisen. Der Nachweis für einen Elementaustausch innerhalb dieser Phasen konnte bislang nur indirekt über eine repräsentative Anzahl von Einzelpunktmessungen erfolgen. Im Verlaufe weiterer Arbeiten wäre es also wichtig, die Präparations- und Analysemethoden soweit zu optimieren, daß ein direkter Vergleich des gelaugten und ungelauften Probenmaterials möglich ist. Um sich den Austauschprozessen, die an den verschiedenen Grenzflächen innerhalb von Zirkonkristallen stattfinden weiter zu nähern, sollten die Untersuchungen auf Probenmaterialien mit größeren Korngrößen ausgedehnt werden.

Zu klären ist weiterhin, inwieweit mit Bestimmungen der Sr-Isotopie in Zirkonen möglicherweise Aussagen über ein paläo-Alterationsereignis getroffen werden können.

9 Literaturverzeichnis

- ÅBERG, G. (1978): Precambrian geochronology of south-eastern Sweden. *Gff*, **100**, 125-154.
- AHRENS, L. H. (1955): Implications of the Rhodesian age pattern. *Geochim. Cosmochim. Acta* **8**, 1-15.
- AINES, R.D. & ROSSMANN, G.R. (1985): The high temperature behaviour of trace hydrous components in silicate minerals. *Am. Mineral.*, **70**, 1169-1170.
- AINES, R.D. & ROSSMANN, G.R. (1986): Relationship between radiation damage and trace water in zircon, quartz and topaz. *Am. Mineralogist*, **71**, 1186-1193.
- ALEINIKOFF, J.N., WILLIAMS, I.S., COMPSTON, W., STUCKLESS, J.S. & WORL, R.G. (1989): Evidence for Early Archean component in the Middle to Late Archean gneisses of the Wind River Range, west-central Wyoming: conventional and ion-microprobe U-Pb data. *Contrib. Mineral. Petrol.* **101**, 198-206.
- ALLEGRE, C. J., ALBAREDE, F., GRÜNENFELDER, M. & KÖPPEL, V. (1974): $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ - $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ zircon geochronology in Alpine and non-Alpine environment. *Cont. Min. Petr.*, **43**, 163-194.
- ALPER, M.A. & POLDERVAART, A. (1957): Zircons from the Animas stock and associated rocks, New Mexico. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*. **52**; 8, 952-971.
- BARBEY, P., CONVERT, J., MOREAU, B., CAPDEVILA, R. & HAMEURT, J. (1984): Petrogenesis and evolution of an early Proterozoic collisional orogenic belt: The granulite belt of Lapland and the Belomorides (Fennoscandia). *Bull. Geol. Soc. Finland*, **56**, 161-188.
- Bayerisches Geologisches Landesamt (1981): Geologische Karte von Bayern 1:500000. 3. Auflage, München.
- BEHR, H.J. & SCHMIDT-MUMM, A. (1987): The role of sedimentary and tectonic brines in the Damara Orogen, Namibia. *Applied Geochem.*, **2**, 535-542.
- BEHR, H.-J. (1989): Die geologische Aktivität von Krustenfluiden. *Nds. Akad. Geowiss. Veröffl.*, **1**, 7-42.
- BEHR, H.-J., GERLER, J., HEIN, U. & REUTEL, C. (1993): Tectonic Brines und Basement Brines in den mitteleuropäischen Varisziden: Herkunft metallogenetische Bedeutung und geologische Aktivität. *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, **58**, 3-28.
- BEHR, H.-J., GERLER, J., HORN, E.E., REUTEL, C. & TOPP, J. (1991): Paläofluide in Mineralen und Gesteinen der KTB-Vorbohrung. *KTB-Report*, **91-1**, 346-358.
- BELOUS, A.Y., MASLENNIKOV, A.V., LEVCHENKOV, O.A., RIZVANOVA, N.G., BEZMEN, N.I. & KOMAROV, A.N. (1997): Phase transitions in zircon in 2M Na₂ CO₃ solutions at elevated P-T conditions. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*. **126**; 2, 87-99.
- BENISEK, A. & FINGER, F. (1993): Factors controlling the development of prism faces in granite zircons: a microprobe study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **114**, 441-451.
- BERNARD, J.H. & ZÁK, K. (1992): Stable isotope study of Variscan vein Pb-Zn-Ag mineralization of the Bohemian Massif. *Explor. Mining Geol.* **1**, 81-84.
- BERNARD, J.H. (1991): Empirical types of ore mineralization in the Bohemian Massif. *Czech Geological Survey, Prague*, 181 S.
- BLACK, L. P. (1987): Recent Pb loss in zircon: a natural or a laboratory-induced phenomenon? *Chem. Geology*, **65**, 25-33.
- BOCQUET, J. L., BREBEC, G. & LIMOGÉ, Y. (1983): In: CAHN, R.W. & HAASEN, P. (Hrsg): *Physical Metallurgy*, North-Holland, Amsterdam, 385 S.
- BOREVSKY, L.V., VARTANYAN, G.S. & KULIKOV, T.B. (1984): Hydrogeological essay. In: KOZLOVSKY, E.A. (Hrsg): *The Kola super deep borehole*, 271-287.
- BURSILL, L.A. & MCLAREN, A.C. (1966): Transmission electron microscope study of natural radiation damage in zircon (ZrSiO₄). *Physica Status Solidi*, **13**, 331-343.
- BUTLER, J.R. & THOMPSON, A.J. (1965): Zirconium/ hafnium ratios in some igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 167-175.
- CAMPBELL, L.S. (1998): Zircon-fluid interaction in the Bayan Obo REE-Nb-Feore deposit, Inner Mongolia, China. In: AREHART, G.B. & HULSTON, J.R. (Hrsg.): *Proceedings of the 9th International Symposium on*

- Water-Rock Interaction - WIR-9 Taupo/New Zealand/ 30 March-3 April 1998, Rotterdam, Balkema, 521-523.
- CARL, C., DILL, H., KREUZER, H. & WENDT, I. (1986): U-Pb dating of U-ores in NE Bavaria. *Terra cognita* **3**, 195-196.
- CARROLL, D. (1953): Weatherability of Zircon. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. **23/2**, 106-116.
- CARUBA, R., BAUMER, A., GANTEAUME, M. & IACCOMI, P. (1985): An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: A model of the metamict state. *Am. Mineralogist*, **70**, 1224-1231.
- CARUBA, R., TURCO, G., IACCONI, P. & KELLER, P. (1974): Solution solide d'éléments de transition trivalents dans le zircon et l'oxyde de zirconium: étude par thermoluminescence artificielle. *Soc. Fr. Minéral. Crist. Bull.* **97**, 278-283.
- CASEY, W.H. & BUNKER, B. (1990): Leaching of Mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOCELLA, M.F. & WHITE, F. (Hrsg.): *Mineral-Water Interface Geochemistry*. *Rev. in Mineralogy*, **23**, 397-426.
- CATANZANO, E.J. (1963): Zircon ages in south-west Minnesota. *J. Geophys. Res.* **68**, 2045-2048.
- CEDERBOM, C. (1997): Fission track thermochronology applied to Phanerozoic thermotectonic events in central and southern Sweden. Göteborg University, Earth Science Centre, **A25**, 47 S., Göteborg.
- CHADDERTON, L.T. (1965): *Radiation Damage in Crystals*, 202pp, Methuen, New York.
- CHAKOUMAKOS, B.C., MURAKAMI, T., LUNPKIN, 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.
- CHERNIAK, D.J., HANCHAR, J.M. & WATSON, E.B. (1997): Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 383-390.
- CHERNIAK, D.J., HANCHAR, J.M. & WATSON, E.B. (1997): Rare-earth diffusion in zircon. *Chemical Geology* **134**, 289-301.
- CHIARENZELLI, J.R. & MCLELLAND, J.M. (1993): Granulite facies metamorphism, palaeoisotherms and disturbance of the U-Pb systematics of zircon in anorogenic plutonic rocks from the Adirondack Highlands. *Journal of Metamorphic Geology*, **11**, 59-70.
- CHUKLANTSEV, V. G. & GALKIN, Y.M. (1967): The hydrothermal reaction of zircon with Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂. *Russ. J. Inorg. Chem.* **12**, 1730-1732.
- CLAESSON, S. (1996): The earliest crustal evolution and outline of the Precambrian geology in south-eastern Sweden. Eurobridge Workshop, Oskarshamn, Abstract Band, S. 10.
- COLEMAN, R. G. & ERD, R.C. (1961): Hydrozircon from the Wind River Formation, Wyoming. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*, **256**, 297-300.
- COMPSTON, W. & OVERSBY, V.M. (1969): Lead isotopic analysis using a double spike.- *J. Geophys. Res.*, **74**: 4338-4348.
- CONNELLY, J.N. (1998): Preservation of primary zonation in igneous zircons as a signpost to concordancy in the U-Pb system. In: Geological Society of America, 1998 annual meeting. Abstracts with Programs - Geological Society of America. **30-7**, S. 213.
- COOK, S.J. & BOWMAN, J.R. (1994): Contact metamorphism surrounding the Alta stock: Thermal constraints and evidence of advective heat transport from calcite-dolomite thermometry. *Am. Mineral.* **79**, 513-525.
- COPELAND, P., PARRISH, R.R. & HARRISON, T.M. (1988): Identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implication for the U/Pb-System. *Nature*, **333**, 760-763.
- CORFU, F., HAEMAN, L.M. & ROGERS, G. (1994): Polymetamorphic evolution of the Lewisian complex, NW Scotland, as recorded by U-Pb isotopic compositions of zircon, titanite and rutile. *Contrib. To Mineral. and Petrol.*, **117**, 215-228.
- CORFU, F., KROGH, T.E. & AYRES, L.D. (1985): U-Pb zircon and sphene geochronology of a composite Archaean granitoid batholith, Favourable Lake area, north-western Ontario. *Canadian J. Earth Sci.* **22**, 1436-1451.
- DALLMEYER, R.D., NEUBAUER, F. & HÖCK, V. (1990): ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral age controls on the chronology of late Paleozoic tectonothermal activity in the south-eastern Bohemian Massif, Austria (Moldanubian and

- Moravo-silesian zones). In: Franke, W. (Hrsg.): Bohemian Massif. Field guide, Conf. IGCP 233, Palaeozoic orogens in central Europe, Göttingen – Gießen 1990, S. 87-96.
- DAWSON, P., HARGEAVE, M.M. & WILKINSON, G.R. (1971): The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4**, 240-256.
- DEMING, D. NUNN, J.A. & EVANS, D.G. (1990): Thermal effects of compaction-driven flow from overthrust belts. *J. Geophys. Res.*, **95**, 6669-6683.
- DENNEN, W.H. & SHIELDS, R. (1956): Yttria in zircon. *Am. Mineral.* **41**, 655-657.
- DOE, B.R. & DELEVAUX, M.H. (1972): Source of lead in south-east Missouri galena ores. *Econ. Geol.* **67**, 409-425.
- DONNAY, G., WYART, J. & SEBATIER, G. (1959): Structural mechanism of thermal and compositional transformation in silicates. *Z. Kristallogr.*, **112**, 161-186.
- DOWTY, E. (1980): Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *Am. Mineral.* **65**, 174-182.
- ELDERFIELD, H., KASTNER, M. & MARTIN, J.B. (1990): Composition and sources of fluids in sediments of the Peru subduction zone. *J. Geophys. Res.*, **95**, 8819-8827.
- ETHERIDGE, M.A., WALL, V.J. & VERNON, R.H. (1983): The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. *J. Metamorph. Geol.*, **1**, 205-226.
- EWING, R.C. (1975): The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides IV. The metamict state: Discussion. *Am. Mineralogist*, **60**, 728-730.
- EWING, R.C. (1994): The metamict state: 1993 – The Centennial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B91**, 22-29.
- EWING, R.C., HAAKER, R.F. & LUTZE, W. (1983): Leachability of natural zircon, ZrSiO₄, as a function of α -dose. In: Lutze, W. (Hrsg.): Scientific basis for radioactive waste management V, *Materials Research Society Proceedings*, Vol **11**, 389-398.
- EWING, R.C., CHAKOUMAKOS, B.C., LUMBKIN, G.R. & MURAKAMI, T. (1987): The metamict state. *Materials Research Society Bulletin*, **12**, 58-66.
- EWING, R.C., HAAKER, R.F. & LUTZE, W. (1982): Leachability of zircon as a function of alpha dose. In: LUTZE, W. (Hrsg.): *Scientific Basis for Radioactive Waste Management*, 389-397.
- FARGES, F. & CALAS, G. (1991): Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite: An X-ray absorption spectroscopic study. *Am. Mineralogist*, **76**, 60-73.
- FAURE, G. (1986): *Principles of isotope Geology*, 2nd ed., 589pp., John Wiley, New York.
- FECHT, H.J. & JOHNSON, W.L. (1988): Entropy and enthalpy catastrophe as a stability limit for crystalline material. *Nature*, **334**, 50-51.
- FERRY, J.M. & DIPPLE, G.M. (1991): Fluid flow, mineral reactions and metasomatism. *Geology*, **19**, 211-214.
- FICK, A. (1855): Über Diffusion. *Annal. Phys. Chem.* **94**, 59-86.
- FÖRSTER, H.-J. & TISCHENDORF, G. (1994): The western Erzgebirge-Vogtland granites: implication to the Hercynian Magmatism in the Erzgebirge-Fichtelgebirge Antiklinorium, In: SELTMANN, KÄMPF & MÖLLER (HRSG.): *Metallogeny of collisional orogens*, *Czech. Geol. Surv.*, Prague, 35-48.
- FRANKE, W. (1989): The geological framework of the KTB drill site, Oberpfalz. In: EMMERMANN, R. & WOHLNBERGER, J. (Hrsg.): *The German Continental Deep Drilling Program (KTB)*. 37-54, Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- FRAPE, S.K. & FRITZ, P. (1987): Geochemical trends for groundwater from the Canadian Shield. In: FRITZ, P. & FRAPE, S.K. (Hrsg.): *Saline Water and Gases in crystalline rocks*. *Geol. Assoc. Can. Spec. Paper*, **33**, 19-38
- FRITZ, P. & FRAPE, S.K. (1982): Saline groundwater in the Canadian Shield – a first overview. *Chem. Geol.*, **36**, 179-190.
- FRITZ, P. LODEMANN, M.; WEISE, S., WOLF, M., BEHR, H.J., HANSEN, B.T., HORN, E.E., REUTEL, C., TOPP, J., PEKDEGER, A., SOMMER- VON JAMERSTED, C., NOLTE, E., KORSCHINEK, G. & RÜHM, W. (1991): Saline fluids in the KTB pilote borehole.- *Scientific Drilling*, **2**: 231-243

- FRONDEL, C. & COLETTE, R.L. (1957): Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite. *Am. Mineralogist*, **42**, 759-765.
- FRONDEL, C. (1953): Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Am. Mineralogist*, **38**, 1007-1018.
- FUJIWARA, S., NAGASHIMA, K. & CHIBA, M. (1965): Chemical investigations of minerals containing rare elements from the Far East LVIII. Zircon from Oro, Mineyama, Kyoto. *Chem. Abstracts*, **63**, S. 111873.
- FYFE, W.S., PRICE, N.J. & THOMPSON, A.B. (1978): *Fluids in the earth's crust*. Amsterdam, Oxford, New York, 383 S.
- GAAL, G. & GORBATSCHEV, R. (1987): An outline of the Precambrian evolution of the Baltic Shield. *Precambrian Res.* **35**, 15-52.
- GAVELIN, S. (1984): The Västervik area in south-eastern Sweden. *SGU*. 32, 171 S.
- GE, S. & GARVEN, G. (1992): Hydrochemical modelling of tectonically driven groundwater flow with application to the Arkoma Foreland basin. *J. Geophys. Res.*, **97**, 9119-9144.
- GEBAUER, D. & GRÜNENFELDER, M. (1982): Geological development of the Hercynian Belt of Europe based on age and origin of the high grade mafic and ultramafic rocks. – Abstr. 5th Int. Conf. On geochronology and isotope geology, Japan.
- GEBAUER, D. & GRÜNENFELDER, M. (1976): U-Pb zircon and Rb-Sr whole rock dating of low grade metasediments, example: Montagne Noir (Southern France). *Contrib. to Mineral. and Petrol.*, **59**, 13-32.
- GEBAUER, D., BERNARD-GRIFFITH, J. & GRÜNENFELDER, M. (1981): U-Pb zircon and monazite dating of a mafic-ultramafic complex and its country rocks: Sauvage-surville, French Central Massif. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 292-300.
- GENTRY, R.V., GLISH, G.L. & MCBAY, E.H. (1982b): Differential helium retention in zircons; implications for nuclear waste. *Geophysical Research Letters* **10**, 1129-1130.
- GENTRY, R.V., SWORSKI, T.J., MCKOWN, H.S., SMITH, D.S., EBY, R.E. & CHRISTIE, W.H. (1982a): Differential lead retention in zircons: Implications for nuclear waste containment. *Science*, **216**, 296-298.
- GEOPHYSIC STUDY COMMITTEE, Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Research Council (1990): *The Role of Fluids in Crustal Processes*. 170pp, National Academy Press.
- GIBBSON, J.F. (1972): Ion implantation in semiconductors: Damage production and annealing. *Proceedings Institute of Electrical and Electronic Engineers (PIEEE)*, **60**, 1062-1067.
- GOLDICH, S.S. & MUDREY, M.G. (1972): Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages, In: TUGARINAOV (Hrsg.): *Contribution to Recent Geochemistry and Analytical Chemistry*, Moskow Nauka Publ. Office, 415-418.
- GÖRZ, H. (1974): Microprobe studies of inclusions in zircons and compilation of minor trace elements in zircon from the literature. *Chemie der Erde*, **33/4**, 326-357.
- GOTTESMANN, G., SELTMANN, R. & FÖRSTER, H.-J. (1995): Felsic subvolcanic intrusions within the Eibenstock granite pluton (Saxony, Germany): The Gottesberg volcano-plutonic system, *Terra Nostra*, **7**, 49-53.
- GRAUERT, B. & HOFMANN, A. (1973): Old radiogenic lead components in zircons from the Idaho Batholith and its metasedimentary aureole. *Annual Report Dep. Of Terrestrial Magnetism Year Book*, **72**, 297-299.
- GRAUERT, B., SEITZ, M.G. & SOPTRAJANOVA, G. (1974): Uranium and lead gain of detrital zircon studied by isotopic analyses and fission track mapping. *Earth Planet. Sci. Lett.* **21**, 389-399.
- GULSON, B.L. & KROGH, T.T. (1973): Old lead components in the young Bergell Massif, south-east Swiss Alps. *Contributions to mineralogy and Petrol.* **40**, 239-252.
- GULSON, B.L. (1969): Electron microprobe determination of Zr/Hf ratios in zircons from the Yeoval diorite complex, NSW, Australia. *Lithos* **3**, 17-23.
- HAEMAN, L. & PARRISH, R. (1991): U-Pb geochronology of accessory minerals. In: HAEMAN, L. & LUDDEN, J.N. (Hrsg.): *Short Course Handbook on Application of Radiogenic Isotope Systems to Problems in Geology*, Mineralogical Association of Canada, Nepean, Ontario, 59-102.
- HAMELIN, B., MANHES, G., ALBAREDE, F., ALLEGRE, C.J. (1985): Precise lead isotope measurements by the double spike technique; a reconsideration.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 173-182.

- HANCHAR, J.M. & MILLER, C.F. (1993): Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and back-scattered electron images: Implications for interpretation of complex crustal histories. *Chem. Geol.*, **110**: 1-13.
- HANCHAR, J.M. (1996): A Geochemical Investigation on Zircon. Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 210pp.
- HANG, L.S. & SCHÄRER, U. (1996): Inherited Pb components in magmatic titanite and their consequences for the interpretation of U-Pb ages. *Earth and Planet Sci. Letters*, **138**, 57-65.
- HANSEN, B. T. & FRIEDRICHSEN, J.D. (1989): The Influence of recent lead loss on the interpretation of disturbed U-Pb systems in zircons from igneous rocks in East Greenland. *Lithos* **23**, 209-223.
- HANSEN, B.T. & LINDH, A. (1991): U-Pb zircon ages of the Görpjörnäp Syenit in Skåne, southern Sweden. *Gologiska Föreningens i Stockholms Förhandlingar*, Vol **113**, Pt 4, 335-337, Stockholm.
- HARRISON, T.M., ALEINIKOFF, J.N. & COMPSTON, W. (1987): Observations and controls on the occurrence of inherited zircon in Concord-type granitoids. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **52**, 2549-2558.
- HARRISON, W.J. & SUMMA, L.L. (1991): Paleohydrology of the Gulf of Mexico Basin. *Am. Jour. Sci.*, **291**, 109-176.
- HARTMANN, L.A., TAKEHARA, L., LEITE, J.A.D., MCNAUGHTON, N.J. & VASCONCELLOS, M.A.Z. (1997): Fracture sealing in zircon as evaluated by electron microprobe analyses and back-scattered electron imaging. *Chemical Geology* **141**, 67-72.
- HAWKESWORTH, C.J., HERGET, J.M., MCDERMOTT, F. & ELLAM, R.M. (1991): Destructive margin magmatism and the contributions from the mantle wedge and subducted crust. *Austral. Jour. Earth Sci.*, **38**, 577-594.
- HEADLEY, T.J., EWING, R.C. & HAAKER, R.F. (1982): TEM study of the metamict state. *Physics of Minerals and Ore Microscopy, Proceedings of the 13th general meeting of the International Mineralogical Association at Varna, Bulgaria*, 281-289.
- HEARN, P.P. & SUTTNER, J. F. (1985): Authigenic potassium feldspar in Cambrian carbonates, evidence of Alleghanian brine migration. *Science* **228**, 1529-1531.
- HIGGINS, M.W., SINHA, A.K. ZARTMAN, R.E. & KIRK, W.S. (1977): U-Pb zircon dates from the central Appalachian Piedmont: A possible case of inherited radiogenic lead. *Geol. Soc. Am. Bull.* **88**, 125-132.
- HINTON, R.W. & UPTON, B.J.G. (1991): The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3287-3302.
- HOCELLA, M.F. & WHITE, A.F. (1990): Mineral-Water Interface Geochemistry. In: HOCELLA, M.J. & WHITE, A.F. (Hrsg.) (1990): *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, **23**, 1-15.
- HOEFS, J. (1989): Zur Herkunft und Wechselwirkung von Fluiden in kontinentaler und ozeanischer Kruste. *Nds. Akad. Geowiss. Veröföftl.*, **1**, 43-48.
- HOLLAND, H.D. & GOTTFRIED, D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallogr.* **8**, 291-300
- HÖLZL, S., HOFMANN, A.W., TODT, W. & KÖHLER, H. (1994): U-Pb geochronology of the Sri Lankan basement. *Precambrian Research*, **66**, 123-149.
- HOSKIN, P.P. KINNY, P.D. & WYBORN, D. (1998): Chemistry of hydrothermal zircon: Investigating timing and nature water-rock interaction. In: AREHART, G.B. & HULSTON, J.R. (Hrsg.): *Proceedings of the 9th International Symposium on Water-Rock Interaction - WIR-9 Taupo/New Zealand/ 30 March-3 April 1998*, Rotterdam, Balkema, 545-548.
- JAHN, B.-M., VIDAL, P. & KRÖNER, A. (1988): Multi-chronometric ages and origin of Archaean tonalitic gneisses in Finish Lapland: A case for long crustal residence time. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 398-408.
- JOHANSSON, Å (1983): Lead isotope composition of Caledonian sulfide-bearing veins in Sweden. *Econ. Geol.* **78**, 1674-1688.
- JOHANSSON, Å. & RICKARD, D. (1984): Isotopic composition of the Phanerozoic ore leads from Swedish segment of the Fennoscandian Shield. *Mineralium Deposita*, **19**, 249-255.
- JOHANSSON, Å. (1988): The age and geotectonic setting of the Småland-Värmland granite-porphry belt. *GFF* **110**, 105-110.

- KAISER, H. & SPECKER, H. (1955): Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren. *Z. Anal. Chemie*, **149**, 46-66.
- KLEINHANNS, I. (1999): Geochronologische und Geochemische Untersuchungen an Graniten des Örö-Hammö-Massifs und dessen Rahmengesteinen, Västervik Region, SE-Schweden. Dipl. Arbeit [unveröff.] IGDL Göttingen, 54 S.
- KÖHLER, H. (1970): Die Änderung der Zirkonmorphologie mit dem Differentiationsgrad eines Granits. *N. Jb. Miner. Mh.* **9**, 405 - 420.
- KOSCHEK, G. (1993): Origin and significance of the SEM cathodoluminescence from zircon. *J. Micros.*, **171**, 223-232.
- KOSSMAT, F. (1927): Gliederung des variszischen Gebirgsbaues. *Abh. Sächs. Geol. L.-A.*, **1**, 1-39.
- KOTOV, N.V., MASLENIKOV, A.V., RIZVANOVA, N.G. PORIZKAYA, L.G., LEVCHENKOV, O.A., SVYATEC, A.V. & GEMBIZKIY, V.V. (1991): The zircon behaviour in different hydrothermal conditions under pressure. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obchchestva. Part CXX*, **6**, 85-94.
- KRESTEN, P. (1986): The granites of the Västervik area, south-eastern Sweden. *SGU*, **C814**, 35 S.
- KREUZER, H., VEJNAR, Z., SCHÜSSLER, U., OKRUSCH, M. & SEIDEL, E. (1988): K-Ar dating in the Tepla-Domazlice Zone at the western margin of the Bohemian Massif. – In: Kukai, Z. (Hrsg.): Proceedings of the 1st International Conference on the Bohemian Massif, Prague, *Geolog. Surv. Prag* 186-175.
- KROGH, T.E. & DAVIS, G.L. (1973): Alteration in zircons with discordant U/Pb-ages. *Carnegie Inst. Wash. Year book 1972-1973*, 560-567.
- KROGH, T.E. & DAVIS, G.L. (1975): Alteration of zircons and differential dissolution of altered and metamict zircon. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook 1974-1975*, 619-625.
- KROGH, T.E. (1973): A low contaminant method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. – *Geochim. Cosmochim. Acta*; **37**: 485-494.
- KRÖNER, A., JAECKEL, P. & WILLIAMS, I.S. (1994): Pb-loss patterns in zircons from a high-grade metamorphic terrain as revealed by different dating methods; U-Pb and Pb-Pb ages of igneous and metamorphic zircons from northern Sri Lanka. *Precambrian Research* **66**, 151-181.
- KRSTANOVIC, I. (1964): X-Ray investigation of zircon crystals containing OH groups. *Am. Mineralogist*, **49**, 1146-1148.
- LAM, N.Q. & OKAMOTO, P.R. (1994a): Generalized melting criterion for beam-induced amorphization. *Surface and Coatings Technology*, **65**, 7-14.
- LAM, N.Q. & OKAMOTO, P.R. (1994b): A unified approach to solid-state amorphization and melting. *Materials Research Society Bulletin*, July, 42-46.
- LANYON, R., BLACK, R.P. & SEITZ, H.-M. (1993): U-Pb zircon dating of mafic dykes and its application to the Proterozoic geological history of the Vestfold Hills, East Antarctica. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **115**, 184-203.
- LARSEN, L.H., POLDERVAART, A. (1957): Measurement and distribution of zircons in some granitic rocks of magmatic origin. *Min. Mag.* **31**, 232-243.
- LARSON, S.Å. & BERGELUND, J. (1992): A chronological subdivision of the Transscandinavian Igneous Belt – three magmatic episodes? *GFF*, **114**, 459 – 461.
- LARSON, S.Å. & TULLBORG, E.-L. (1998): Why Baltic Shield zircons yield late Paleozoic, lower-intercept ages on U-Pb concordia. *Geology*, **26**, 919-922.
- LARSON, S.Å., TULLBORG, E.-L., STIBERG, J.-P. & CERDERBOM, C. (1998): Phanerozoic sedimentation and erosion in Sweden and Finland – New results from fission track analyses (abs.). Aarhus University, Department of Earth Science, 23rd Nordic Geological Wintermeeting, Århus, 13-16 January, 180 S.
- LEE, J.K.W. & TRUMP, J. (1995): Self-induced fracture generation in zircon. *Journal of Geophys. Research*, **100**, 17753-17770.
- LEE, J.K.W. & WILLIAMS, I.S. (1993): Microstructural controls on U-Pb mobility in zircons (abstract), *EOS Trans. AGU*, **74** (43), Fall Meeting Suppl., 650-651.
- LEE, J.K.W. (1995): Multipath diffusion in geochronology. *Contrib. Min. Petrol.* **120**, 60-82.

- LEE, K.W.; WILLIAMS, I.S. & ELLIS, D.J. (1997): Pb, U and Th diffusion in natural zircon. *Nature*, **390**, 159-161.
- LEGER, A. & FERRY, J.M. (1993): Fluid infiltration and regional metamorphism of the Waits River Formation, North-east Vermont, USA. *Jour. Met. Geol.*, **11**, 3-29.
- LIPOVA, I.M., KUZNETSOVA, G.A. & MARAKOV, Y.S. (1965): An investigation of the metamict state in zircons and cirtolites. *Geochemistry International*, **2**, 513-525.
- LONGERICH, H.P.; JACKSON, S.E. & GÜNTHER, D. (1996): Laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of analytical atomic spectrometry*, **11**, 899-904.
- LORENZ, W. & HOHN, K. (1964): Lithostratigraphie im Erzgebirge – Konzeption, Entwicklung, Probleme und Perspektiven. *Abh. Staatl. Mus. Mineral. Geol. Dresden, Leipzig*, **37**, 7-35.
- LORENZ, W. (1974): Die lithostratigraphische Entwicklung der Paragneis-Glimmerschiefer-Folge des mittleren und westlichen Erzgebirges. Unveröff. Diss. Bergakademie Freiberg, 203 S.
- LUDWIG, K. R., ZARTMAN, R. E., GOLDICH, S. S. & GENTRY, R. V. (1984): Lead retention in zircons; discussion and reply. *Science*. **223**, 835.
- LUDWIG, K.R. (1980): Calculation of uncertainties of U-Pb isotopic data.- *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**: 212-220.
- LUDWIG, K.R., ZARTMAN, R.E. & GOLDICH, S.S. (1984): Lead retention in zircons. *Science*, **223**, 835.
- MACHON, L. (1995): Geochemistry/fluid analyses. KTB-Report, **95-2**, C1-C28.
- MARTIN, G. & BELLON, P. (1997): Driven alloys. *Solid State Physics*, **50**, 189-331.
- MATTE, P., MALUSKI, H., RAJLICH, P. & FRANKE, W. (1990): Terrane Boundaries in the Bohemian Massif: Results of large scale Variscan shearing.- In Matte, P. (Hrsg.): *Terranes in the Variscan Belt of Central Europe and Circum-Atlantic Palaeozoic Orogens. – Tectonophysics*, **177**, 151-170.
- MEDENBACH, O. (1976): Geochemie der Elemente in Zirkon und ihre räumliche Verteilung – Eine Untersuchung mit der EMS. Diss. Naturwissenschaftliche Gesamtfakultät der Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 58 S.
- MELDRUM, A., ZINKLE, S.J., BOATNER, L.A. & EWING, R.C. (1998): A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite. *Nature*, **395**, 56-58.
- MEZGER, K. & KROGSTAD, E.J. (1997): Interpretation of discordant U/Pb zircon ages: An evaluation. *J. metamorphic Geol.*, **15**, 127-140.
- MEZGER, K., HANSON, G.N. & BOHLEN, S.R. (1988): U-Pb ages of metamorphic rutiles: Application to the cooling history of high grade terranes. *Earth and Planet Sci. Let.* **96**, 106-118.
- MEZGER, K., RAWNSLEY, C.M. & BOHLEN, S.R. (1991): U-Pb garnet, sphene, monazite and rutile ages: implication for the duration of high grade metamorphism and cooling histories, Adirondack Mts., New York. *Journal of Geology*, **99**, 415-428.
- MUMPTON, F.A. & ROY, R. (1961): Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **21**, 217-238.
- MURAKAMI, T., CHAKOUMAKOS, B.C., EWING, R.C., LUMPKIN, G.R. & WEBER, W.J. (1991): Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist*. **76/9-10**, 1510-1532.
- NAGASAWA, H. (1970): Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth and Planet Sci. Lett.*, **9**, 359-364.
- NAKAI, I., AKIMOTO, J., IMAFUKU, M., MIYAWAKI, R., SUGITANI, Y. & KOTO, K. (1987): Characterisation of the amorphous state in metamict silicates and niobates by EXAFS and XANEX analyses. *Physics and Chemistry of Minerals*, **15**, 113-124.
- NASDALA, L., PIDGEON, R.T. & WOLF, D. (1995): Heterogeneous metamictization on a microscale. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, **60**, 1091-1097.
- NICKEL, E. (1973): Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solution. In: H. Füchtbauer, A.P. Lisitzyn, J. Milliman and E. Seibold (Editors), *Contributions to Sedimentology, Part I. Stability of heavy Minerals*. E. Schweizerbart, Stuttgart, 1-68.

- NUR, N.A. & WALDER, J. (1990): Time-dependent hydraulics in the earth's crust. In: The role of fluids in crustal processes. Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Academy of Science Foundation, 113-127.
- NURMI, P.A., KURRONEN, I.T. & LAHERMO, P.W. (1988): Geochemistry and origin of saline groundwater's in the Fennoscandian Shield. *Applied Geochemistry*, **3**, 185-203.
- OKAMOTO, P.R. & MESHII, M. (1988): Solid-state amorphization-particle irradiation. In: WIEDERSIECK & MESHII (Hrsg.): *Science of Advances materials*, 33-98, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- OLIVER, J. (1986): Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology*, **14**, 99-102.
- OLIVER, J. (1992): The spots and stains of plate tectonics. *Earth Sci. Rev.*, **32**, 77-106.
- OOSTUYZEN, E.J. & BURGER, A.J. (1973): The suitability of apatite as an age indicator by the uranium-lead isotope method. *Earth Planet Sci. Lett.* **18**, 29-36.
- ÖZKAN, H. (1976): Effect of nuclear radiation on the elastic module of zircon. *J. Appl. Phys.* **47**, 4772-4779.
- PABST, A. (1952): The metamict state. *Am. Mineral.*, **37**, 137-157.
- PANKHURST, R.J. & PIDGEON, R.T. (1976): Inherited isotope systems and the source region pre-history of early Caledonian granites in the Dalradian Series of Scotland. *Earth and Planet Sci. Letters*, **31**, 55-68.
- PARKS, G.A. (1990): Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction. In: HOCELLA, M.F. & WHITE, F. (Hrsg.): *Mineral-Water Interface Geochemistry. Rev. in Mineralogy*, **23**, 133-169.
- PARNELL, J. (1994): Geofluids; introduction. In: PARNELL, J. (Hrsg): *Geofluids; origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*, **78**, 7-9.
- PARNELL, J. (Hrsg.) (1994): *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins. Geol. Soc. Spec. Publ.*, **78**, 372 S.
- PAVLOVIC, S. & KRSTANOVIC, I. (1965): Sur les possibilités de détermination d'âges absolu d'après les mesures cristallographique du zircon. *Colloque International Géochronologie Absolue. Nancy, Science de la Terre*, **10**, 285-290.
- PEACOCK, S.M. (1990): Fluid processes in subduction zones. *Science*, **248**, 329-337.
- PELLAS, P. (1965): Etude sur la recristallisation thermique des zircons metamictes. *Memoires du Muséum National d'Historié Naturelle, Serie C, Science de la Terre*, **12**, 227-253.
- PERSON, M. & BAUMGARTNER, L. (1995): New evidence for long-distance fluid migration within the Earth's crust. *Reviews of Geophys., Suppl.*, 1083-1091.
- PERSON, M. & GARVEN, G. (1992): Hydrologic constraints on petroleum generation within continental rift basins: Theory and application to the Rhine Graben. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **76**, 468-488.
- PERSON, M. & GARVEN, G. (1994): A sensitivity study of the driving forces on fluid flow during continental rift basin evolution. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **106**, 461-475.
- PERSSON, P.O. & WIKSTRÖM, A. (1992): A U-Pb dating of the Askersung granite and its marginal augen gneiss. *GFF*, **115**, 321-329.
- PERSSON, P.O., MALMSTRÖM, L. & HANSEN, B.T. (1987): Isotopic dating of reddish granitoids in southern Värmland, south-western Sweden. *Geol. Rundsch.* **76/2**, 389-406.
- PETERMAN, Z.E., ZARTMAN, R.E. & SIMS, P.K. (1986): A protracted Archean history in the Watersmeet Gneiss Dome, northern Michigan. *U.S. Geological Survey Bulletin*, **1622**, 51-64.
- PEUCAT, J.J., TISSERANT, D., CABY, R. & CLAUER, N. (1985): Resistance of zircons to U-Pb resetting in a prograde metamorphic sequence of Caledonian age in East Greenland. *Canadian J. Earth Sci.* **22**, 330-338.
- PIDGEOON, R.T., O'NEIL, J.R. & SILVER, L.T. (1966): Uranium and lead isotopic stability in a metamict zircon under experimental hydrothermal conditions. *Science* **154**, 1538-1540.
- PIDGEOON, R.T., O'NEIL, J.R. & SILVER, L.T. (1974): Observations on the crystallinity and the U-Pb system of a metamict Ceylon zircon under experimental hydrothermal conditions. *Fortsch. Mineral.* **50**, 118.

- PIDGEON, R.T.; NEMCHIN, A.A. & HITCHEN, G.J. (1998): Internal Structures of zircons from Archaen granites from the Darling Range batholith: implications for zircon stability and interpretation of zircon U-Pb ages. *Contrib. Mineral. Petrol.* **132**, 288-299.
- PIGORI, B. & VANIALE, F. (1966): Studio veniente microsonda elettronica die diversi tipi di zircone accessorio nei graniti di Baveno, M Orfano e Alzo. *Atti Soc. Ital. Sci. Nat. Museo Civico Storia Nat. Milano*, **105**, 207-264.
- PIN, C. & LANCELOT, J. (1982): U-Pb dating of an Early Palaeozoic bimodal magmatism in the French Massif Central and its further metamorphic evolution. *Contrib. Min. Pet.* **79**, 1-12.
- PLESCH, R. (1982): Auswerten und Prüfen in der Röntgenspektrometrie. Giebeler, Darmstadt, 147 S.
- POLDERVAART, A. (1956). Zircon in rocks; 2, Igneous rocks. *American Journal of Science.* **254**; **9**, 521-554.
- PUPIN, J.P.(1980): Zircon and Granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol.* **73**, 207-220.
- PUPIN, J.P., TURCO, G. (1972): Une typologie originale du zircon accessoire. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 348-359.
- QUADT, A. v. (1990): U-Pb zircon and Sm-Nd analyses on metabasites from the KTB pilot bore hole. – KTB-Report, **90-4**, 545, Hannover.
- RAMAKRISHNA, S.S., GOKHALE, K.V.G.K. & SUBBARAO, F.C. (1969): Solid solubility in the system zircon-hafnon. *Mat. Re. Bul.* **4**, 323-328.
- REED, S.J.B. (1996): Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press 1996, Cambridge, New York, Melbourne, 201 S.
- REUTEL, C. (1992): Krustenfluide in Gesteinen und Lagerstätten am Westrand der Böhmisches Masse. *Göttinger Arb. Geol. Paläont.* **53**, 76 S.
- REYNOLDS, S.J. & LISTER, G.S. (1987): Structural aspects of fluid-rock interactions in detachment zones. *Geology*, **15**, 362-366.
- RO, H. E., LARSSON, F.R., KNICK, J.J. & HUSEBY, E.S. (1990): The Oslo rift – its evolution on the basis of geological and geophysical observations. *Tectonophysics* **178**, 57-69.
- ROBINSON, K., GIBBS, G.V. & RIBBE, P.H. (1971): The structure of zircon; a comparison with garnet. *American Mineralogist*, **56**; **5-6**, 782-790.
- ROMANS, P.A., BROWN, L.L. & WHITE, J.C. (1975): An electron microprobe study of yttrium, rare earth and phosphorus distribution in zoned and ordinary zircon. *Am. Mineral.* **60**, 475-480.
- ROMER, L.R. & WRIGHT, J.E. (1993): Lead mobilisation during tectonic reactivation of the western Baltic Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2555-2570.
- RÜDRICH, J. (1998): Proterozoische Metamorphite und Magmatite der Transskandinavischen Magmatischen Zone auf der Insel Eknö. *Dipl. Kartierung [unveröff.] IGDL Göttingen*, 55 S.
- RUMBLE, D. III. (1994): Water circulation in Metamorphism. *J. Geophys. Res.*, **99**, 150499-150502.
- SAHEMA, T. (1981): Growth structure in Ceylon zircon. *Bulletin de Minéralogie*, **104**, 89-94.
- SALJE, E.K.H., CHROSCHE, J. & EWING, R.C. (1999): Is „metamictization“ of zircon a phase transition? *American Mineralogist*, **84**, 1107-1116.
- SCHARBERT, S. & VASELA, M. (1990): Rb-Sr-systematics of intrusive rocks from the Moldanubicum around Jihlava. – In Minarikova, D. & Lobitzer, H. (Hrsg.): Thirty years of geological cooperation between Austria and Czechoslovakia. – *Fed. Geol. Surv. Prague*, 262-272.
- SCHÄRER, U. & ALLEGRE, C.J. (1982): Uranium-lead system in fragments of single zircon grain. *Nature*, **295**, 585-587.
- SCHÄRER, U. (1980): U-Pb and Rb-Sr Dating of polymetamorphic nappe terrain: The Caledonian Jotun Nappe, Southern Norway. *Earth Planet Sci. Lett.* **49**, 205-218.
- SCHMALZRIED, H. (1984): *Solid State Reactions*, 2nd ed. Springer-Verlag, New York.
- SCHMIDT-MUMM, A. (1989): Die Entwicklung der Fluid-Systeme während der oberproterozoischen Damara-Orogenese am Südrand des Damara-Orogens, Namibia. *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, **41**, 93 S.
- SCREATON, E.J., WUTHRICH, D.R. & DREISS, S. (1990): Permeability, fluid pressures and flow rates in the Barbados ridge complex. *J. Geophys. Res.*, **95**, 8997-9007.

- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, **25**, 925-946.
- SIBSON, R. H. (1994): Crustal stress, faulting and fluid flow. In: PARNELL, J. (Hrsg.): *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins*. Geol. Soc. Sp. Pub. **78**, 69-84.
- SILVER, L.T. & CHODOS, A.A. (1966): Petrological and geochemical implications of composition variations in igneous zircons. *Trans. Amer. Geophys. Union* **47/3**, 495-496.
- SILVER, L.T. & DEUTSCH, S. (1963): Uranium and lead isotopic variations in zircons: a case study. *J. Geol.* **71**, 721-758.
- SIMON, K. & Hoefs, J. (1991): O, H, C-Isotope in Gesteinen und Mineralen der KTB-VB. KTB-Report, **91-1**, 359-378.
- SIMON, K. (1999): Concentration gradients in single minerals caused by open system meteoric water infiltration: A laser ablation ICPMS study. *Journal of conference abstracts, EUG 10*, **4**, 591
- SIMON, K.; WIECHERT, U.; HOEFS, J. & GROTE, B. (1997): Microanalysis of minerals by laser ablation ICPMS and SIRMS. *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 458-461.
- SINHA, A.K. & GLOVER, L. (1978): U-Pb systematics of zircons during dynamic metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **66**, 305-310.
- SINHA, A.K., GLOVER, L., HIGGINS, M.W., HART, S.R., DAVIS, G.L. & KIRK, W.S. (1971): U/Pb-dating of volcanism in the Central Piedmont (Carolina Slate Belt). *Carnegie Inst. Wash. Yearbook.* **69**, 408-412.
- SINHA, A.K., WAYNE, D.W. & HEWITT, D.A. (1992): The hydrothermal stability of zircons: Preliminary experimental and isotopic studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3551-3560.
- SKIÖLD, T. (1988): Implications of new U-Pb zircon chronology to early Proterozoic crustal accretion in northern Sweden. *Precambrian Res.* **38**, 147-164.
- SÖDERLUND, U. (1996): Conventional U-Pb dating versus single-grain Pb evaporation dating of complex zircons from a pegmatite in high grade gneisses of south-western Sweden. *Lithos* **38**, 93-105.
- SOMMERAUER, (1976): Die chemisch-physikalische Stabilität natürlicher Zirkone und ihr U-(Th)-Pb-System. PhD diss 5755, Swiss. Fed. Inst. Tech., Zürich
- SOMMERAUER, J. (1974): Trace element distribution patterns and the mineralogical stability of zircon – an application for combined microprobe techniques. *Proc. Vol. 4, Electron Microscopy Soc. of Southern Africa.*
- SPEER, J.A. (1980): Zircon, in *Orthosilicates – Reviews in Mineralogy Vol. 5* (2nd edition), edited by P.H. Ribbe, 67-122, Mineral. Soc. Am., Washington, D.C.
- STACY, J.S. & KRAMERS, J.D. (1975): Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage-model. *Earth and Plan. Sci. Let.* , **26**, 207-221.
- STEIGER, R.H., JÄGER, E. (1977): Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology.- *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**: 359-362.
- STEMPROK, M. & SELTMANN, R. (1994): The metallogeny of the Erzgebirge (Krušné Hory). - In: Seltmann, R., Kämpfer, H. & Möller, P. (Hrsg.): *Metallogeny of Collisional Orogens*, Czech Geol. Surv., Prague 1994, 61-69.
- 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 and Planet Science letters*, **1**, 369-371.
- STETTENER, G. (1981): Geologische Karte 1:200000, Bl. CC 6334 Bayreuth. – (Emmert, U., Horstig, G.V. & Stettner, G. / Bayer. Geol. Landesamt) – BGR Hannover.
- STUMM, W. (1990): *Aquatic chemical kinetics*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (Wiley & Sons), 400 S.
- STURT, B.A. & ROBERTSON, D. (1991): Tectonostratigraphic relationships and obduction histories of Scandinavian ophiolite terranes. In: PETERS, T.J. (Hrsg.): *Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere*, 745-769.
- SUGIYAMA, K. & WASEDA, Y. (1989): Structural study of the metamict states by X-ray diffraction: In the case of naegite. *Mineralogical Journal*, **14**, 303-309.
- SVERJENSKI, D.A. & GARVEN, G. (1992): Tracing great fluid migrations. *Nature*, **356**, 481-482.

- TEUFEL, S. (1988): Vergleichende U/Pb- und Rb/Sr-Altersbestimmungen an Gesteinen des Übergangsbereiches Saxothuringikum/Moldanubikum, NE-Bayern. *Göttinger Arb. Geol. Pal.*, **25**, 87 S.
- THOMAS, R. & LEEDER, O. (1986): Zur physikochemischen Evolution mineralbildender Lösungen anhand thermobarometrischer Untersuchungen. *Z. geol. Wiss.*, **14**, 51-60.
- THOMPSON, A.B. & CONNOLLY, J.A.D. (1992): Migration of metamorphic fluid: some aspects of mass and heat transfer. *Earth Sci. Rev.*, **32**, 107-121.
- TILTON, G. R. (1960): Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. *J. Geophys. Res.* **65**, 2233-2245
- TISCHENDORF, G. (1989): Silicic Magmatism and Metallogenesis of the Erzgebirge. Veröff. Zentralinst. f. Phys. d. Erde, Potsdam, **107**, 316 S.
- TOLE, M.P. (1982): Factors controlling the kinetics of silicate-water interactions. PhD. Thesis, The Pennsylvania State University, 220 S.
- TOLE, M.P. (1985): The kinetics of dissolution of zircon (ZrSiO₄). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 453-458.
- TUCKER, R.C., RÅHEIM, A., KROGH, T.E. & CORFU, F. (1987): Uranium-lead zircon and titanite ages from the northern portion of the Western Gneiss region, south-central Norway. *Earth and Planet Sci. Letters*, **81**, 203-211.
- TULLBORG, E.-L., LARSON, S. Å & STBERG, J.-P. (1996): Subsidence and uplift of the present land surface in the south-eastern part of the Fennoscandian Shield. *GFF* **118**, 126-128.
- TULLBORG, E.-L., LARSON, S. Å, BJÖRKLUND, L., SAMUELSSON, L. & STIGH, J. (1995): Thermal evidence of Caledonian foreland, molasse sedimentation in Fennoskandia. Stockholm, Swedish Nuclear and Waste Management Co., SKB, Technical Report **95-18**, 38 S.
- URBAN, M. & SYNEK, J. (1995): Moldanubian Zone – Structure. – In: Dallmeyer et al. (Hrsg.): Pre-Permian Geology of Central and Eastern Europe. 429-443, Heidelberg.
- VAASJOKI, M. (1988): Zircon U-Pb versus Rb-Sr whole-rock age data from eastern Finland: A critical comment on the papers of Barbey and Martin. *Precambrian Res.*, **39**, 217-219.
- VAN BREEMEN, O., AFTALION, M., BOWES, D.R.; DUDEK, A., MISAR, Z. POVONDRA, P. & VRANA, S. (1982): Geochronological studies of the Bohemian Massif, Czechoslovakia, and their significance in the evolution of central Europe.- *Transact. Roy. Soc. Edinburgh, Earth Sci.* **73**, 89-108.
- VAN BREEMEN, O., HENDERSON, J.B., LOVERIDGE, W.D. & THOMPSON, P.H. (1987): U-Pb zircon and monazite geochronology and zircon morphology of granulites and granites from the Thelon Tectonic Zone, Healey Lake and Artillery Lake map areas, NWT. *Current Research, Part A, Geological Survey of Canada, Paper 87-1A*, 783-801.
- VANCE, E.R. (1975): Alpha recoil damage in zircon. *Radiation effects*, **17**, 191-199.
- VANECEK, M., PATOCKA, F., POŠMOURNY, K. & RALJLICH, P. (1985): The use of isotopic composition of ore lead in metallogenic analysis of the Bohemian Massif. *Rozpr. Cs. Akad. Ved, R. Mat. Prir. Ved* **95**, **5**, 1-114.
- VAVRA, G. (1990): On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **106**, 90-99.
- VAVRA, G. (1994): Systematics of internal zircon morphology in major Variscan granitoid types. *Contrib. Mineral. Petro.* **117**, 331-344.
- VAVRIN, I. (1997): Epigenetic hydrothermal mineralization. In: VRANA, S. & STEDRA, V. (Hrsg.): Geological Model of Western Bohemia related to the KTB borehole in Germany. Czech Geological Survey, Prague 240 S.
- VIDAL, PH., DUPUY, C., MAURY, R. & RICHARD, M. (1989): Mantle metasomatism above subduction zones: Trace element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology*, **17**, 1115-1118.
- VOVK, I.F. (1987): Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform. *Geol. Assoc. Can. Sec. Paper*, **33**, 197-210.
- WAKUS, F. (1997): U-Pb Altersdatierungen an Graniten des Erzgebirges und deren geochemische Einordnung. Dipl. Arbeit [unveröff.], IGDG Göttingen, 63 S.

- WALTHER, J.V. & WOOD, B.J. (1986): Mineral-fluid reaction rates. *Advances in Phys. Geochemistry*, **5**, 89-108.
- WALTHER, J.V. (1990): Fluid dynamics during progressive metamorphism. In: *The role of fluids in crustal processes*. Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Academy of Science Foundation, 64-71.
- WANG, S.X., WANG, L.M., EWING, R.C. & DOREMUS, R.H. (1998a): Ion beam-induced amorphization in MgO-Al₂O₃-SiO₂: I – Experimental and theoretical basis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **238**, 198-213.
- WANG, S.X., WANG, L.M., EWING, R.C. & DOREMUS, R.H. (1998b): Ion beam-induced amorphization in MgO-Al₂O₃-SiO₂: II – Empirical model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **238**, 214-224.
- WASILEVSKI, P.J., SENFTLE, F.E. & VAZ, (1973): A study of the natural a-recoil damage in zircon by infrared spectra. *Radiation Effects*, **24**, 1-6.
- WASSERBURG, G.J. (1963): Diffusion processes in lead-uranium systems. *J. Geophys. Res.* **68**, 4823-4846.
- WATSON, E.B. (1980): Some experimentally determined zircon/liquid partition coefficients for rare earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 895-897.
- WATSON, E.B., CHERNIAK, D.J., HANCHAR, J.M., HARRISON, T.M. & WARK, D.A. (1997): The incorporation of Pb into Zircon. *Chem. Geol.* **141**, 19-31.
- WAYNE, D.M. & SINHA, A.K. (1988): Physical and chemical response of zircons to deformation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **98**, 109-121
- WAYNE, D.M., SINHA, A.K. & HEWITT, D.A. (1992): Differential response of zircon U-Pb systematics to metamorphism across a lithologic boundary: An example from Hope Valley Shear Zone, south-eastern Massachusetts, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 408-420.
- WEBER, K. & VOLLBRECHT, A. (1989): The crustal structure at the KTB drill site, Oberpfalz. In: EMMERMANN, R. & WOHLBERGER, J. (Hrsg.): *The German Continental Deep Drilling Program (KTB)*. 5-36, Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- WEBER, K. (1990): Observations on the ductile deformation path of the paragneisses of the KTB Pilot hole. KTB-Report, **90-8**, J1-J19, Hannover.
- WEBER, K. (1992): Die tektonische Position der KTB-Lokation. KTB-Report, **92-4**, 103-132.
- WEBER, W.J., EWING, R.C. & WANG, L.M. (1994): The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon. *Journal of Materials Research*, **9**, 688-690.
- WENDT, I., KREUZER, H., MÜLLER, P. & SCHMID, H. (1986): Gesamtgesteins- und Mineraldatierungen des Falkenberger Granits. – *Geol. Jb.*, **E34**, 5-66
- WENNER, D.B. (1989): Post-crystallisation low temperature hydrothermal alteration in Proterozoic basement of Midcontinent of North America. In: MILES, D.L. (Hrsg.): *Proceedings, 6th International Symposium on Water-Rock Interaction: Malvern*, 3-8 August, Rotterdam, A.A. Balkema, 755-759.
- WETHERILL, G.S. (1956): Diffusion uranium-lead ages. I. *Trans. Am. Geophys. Union*, **37**, 320-326.
- WETHERILL, G.S. (1963): Discordant uranium-lead ages Pt. 2, Discordant ages resulting from diffusion of lead and uranium. *J. Geophys. Res.* **68**, 2957-2965.
- WICKHAM, S.M., PETERS, M.T., FRICKE, H.C. & O'NEIL, J.R. (1993): Identification of magmatic and meteoric fluid sources and upward- and downward-moving infiltration fronts in a metamorphic core complex. *Geology*, **21**, 81-84.
- WIEGAND, B. (1997): Isotopengeologische und geochemische Untersuchungen zur prävariszischen magmatischen und sedimentären Entwicklung im saxothuringisch-moldanubischen Übergangsbereich (Grenzgebiet BRD/CR). *Geotektonische Forschungen* **88**, 1-177, Schweizerbart.
- WILLIAMS, I.S. (1992): Some observations on the use of zircons U-Pb geochronology on the study of granitic rocks. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, **83**, 447-458.
- WILLIAMS, I.S., COMPSTON, W., BLACK, L.P., IRELAND, T.R. & FOSTER, J.J. (1984): Unsupported radiogenic Pb in zircons: a cause of anomalously high Pb-Pb, U-Pb and Th-Pb ages. *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**, 322-327.
- WOLF, D., OKAMOTO, P.R., YIP, S., LUTSKO, J.F. & KLUGE, M. (1990): Thermodynamic parallels between solid-state amorphization and melting. *Journal of Materials Research*, **5**, 286-301.

- WOODHEAD, J.A., ROSSMAN, G.R. & SILVER, L.T. (1991): The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics. *Am. Mineralogist*, **76**, 74-82.
- WYART, J. & SEBATER, G. (1958): Mobilité des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **81**, 223-226.
- YADA, K., TANJI, T. & SUNAGAWA, I. (1981): Application of lattice imagery to radiation damage investigation in natural zircon. *Physics and Chemistry of Minerals*, **7**, 47-52.
- YADA, K., TANJI, T. & SUNAGAWA, I. (1987): Radiation induced lattice defects in natural zircon (ZrSiO₄) observed at atomic resolution. *Physics and Chemistry of Minerals*, **14**, 197-204.
- YORK, D. (1969): Least-squares fitting of a straight line with correlated errors.- *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**: 320-324.
- ZÂK, K., DOBES, P. & SZTACHO, P. (1991): Variscan and late-variscan vein mineralization types of the czech part of the Bohemian Massif: A genetic model. 25 Years SGA Anniversary Meeting „ Source, Transport and Deposition of Metals“, Nancy, France. Extended Abstract, 235-238, Balkema Rotterdam.
- ZÂK, K., DOBEŠ, P. & SZTACHO, P. (1996): Vein-type hydrothermal deposits of the Bohemian Massif: Evolution of hydrothermal fluid sources and relation to extension events in the crust. *Global Tectonics and Metallogeny*, **5**, 3-4, 175-178.
- ZHANG, L. & SCHAERER, U. (1996): Inherited Pb components in magmatic titanite and their consequence for the interpretation of U-Pb ages. *Earth and Planetary Science Letters*. **138**; 1-4, Pages 57-65.
- ZOUBECK, V. (1988): Moldanubian Region: Stratigraphic subdivision, main lithostratigraphic units. – In: ZOUBEK, V. (Hrsg.): *Precambrian in younger fold belts*: 191-218; Wiley & Sons, Chichester.

ANHANG I
Elementgehalte (EMS)

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Gunnarstan Granit [Angaben in Gew.-%]

Z _K -Phase											
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	Total	Comment
65,90	32,32	0,02	0,04	0,14	0,00	0,33	0,22	0,03	0,91	99,90	sws org1
65,27	31,83	0,04	0,10	0,02	0,00	0,31	0,14	0,06	0,98	98,75	sws org2
66,90	32,39	0,01	0,00	0,03	0,00	0,10	0,21	0,06	1,22	100,91	sws org2,2
65,84	32,30	0,01	0,01	0,04	0,00	0,35	0,17	0,03	0,88	99,63	sws org2,3
66,24	32,45	0,01	0,01	0,04	0,00	0,13	0,00	0,07	1,23	100,18	sws org2,4
65,53	32,20	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	1,56	99,35	sws4ht2m
65,76	32,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	1,51	99,95	Line 1 sws4a4x
65,79	32,66	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,19	0,03	1,03	99,72	Line 6 sws4a4x
65,45	32,66	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,24	0,03	1,00	99,41	Line 7 sws4a4x
65,69	32,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,01	1,00	99,43	Line 8 sws4a4x
65,72	32,51	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,24	0,03	0,96	99,47	Line 9 sws4a4x
65,60	32,65	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,11	0,00	0,91	99,28	Line 10 sws4a4x
66,84	32,53	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12	0,02	0,89	100,42	Line 11 sws4a4x
65,87	32,81	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,10	0,03	0,86	99,72	Line 12 sws4a4x
66,62	32,76	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,03	1,01	100,46	Line 13 sws4a4x
64,87	32,17	0,15	0,23	0,00	0,00	0,04	0,06	0,00	1,08	98,59	Line 14 sws4a4x
66,47	32,82	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,08	0,01	1,09	100,50	Line 15 sws4a4x
66,17	32,51	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,08	0,05	1,60	100,46	Line 1 sws42x
66,06	32,46	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,20	0,10	1,21	100,08	Line 6 sws42x
65,87	32,53	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,17	0,08	1,22	99,93	Line 7 sws42x
65,96	32,51	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,21	0,08	1,18	99,99	Line 8 sws42x
66,33	32,74	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,07	0,03	1,49	100,73	Line 14 sws42x
65,57	32,67	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	1,46	99,76	Line 15 sws42x
64,30	30,97	0,13	0,05	0,04	0,00	0,02	0,35	0,07	1,20	97,13	Line 3 sws41x
64,25	31,26	0,01	0,01	0,05	0,00	0,00	0,23	0,08	1,15	97,04	Line 4 sws41x
56,46	28,35	0,07	0,03	0,04	0,00	0,01	0,25	0,03	0,96	86,19	Line 5 sws41x
66,23	32,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	1,08	99,91	Line 6 sws41x
66,78	32,42	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,24	0,01	0,90	100,37	Line 7 sws41x
56,22	27,00	0,23	0,11	0,00	0,01	0,03	0,42	0,05	0,78	84,84	Line 8 sws41x
64,96	30,77	0,10	0,03	0,00	0,00	0,02	0,19	0,04	0,92	97,01	Line 9 sws41x
66,21	32,58	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,03	0,89	99,77	Line 10 sws41x
66,42	32,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	1,04	100,13	Line 11 sws41x
64,74	32,79	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02	1,03	98,64	Line 12 sws41x
65,46	32,47	0,00	0,00	0,09	0,02	0,00	0,63	0,02	0,81	99,49	Line 13 sws41x
65,93	32,71	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,90	99,66	Line 14 sws41x
66,11	32,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,94	99,83	Line 15 sws41x
65,70	32,30	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,05	0,02	1,52	99,63	Line 1 sws4org1
65,89	32,31	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,15	0,07	1,18	99,63	Line 4 sws4org1
66,04	32,40	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,18	0,05	1,09	99,78	Line 5 sws4org1
65,79	32,52	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,13	0,04	1,10	99,61	Line 6 sws4org1
66,22	32,40	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,16	0,05	1,08	99,92	Line 7 sws4org1
66,31	32,31	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,16	0,03	1,05	99,90	Line 8 sws4org1
65,94	32,39	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,13	0,04	1,07	99,62	Line 9 sws4org1
66,33	32,48	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,14	0,04	1,10	100,12	Line 10 sws4org1
60,39	28,29	0,37	0,20	0,03	0,00	0,35	0,55	0,10	1,05	91,33	Line 11 sws4org1
65,85	32,28	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,13	0,07	1,13	99,51	Line 12 sws4org1
65,67	32,46	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,14	0,08	1,19	99,59	Line 13 sws4org1
65,30	31,10	0,07	0,03	0,02	0,00	0,08	0,28	0,09	1,13	98,10	Line 14 sws4org1
59,43	29,69	0,32	0,19	0,03	0,00	0,34	0,53	0,06	1,09	91,67	Line 15 sws4org1
65,99	32,28	0,00	0,01	0,05	0,00	0,00	0,34	0,10	1,28	100,05	Line 5 sws4org1
65,97	32,31	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,21	0,02	1,09	99,64	Line 6 sws4org1
65,84	32,30	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,12	0,04	1,17	99,50	Line 7 sws4org1
65,47	32,41	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,11	0,04	1,18	99,26	Line 8 sws4org1
65,71	32,49	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,16	0,08	1,21	99,69	Line 9 sws4org1
Z _K -Phase											
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	Total	Comment
64,99	31,65	0,07	0,08	0,02	0,00	0,08	0,26	0,03	1,16	98,33	Line 12 sws4org1
65,69	31,89	0,04	0,04	0,03	0,00	0,03	0,15	0,06	1,23	99,16	Line 13 sws4org1
65,43	32,80	0,02	0,03	0,02	0,00	0,01	0,12	0,05	1,23	99,70	Line 14 sws4org1
64,26	31,50	0,04	0,04	0,02	0,00	0,04	0,18	0,04	1,13	97,25	Line 15 sws4org1
64,73	31,81	0,03	0,58	0,05	0,00	0,16	0,37	0,00	1,12	98,84	Line 6 swsorg3
65,97	32,24	0,00	0,02	0,06	0,04	0,00	0,27	0,12	1,07	99,78	Line 7 swsorg3
66,55	32,50	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,06	0,02	1,38	100,53	Line 8 swsorg3
65,83	32,39	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,17	0,02	1,20	99,62	Line 9 swsorg3
66,05	32,44	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12	0,03	1,13	99,78	Line 10 swsorg3
64,77	31,73	0,04	0,45	0,04	0,00	0,06	0,18	0,00	0,94	98,19	Line 11 swsorg3
65,53	32,16	0,01	0,01	0,06	0,02	0,00	0,36	0,08	0,91	99,13	Line 12 swsorg3
65,77	32,40	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,10	0,03	1,04	99,38	Line 14 swsorg3
66,21	32,44	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	1,23	99,95	Line 15 swsorg3
64,82	31,56	0,06	0,14	0,02	0,00	0,00	0,05	0,09	1,62	98,35	Line 1 sws41xrot
65,56	32,45	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,15	0,07	1,28	99,56	Line 1 sws4klar
65,29	32,09	0,03	0,42	0,01	0,02	0,01	0,22	0,08	1,02	99,19	Line 5 sws4klar
65,76	32,65	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	1,44	100,03	Line 6 sws4klar

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Gunnarstan Granit [Angaben in Gew.-%]

Zm-Phasen											
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	Total	Comment
65,22	32,25	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,17	1,80	99,48	sws org2
65,17	32,16	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,01	0,28	1,55	99,25	sws org3
65,22	31,99	0,00	0,01	0,07	0,00	0,29	0,04	0,23	1,45	99,30	sws4ht2
64,72	32,28	0,04	0,02	0,06	0,00	0,24	0,00	0,14	1,33	98,83	sws4ht4
65,05	32,08	0,03	0,02	0,08	0,00	0,30	0,00	0,21	1,34	99,10	sws4ht5
62,00	31,26	0,32	0,13	0,51	0,00	0,78	0,21	1,07	1,43	97,71	sws4ht2c
64,87	32,16	0,02	0,02	0,10	0,00	0,36	0,07	0,36	1,56	99,52	sws4ht2d
64,94	31,81	0,02	0,02	0,10	0,00	0,38	0,06	0,38	1,52	99,23	sws4ht2g
66,17	31,63	0,01	0,01	0,06	0,00	0,28	0,05	0,22	1,35	99,77	sws3at1
62,18	29,70	0,73	0,15	0,09	0,00	0,44	0,04	0,26	1,28	94,87	sws3at4
64,93	32,48	0,02	0,03	0,10	0,01	0,00	0,52	0,25	1,38	99,72	Line 2 sws4a4x
64,80	32,36	0,00	0,03	0,11	0,01	0,00	0,57	0,23	1,26	99,36	Line 3 sws4a4x
67,99	25,99	0,60	0,10	0,13	0,04	0,21	0,44	0,26	1,28	97,04	Line 3 sws42x
61,40	31,97	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,14	0,25	4,64	98,48	Line 1 sws4org
59,03	31,74	0,14	0,05	0,00	0,04	0,00	0,08	0,25	6,87	98,20	Line 11 sws4org
64,72	32,28	0,04	0,02	0,06	0,00	0,24	0,00	0,14	1,33	98,83	sws4ht4
65,05	32,08	0,03	0,02	0,08	0,00	0,30	0,00	0,21	1,34	99,10	sws4ht5
65,63	32,25	0,01	0,01	0,02	0,00	0,15	0,01	0,30	1,40	99,59	sws4ht2e
65,80	32,25	0,01	0,00	0,04	0,00	0,18	0,00	0,30	1,41	99,79	sws4ht2h
66,17	31,63	0,01	0,01	0,06	0,00	0,28	0,05	0,22	1,35	99,77	sws3at1
62,18	29,70	0,73	0,15	0,09	0,00	0,44	0,04	0,26	1,28	94,87	sws3at4
64,93	32,48	0,02	0,03	0,10	0,01	0,00	0,52	0,25	1,38	99,72	Line 2 sws4a4x
64,80	32,36	0,00	0,03	0,11	0,01	0,00	0,57	0,23	1,26	99,36	Line 3 sws4a4x
65,71	32,40	0,01	0,01	0,05	0,00	0,00	0,33	1,10	1,25	99,86	Line 4 sws4a4x
64,64	32,14	0,01	0,01	0,05	0,02	0,00	0,44	0,36	1,14	98,61	Line 5 sws4a4x
64,30	31,18	0,21	0,09	0,05	0,00	0,16	0,37	0,33	1,13	97,62	Line 2 sws42x
65,44	31,95	0,08	0,03	0,07	0,01	0,02	0,36	0,35	1,21	99,32	Line 4 sws42x
65,73	32,35	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,26	0,31	1,19	99,69	Line 5 sws42x
60,48	29,84	0,18	0,05	0,12	0,00	0,07	0,46	0,31	1,10	92,40	Line 12 sws42x
65,60	32,07	0,05	0,02	0,06	0,00	0,00	0,26	0,12	1,19	99,37	Line 13 sws42x
63,96	32,43	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,04	1,13	2,23	98,83	Line 2 sws4org
64,09	31,92	0,09	0,09	0,04	0,00	0,04	0,14	0,32	2,40	98,93	Line 4 sws4org
61,79	31,52	0,18	0,08	0,00	0,00	0,03	0,12	0,16	3,67	97,55	Line 10 sws4org
60,91	32,01	0,04	0,06	0,08	0,00	0,00	0,11	0,16	5,55	98,92	Line 14 sws4org
65,21	32,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,32	0,16	1,20	98,97	Line 2 sws4org1
65,21	32,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,32	0,16	1,20	98,97	Line 2 sws4org1
55,50	23,18	0,49	0,30	0,03	0,00	0,57	0,72	0,13	0,93	81,86	Line 3 sws4org1
65,48	32,48	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,13	1,65	99,81	Line 1 sws4org1
65,12	32,08	0,00	0,01	0,09	0,01	0,00	0,48	0,38	1,34	99,31	Line 4 sws4org1
55,24	25,48	0,81	0,72	0,16	0,01	0,96	1,26	0,38	1,11	85,93	Line 10 sws4org1
65,10	32,62	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00	0,30	0,38	1,20	99,47	Line 11 sws4org1
64,96	32,37	0,02	0,04	0,01	0,00	0,03	0,14	0,31	2,28	99,96	Line 1 swsorg3
65,02	32,12	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,10	0,32	2,22	99,67	Line 2 swsorg3
62,98	31,40	0,27	0,10	0,00	0,02	0,11	0,34	0,19	2,37	97,76	Line 3 swsorg3
65,05	32,26	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,19	2,13	99,68	Line 4 swsorg3
64,15	31,81	0,15	0,17	0,09	0,00	0,05	0,49	0,35	1,18	98,23	Line 5 swsorg3
65,11	32,06	0,01	0,00	0,16	0,01	0,00	0,58	0,33	0,88	98,93	Line 13 swsorg3
64,34	31,84	0,08	0,02	0,00	0,03	0,00	0,04	0,21	1,76	98,31	Line 1 swsrot8
63,82	31,31	0,15	0,02	0,02	0,03	0,00	0,14	0,31	1,79	97,59	Line 3 swsrot8
61,34	31,51	0,49	0,74	0,07	0,12	0,78	0,33	0,60	1,72	97,70	Line 5 swsrot8
64,89	31,99	0,04	0,04	0,05	0,03	0,00	0,23	0,53	1,76	99,55	Line 6 swsrot8
63,72	31,76	0,02	0,05	0,12	0,16	0,00	0,44	0,82	1,75	98,83	Line 7 swsrot8
62,90	30,97	0,30	0,03	0,01	0,07	0,00	0,24	0,52	1,67	96,70	Line 8 swsrot8
62,61	30,28	0,24	0,10	0,07	0,05	0,00	0,24	0,27	1,42	95,28	Line 3 sws41xrot
65,35	32,06	0,00	0,05	0,05	0,03	0,00	0,25	0,39	1,37	99,35	Line 4 sws41xrot
64,97	31,88	0,01	0,05	0,09	0,05	0,00	0,20	0,21	1,31	98,77	Line 5 sws41xrot
65,27	31,90	0,01	0,05	0,09	0,02	0,00	0,19	0,19	1,27	98,99	Line 6 sws41xrot
55,69	26,89	1,13	1,06	0,07	0,02	0,22	0,96	0,37	1,13	87,32	Line 7 sws41xrot
61,49	29,57	0,32	0,26	0,07	0,00	0,14	0,59	0,16	1,25	93,85	Line 8 sws41xrot
65,12	32,26	0,01	0,03	0,04	0,01	0,00	0,18	0,15	1,27	99,06	Line 9 sws41xrot
63,99	30,91	0,15	0,12	0,07	0,01	0,04	0,47	0,17	1,22	97,12	
65,54	32,01	0,01	0,04	0,07	0,01	0,00	0,20	0,35	1,29	99,32	Line 12 sws41xrot
61,91	30,01	0,31	0,25	0,08	0,02	0,12	0,70	1,18	1,27	94,83	Line 13 sws41xrot
65,22	31,84	0,01	0,04	0,09	0,01	0,00	0,23	0,38	1,30	98,93	Line 14 sws41xrot
66,08	32,32	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,23	0,30	1,24	100,07	Line 2 sws4klar
65,52	32,33	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,30	0,12	0,92	99,26	Line 3 sws4klar
64,94	32,57	0,01	0,01	0,07	0,00	0,28	0,01	0,23	1,38	99,53	sws4xHT11-3
64,89	32,83	0,08	0,05	0,03	0,02	0,27	0,02	0,32	1,34	99,66	sws4xHT11-8
65,45	32,51	0,00	0,02	0,06	0,00	0,27	0,02	0,38	1,30	99,84	sws4x61-3
65,84	32,33	0,01	0,04	0,08	0,00	0,29	0,00	0,26	1,41	100,31	swsorgr1-3
65,88	32,02	0,10	0,05	0,04	0,02	0,28	0,01	0,32	1,21	99,76	swsorgr1-5
66,32	32,68	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,31	1,48	100,69	swsorgr1-7
62,18	29,70	0,73	0,15	0,09	0,00	0,44	0,04	0,26	1,28	94,87	sws3at4

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Gunnarstan Granit [Angaben in Gew.-%]

ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	Total	Comment
62,43	30,42	0,98	0,03	0,01	0,00	0,11	0,08	0,32	1,76	96,45	sws org1
52,10	30,72	4,49	0,42	0,00	0,23	0,15	0,00	0,28	1,49	89,88	sws org4
58,60	30,20	2,43	0,89	0,02	0,03	0,29	0,00	0,58	2,01	95,06	sws4ht1
58,88	30,22	2,38	0,62	0,02	0,03	0,25	0,01	0,47	1,81	94,70	sws4ht3
54,07	30,55	2,40	0,43	0,14	0,19	0,72	0,00	0,17	1,58	90,75	sws4ht6
42,80	25,81	1,74	0,20	0,68	0,25	3,23	0,02	0,58	0,96	76,26	sws4ht2a
56,71	30,96	2,17	0,74	0,19	0,13	0,70	0,00	0,26	1,43	93,69	sws4ht2i
57,65	30,89	2,32	0,79	0,13	0,12	0,52	0,00	0,44	1,37	94,24	sws4ht2l
57,59	22,59	3,34	0,73	0,12	0,39	0,98	0,00	0,32	2,06	88,10	sws3at5
60,03	29,05	1,40	0,29	0,01	0,00	0,09	0,02	0,26	2,99	94,13	sws3at3
62,18	29,70	0,73	0,15	0,09	0,00	0,44	0,04	0,26	1,28	94,87	sws3at4
52,74	25,98	1,06	0,41	0,70	0,00	0,92	1,10	0,26	0,98	84,14	Line 9 sws42x
56,72	26,55	1,06	0,48	0,50	0,01	1,22	1,46	0,27	0,98	89,25	Line 10 sws42x
56,67	28,40	1,10	0,59	0,21	0,02	1,28	1,51	0,31	1,14	91,23	Line 11 sws42x
46,39	30,98	2,85	3,77	0,16	0,00	2,79	0,15	0,00	4,52	91,61	Line 5 sws4org
58,12	32,20	0,51	0,83	0,06	0,00	0,66	0,19	0,05	5,89	98,51	Line 6 sws4org
57,54	30,03	0,64	0,24	0,00	0,02	0,10	0,08	0,30	5,54	94,49	Line 7 sws4org
56,24	29,70	0,69	0,19	0,00	0,05	0,00	0,13	0,35	5,58	92,92	Line 8 sws4org
56,08	29,39	1,87	0,41	0,01	0,08	0,00	0,15	0,45	4,97	93,40	Line 12 sws4org
58,65	30,39	0,96	0,42	0,00	0,01	0,05	0,10	0,22	3,88	94,68	Line 13 sws4org
58,41	30,27	1,01	0,18	0,01	0,00	0,00	0,11	0,38	4,10	94,48	Line 15 sws4org
55,50	23,18	0,49	0,30	0,03	0,00	0,57	0,72	0,13	0,93	81,86	Line 3 sws4org1
61,60	30,02	1,29	0,27	0,09	0,02	0,00	0,52	0,21	1,32	95,33	Line 3 sws4org1
61,47	30,70	0,79	0,05	0,03	0,02	0,08	0,25	0,48	1,74	95,61	Line 2 swsrot8
61,34	31,51	0,49	0,74	0,07	0,12	0,78	0,33	0,10	1,72	97,70	Line 5 swsrot8
59,36	29,18	3,28	0,05	0,02	0,13	0,02	0,45	0,34	1,50	94,93	Line 11 swsrot8
60,32	29,80	2,80	0,04	0,01	0,08	0,11	0,22	0,27	1,59	95,64	Line 12 swsrot8
58,34	29,30	3,16	0,06	0,06	0,08	0,03	0,35	0,21	1,63	93,82	Line 13 swsrot8
61,28	24,81	1,63	0,73	0,07	0,00	0,60	0,60	0,26	1,40	91,37	Line 2 sws41xrot
55,69	26,89	1,13	1,06	0,07	0,02	0,22	0,96	0,17	1,13	87,32	Line 7 sws41xrot
52,69	24,90	0,70	1,69	0,08	0,00	0,23	1,03	0,06	1,09	82,47	Line 10 sws41xrot
61,01	29,73	0,81	0,41	0,07	0,03	0,04	0,32	0,20	1,26	93,87	Line 15 sws41xrot
61,80	31,21	0,66	0,26	0,08	0,01	0,27	0,52	0,16	0,79	95,76	Line 4 sws4klar
54,95	31,79	2,43	0,82	0,15	0,95	0,43	0,00	0,37	1,41	93,34	sws4xHTI1-2
55,42	31,70	2,49	0,70	0,25	1,20	0,73	0,00	0,21	1,18	94,29	sws4xHTI1-5
56,37	31,42	2,21	0,79	0,18	0,78	0,85	0,03	0,32	1,19	94,16	sws4xHTI1-6
60,19	31,71	1,35	0,42	0,09	0,25	0,43	0,00	0,17	1,28	95,93	sws4xHTI1-7
45,98	24,95	3,31	1,43	0,17	2,72	1,87	0,13	0,35	1,37	85,35	sws4x61-1
59,70	28,96	2,22	0,56	0,06	0,10	0,36	0,00	0,19	1,26	93,47	sws4x61-2
59,48	27,06	3,08	0,72	0,43	0,39	0,63	0,00	0,28	0,84	93,21	sws4x61-6
58,72	25,89	2,41	1,18	0,07	0,67	0,34	0,00	0,24	1,42	90,99	swsorgr1-2
62,20	29,91	0,80	0,18	0,07	0,01	0,32	0,01	0,23	1,32	95,07	swsorgr1-4
62,82	23,66	1,68	0,69	0,16	0,74	0,44	0,00	0,39	1,28	91,91	swsorgr1-6
56,58	28,85	3,70	0,80	0,18	0,00	0,02	0,69	0,51	1,53	92,87	Line 2 sws4org1
60,75	30,18	0,91	0,03	0,12	0,16	0,00	0,41	0,64	1,74	94,94	Line 4 swsrot8
61,28	24,81	1,63	0,73	0,07	0,00	0,60	0,60	0,26	1,40	91,37	Line 2 sws41xrot
52,69	24,90	0,70	1,69	0,08	0,00	0,23	1,03	0,06	1,09	82,47	Line 10 sws41xrot
61,01	29,73	0,81	0,41	0,07	0,03	0,04	0,32	0,20	1,26	93,87	Line 15 sws41xrot
61,80	31,21	0,66	0,26	0,08	0,01	0,27	0,52	0,16	0,79	95,76	Line 4 sws4klar

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit [Angaben in Gew.-%]

Z _K -Phasen										
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	Total	Comment
61,54	34,81	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,63	97,01	Zirkon_Burma,s01
62,08	34,76	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,60	97,46	Zirkon_Burma,s02
64,33	34,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,59	99,53	Zirkon_Burma,s03
61,61	34,37	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29	97,30	Zirkon_Hansen02
59,65	34,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,34	95,25	Zrk,Hansen03
62,09	34,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	97,95	Zrk,Hansen4
60,67	34,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,22	96,29	Zrk,Hansen5
61,43	34,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,21	97,09	Zrk,Hansen6
61,09	34,35	0,02	0,10	0,00	0,08	0,00	0,00	1,26	96,91	Zrk,Hansen7
61,83	34,37	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	1,24	97,45	Zrk,Hansen8
61,12	34,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,49	96,92	Zirk,Hansen9
61,70	34,08	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	1,14	96,94	Zirk,Hansen10
61,78	34,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,25	97,20	Zirk,Hansen11
61,91	34,32	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,94	97,19	Zirk,Hansen12
61,18	34,41	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	1,20	96,80	Zirk,Hansen13
61,56	34,50	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,95	97,03	Zirk,Hansen14
61,89	34,44	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,65	97,00	Skane,org1
62,61	34,34	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,65	97,63	Skane,org2
62,49	34,42	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,63	97,55	Skane,org3
62,31	33,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,79	97,05	Skane,org4
62,50	34,48	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,74	97,73	Skane,org5
62,28	34,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	97,39	Skane,org6
62,36	34,53	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,72	97,63	Skane,org7
61,77	34,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	97,06	Skane4x1
62,03	34,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,68	97,38	Skane4x2
61,59	34,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	97,12	Skane4x3
61,47	34,85	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	97,09	Skane4x4
63,05	33,92	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,64	97,63	Skane,4x5
61,81	34,43	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	96,88	Skane,4x6
61,94	34,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,66	96,90	Skane,4x7
61,76	34,49	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,66	96,93	Skane,4x8
62,17	34,64	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,60	97,43	Skane,4x9
62,33	34,34	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,64	97,33	Skane,org8
62,23	33,70	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,62	96,59	Skane,org9
62,15	33,81	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,65	96,62	Skane,org10
61,51	34,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,86	96,46	Skane,org11
62,02	34,10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	96,78	Skane,org12

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Västervik Gebiet [Angaben in Gew.-%]

Z _K -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
66,76	32,13	0,01	0,00	0,01	0,00	0,16	0,00	0,02	1,02	0,00	0,00	100,10	skek5-1/1
66,30	32,22	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10	0,00	0,01	1,14	0,00	0,00	99,80	skek5-1/2
65,87	32,40	0,00	0,01	0,03	0,00	0,05	0,00	0,07	1,55	0,00	0,00	99,99	skek5-1/3
66,78	32,15	0,00	0,01	0,00	0,00	0,11	0,00	0,01	0,89	0,00	0,00	99,95	skek5-2/1
67,03	32,21	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	1,12	0,00	0,00	100,41	skek5-2/2
66,35	31,94	0,00	0,02	0,02	0,00	0,14	0,00	0,06	1,29	0,00	0,00	99,82	skek5-2/3
66,12	31,95	0,00	0,01	0,02	0,00	0,12	0,00	0,08	1,32	0,00	0,00	99,61	skek5-2/4
66,18	32,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	1,34	0,00	0,00	99,65	skek5-2/5
66,27	32,14	0,00	0,01	0,03	0,00	0,04	0,00	0,07	1,49	0,00	0,00	100,05	skek5-2/6
66,75	32,15	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,00	0,02	1,14	0,00	0,00	100,16	skek5-2/7
66,82	32,17	0,01	0,02	0,00	0,00	0,19	0,00	0,02	1,05	0,00	0,00	100,28	skek3-1/7
66,22	32,06	0,00	0,01	0,01	0,00	0,30	0,00	0,02	0,91	0,00	0,00	99,54	skek3-1/8
66,97	32,33	0,00	0,01	0,01	0,00	0,10	0,00	0,01	0,85	0,00	0,00	100,28	skek3-1/9
66,45	32,29	0,00	0,01	0,01	0,00	0,25	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	99,87	skek3-1/10
66,07	32,44	0,01	0,03	0,01	0,00	0,13	0,00	0,02	1,34	0,00	0,00	100,04	skek3-1/11
66,24	31,91	0,01	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,93	0,00	0,00	99,17	skek3-2/1
65,09	31,78	0,01	1,04	0,01	0,03	0,06	0,00	0,02	1,21	0,00	0,00	99,25	skek3-2/2
66,20	32,23	0,00	0,02	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,94	0,00	0,00	99,46	skek3-2/17
66,10	32,25	0,02	0,03	0,02	0,00	0,15	0,00	0,04	1,41	0,00	0,00	100,02	skek3-2/18
62,94	30,15	0,75	0,08	0,03	0,00	0,25	0,01	0,11	1,71	0,08	0,16	96,28	skek3-2/19
66,68	32,04	0,01	0,01	0,03	0,00	0,16	0,00	0,03	1,04	0,00	0,00	99,99	skek1-2/1
66,80	32,19	0,00	0,01	0,04	0,00	0,16	0,00	0,03	1,05	0,00	0,00	100,28	skek1-2/2
66,25	32,07	0,01	0,00	0,04	0,00	0,14	0,00	0,01	1,04	0,00	0,00	99,56	skek1-2/3
66,33	32,31	0,00	0,00	0,02	0,00	0,11	0,00	0,02	1,02	0,00	0,00	99,81	skek1-2/4
66,50	32,21	0,01	0,00	0,04	0,00	0,16	0,00	0,04	1,02	0,00	0,00	99,98	skek1-2/5
66,56	32,21	0,00	0,02	0,03	0,00	0,17	0,00	0,03	1,02	0,00	0,00	100,04	skek1-2/6
66,54	32,27	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	1,10	0,00	0,00	99,96	skek1-2/7
66,72	32,36	0,01	0,01	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01	1,08	0,00	0,00	100,26	skek1-2/8
66,95	32,15	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,07	0,88	0,00	0,00	100,14	skek6-1-1
66,33	32,27	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	1,02	0,00	0,00	99,69	skek6-1-10
66,45	32,31	0,00	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,02	1,03	0,00	0,00	99,87	skek6-1-11
66,52	32,29	0,00	0,01	0,01	0,00	0,08	0,00	0,03	1,04	0,00	0,00	99,97	skek6-1-12
66,32	32,11	0,03	0,05	0,02	0,00	0,11	0,00	0,03	1,12	0,00	0,01	99,79	Skek6-1-13
66,77	32,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,29	0,02	0,02	1,03	0,00	0,00	100,22	skek6-1/10
66,35	32,17	0,00	0,01	0,01	0,00	0,09	0,00	0,02	1,11	0,00	0,00	99,76	skek6-1/12
Z _M -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
65,70	32,11	0,01	0,02	0,09	0,00	0,34	0,00	0,07	1,00	0,00	0,00	99,33	skek6-1/1
66,28	32,00	0,00	0,02	0,13	0,00	0,32	0,07	0,10	0,99	0,00	0,00	99,90	skek6-1/2
66,66	32,22	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,09	1,35	0,00	0,00	100,38	skek6-1/3
66,12	32,22	0,00	0,01	0,06	0,00	0,33	0,00	0,04	0,89	0,00	0,00	99,67	skek6-1/4
66,41	32,19	0,00	0,01	0,01	0,00	0,04	0,04	0,09	1,28	0,00	0,00	100,08	skek6-1/9
65,18	31,86	0,01	0,02	0,08	0,00	0,62	0,05	0,11	1,22	0,00	0,00	99,16	skek6-1/11
65,82	32,36	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,02	0,09	1,57	0,00	0,00	99,91	skek5-1/4
64,86	31,93	0,01	0,04	0,01	0,00	0,12	0,01	0,18	2,21	0,11	0,01	99,47	skek3-1/2
64,39	31,53	0,07	0,12	0,00	0,00	0,14	0,00	0,18	2,21	0,07	0,08	98,77	skek3-1/3
65,15	31,56	0,17	0,18	0,05	0,00	0,30	0,00	0,08	1,37	0,05	0,01	98,93	skek3-1/6
64,67	31,87	0,01	0,02	0,00	0,00	0,09	0,02	0,18	2,15	0,06	0,08	99,14	skek3-1/13
66,46	31,90	0,01	0,04	0,01	0,00	0,13	0,08	0,26	1,36	0,06	0,00	100,31	skek3-2/6
66,55	32,10	0,01	0,03	0,00	0,00	0,10	0,06	0,19	1,37	0,06	0,00	100,47	skek3-2/7
65,79	31,81	0,01	0,04	0,00	0,00	0,15	0,07	0,25	1,43	0,16	0,00	99,72	skek3-2/11
66,26	31,69	0,10	0,02	0,01	0,00	0,12	0,00	0,10	1,42	0,06	0,00	99,77	skek3-2/13
65,97	31,99	0,00	0,03	0,00	0,00	0,14	0,04	0,22	1,44	0,07	0,00	99,90	skek3-2/15
66,29	32,21	0,01	0,03	0,00	0,00	0,05	0,01	0,10	1,22	0,00	0,00	99,92	skek1-1/1
66,18	32,28	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,07	1,65	0,00	0,00	100,24	skek1-1/2
66,45	32,28	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	1,38	0,00	0,00	100,18	skek1-1/6
66,98	32,29	0,00	0,01	0,03	0,00	0,20	0,00	0,08	0,86	0,00	0,00	100,46	skek6-1-2
Z _M -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
67,19	32,20	0,01	0,01	0,03	0,00	0,17	0,00	0,09	0,90	0,00	0,00	100,59	skek6-1-3
66,55	32,25	0,01	0,02	0,03	0,00	0,17	0,01	0,10	0,89	0,00	0,00	100,02	skek6-1-4
66,68	32,21	0,00	0,01	0,03	0,00	0,15	0,02	0,11	0,85	0,00	0,00	100,06	skek6-1-8
66,32	32,19	0,00	0,01	0,03	0,00	0,19	0,00	0,10	0,88	0,00	0,00	99,72	skek6-1-13
Alterationsbereiche													
ZrO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	PbO	U	HfO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
64,18	30,67	0,05	0,05	0,16	0,01	0,48	0,05	0,09	0,95	0,00	0,24	96,94	skek6-1/5
62,25	29,70	0,74	0,66	0,05	0,19	0,29	0,02	0,12	0,99	0,00	0,20	95,20	skek6-1/6
62,52	28,92	0,69	0,74	0,09	0,00	0,44	0,06	0,16	1,21	0,00	0,25	95,07	skek6-1/7
61,21	28,83	1,31	1,42	0,02	0,00	0,22	0,03	0,19	1,19	0,00	0,19	94,60	skek6-1/8
60,26	28,77	1,51	0,89	0,00	0,07	0,04	0,06	0,14	1,70	0,00	0,17	93,60	skek5-1/5
59,86	28,71	1,77	1,94	0,01	0,00	0,17	0,00	0,26	2,08	0,10	0,24	95,13	skek3-1/1
59,63	28,76	1,79	2,00	0,00	0,00	0,07	0,02	0,20	2,04	0,06	0,17	94,74	skek3-1/4

EMS-Analysedaten der Zirkone aus Graniten des Erzgebirges [Angaben in Gew.-%]

Zr-Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
65,29	32,04	0,05	0,05	0,00	0,00	0,01	0,05	0,79	0,15	0,00	0,00	98	erz1-7
65,12	32,14	0,05	0,04	0,00	0,00	0,01	0,06	0,81	0,13	0,00	0,00	98	erz1-8
4,45	45,49	24,42	0,01	0,08	3,74	0,25	0,00	0,00	0,05	0,14	0,00	79	erz1-9
65,50	32,21	0,04	0,06	0,00	0,00	0,01	0,09	0,99	0,11	0,00	0,00	99	erz2-4
3,79	89,51	0,07	0,00	0,00	0,08	0,03	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	94	erz2-6
65,36	32,11	0,05	0,04	0,00	0,01	0,02	0,09	1,36	0,12	0,00	0,00	99	erz2-7
65,25	32,10	0,22	0,05	0,00	0,19	0,05	0,09	1,26	0,19	0,02	0,00	99	erz2-8
65,98	32,23	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	1,25	0,04	0,00	0,00	100	erz2-9
61,96	33,47	0,08	0,05	0,00	1,23	0,02	0,10	1,03	0,10	0,00	0,00	98	erz2-10
66,22	32,11	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,87	0,08	0,00	0,00	99	erz2-12
66,07	32,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,33	0,00	0,00	0,00	74	Line 1 line_zr_596
66,15	32,29	0,02	0,00	0,22	0,00	0,00	0,06	0,45	0,02	0,00	0,00	96	Line 6 line_zr_596
66,16	31,80	0,01	0,06	0,15	0,00	0,01	0,05	0,34	0,05	0,00	0,00	95	Line 19 line_zr_596
66,96	31,02	0,04	0,26	0,17	0,00	0,03	0,07	0,42	0,02	0,00	0,00	92	Line 5 line_zrb_96
66,84	31,63	0,05	0,44	0,13	0,00	0,01	0,10	0,23	0,08	0,00	0,00	99	Line 17 line_zrb_96
66,82	31,58	0,06	0,41	0,11	0,00	0,01	0,07	0,23	0,07	0,00	0,00	100	Line 18 line_zrb_96
67,71	31,39	0,05	0,31	0,11	0,00	0,00	0,08	0,26	0,11	0,00	0,00	100	Line 21 line_zrb_96
67,21	31,40	0,07	0,33	0,15	0,00	0,00	0,06	0,27	0,06	0,00	0,00	99	Line 22 line_zrb_96
66,79	31,61	0,09	0,32	0,17	0,00	0,01	0,08	0,28	0,07	0,00	0,00	100	Line 23 line_zrb_96
67,40	31,55	0,09	0,17	0,16	0,00	0,00	0,04	0,31	0,04	0,00	0,00	95	Line 24 line_zrb_96
66,94	31,42	0,05	0,35	0,22	0,00	0,02	0,08	0,48	0,08	0,00	0,00	98,691	Line 26 line_zrb_96
Zr _M -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
65,11	32,20	0,04	0,18	0,00	0,00	0,01	0,13	0,84	0,22	0,00	0,00	98,74	erz1-6
63,41	30,76	0,23	0,39	0,01	0,12	0,16	0,34	0,81	0,85	0,35	0,00	97,42	erz2-11
64,59	31,69	0,09	0,29	0,28	0,02	0,08	0,23	0,44	0,13	0,00	0,00	92,73	Line 3 line_zr_596
65,64	32,20	0,01	0,24	0,23	0,00	0,00	0,12	0,40	0,05	0,00	0,00	99,22	Line 5 line_zr_596
65,75	32,06	0,07	0,52	0,11	0,00	0,10	0,16	0,32	0,12	0,00	0,00	95,48	Line 13 line_zr_596
64,55	31,61	0,19	0,13	0,16	0,00	0,05	0,12	0,43	0,06	0,00	0,00	99,61	Line 1 line_zrb_96
66,72	31,29	0,02	0,60	0,19	0,00	0,01	0,14	0,27	0,06	0,00	0,00	85,18	Line 8 line_zrb_96
67,59	31,36	0,03	0,60	0,13	0,00	0,01	0,11	0,27	0,07	0,00	0,00	97,06	Line 11 line_zrb_96
Alterationsbereiche													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
54,56	23,43	0,60	0,39	0,03	0,65	1,45	0,84	1,08	1,07	3,25	0,00	87,34	erz1-1
56,37	25,95	1,92	1,11	0,02	0,55	1,49	0,50	0,87	1,18	2,89	0,00	92,84	erz1-2
58,22	26,89	0,83	1,00	0,05	0,32	1,30	0,53	0,82	1,09	1,98	0,00	93,01	erz1-3
51,62	20,05	1,32	0,81	0,00	1,21	3,15	1,54	0,85	2,24	7,47	0,00	90,26	erz1-4
19,79	38,75	5,07	0,24	0,01	18,39	0,47	0,10	0,23	0,25	0,47	0,00	83,78	erz1-5
52,37	22,54	2,58	0,12	0,00	0,92	2,38	1,32	1,28	1,72	5,54	0,00	90,77	erz2-1
57,45	25,30	1,07	0,07	0,03	0,35	1,17	0,66	1,28	0,90	3,07	0,00	91,34	erz2-2
64,61	31,26	0,15	0,02	0,00	0,04	0,16	0,18	1,26	0,23	0,37	0,00	98,28	erz2-3
56,55	24,24	1,27	0,36	0,00	0,53	1,29	0,73	0,96	1,39	3,55	0,00	90,87	erz2-5
58,31	30,33	0,92	0,52	0,02	0,98	0,39	0,41	0,97	1,25	0,55	0,00	94,64	erz2-13
61,22	27,53	0,86	0,07	0,02	0,32	0,97	0,40	1,19	0,84	1,89	0,00	95,32	erz2-14
56,12	23,13	1,33	0,12	0,02	0,64	1,65	0,91	1,31	1,22	4,75	0,00	91,20	erz2-15
45,34	24,37	0,51	1,11	0,41	0,08	0,73	0,40	0,37	0,67	n.b.	n.b.	97,84	Line 2 line_zr_596
60,52	28,63	0,46	0,83	0,37	0,06	0,42	0,29	0,39	0,76	n.b.	n.b.	98,88	Line 4 line_zr_596
63,18	29,91	0,47	0,72	0,37	0,06	0,32	0,16	0,30	0,50	n.b.	n.b.	90,13	Line 7 line_zr_596
57,32	25,37	0,76	2,68	0,41	0,15	1,13	0,52	0,21	1,58	n.b.	n.b.	83,93	Line 8 line_zr_596
51,10	19,94	0,84	7,47	0,47	0,12	1,47	0,90	0,15	1,48	n.b.	n.b.	96,36	Line 9 line_zr_596
61,88	29,55	1,94	1,54	0,18	0,07	0,28	0,09	0,31	0,53	n.b.	n.b.	86,27	Line 10 line_zr_596
53,50	25,60	0,70	2,93	0,34	0,12	1,18	0,57	0,21	1,11	n.b.	n.b.	95,63	Line 11 line_zr_596
62,06	29,67	0,28	1,51	0,28	0,05	0,48	0,31	0,26	0,72	n.b.	n.b.	99,20	Line 12 line_zr_596
60,97	29,60	0,29	2,43	0,26	0,05	0,47	0,45	0,31	0,65	n.b.	n.b.	85,53	Line 14 line_zr_596
52,51	21,75	0,77	5,97	0,45	0,14	1,39	0,76	0,22	1,58	n.b.	n.b.	60,68	Line 15 line_zr_596
40,15	21,64	0,95	1,86	0,38	0,16	0,61	0,11	0,23	0,61	n.b.	n.b.	90,69	Line 17 line_zr_596
58,42	29,40	0,19	1,22	0,22	0,03	0,25	0,23	0,32	0,42	n.b.	n.b.	98,63	Line 18 line_zr_596
62,15	29,58	0,11	1,25	0,19	0,01	0,22	0,46	0,38	0,51	n.b.	n.b.	95,40	Line 20 line_zr_596
63,32	28,65	0,31	1,16	0,26	0,03	0,38	0,31	0,36	0,63	n.b.	n.b.	89,16	Line 21 line_zr_596
55,80	23,24	0,89	4,55	0,44	0,13	1,42	0,64	0,35	1,70	n.b.	n.b.	86,37	Line 22 line_zr_596
Alterationsbereiche													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
53,70	24,97	2,63	0,62	0,63	0,18	1,38	0,72	0,62	0,93	n.b.	n.b.	3,10	Line 23 line_zr_596
15,40	0,78	0,10	0,18	0,02	0,00	0,13	0,16	0,01	0,06	n.b.	n.b.	95,48	Line 2 line_zrb_96
62,47	27,67	0,60	2,46	0,22	0,04	0,66	0,56	0,42	0,38	n.b.	n.b.	87,57	Line 3 line_zrb_96
56,49	21,53	1,57	3,41	0,42	0,09	1,76	1,31	0,28	0,72	n.b.	n.b.	98,99	Line 4 line_zrb_96
59,06	23,38	1,63	3,58	0,44	0,09	1,59	1,06	0,24	0,75	n.b.	n.b.	98,65	Line 6 line_zrb_96
66,20	30,20	0,18	1,07	0,21	0,00	0,15	0,19	0,25	0,21	n.b.	n.b.	99,30	Line 7 line_zrb_96
56,62	21,07	1,48	1,82	0,49	0,09	1,76	1,03	0,29	0,53	n.b.	n.b.	80,22	Line 9 line_zrb_96
52,99	21,05	1,30	1,52	0,39	0,06	1,27	0,88	0,25	0,50	n.b.	n.b.	100,16	Line 10 line_zrb_96
65,14	29,60	0,40	0,46	0,22	0,01	0,38	0,35	0,28	0,21	n.b.	n.b.	88,11	Line 12 line_zrb_96

EMS-Analysedaten der Zirkone aus dem Tachauer Orthogneis [Angaben in Gew.-%]

Z _K -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
63,39	32,81	0,03	0,02	0,03	0,35	0,02	0,33	1,94	0,17	0,62	n.b.	99,70	tachov1-1
65,69	32,34	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	1,52	0,03	0,00	n.b.	99,62	tachov1-16
65,38	32,38	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	1,48	0,08	0,00	n.b.	99,39	tachov1-17
65,88	32,35	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	1,46	0,12	0,00	n.b.	99,90	tachov1-18
65,77	32,26	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	1,43	0,16	0,00	n.b.	99,71	tachov1-19
65,77	32,13	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05	1,32	0,14	0,00	n.b.	99,44	tachov1-20
64,59	31,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,33	1,57	0,28	0,88	n.b.	98,69	tachov2-6
65,16	31,44	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	1,38	0,17	0,31	n.b.	98,61	tachov2-7
65,66	31,50	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,04	1,29	0,10	0,13	n.b.	98,78	tachov2-8
64,72	30,98	0,03	0,10	0,02	0,00	0,02	0,08	1,13	0,11	0,56	n.b.	97,74	tachov2-9
66,00	31,94	0,06	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01	1,03	0,04	0,00	n.b.	99,18	BW1Zirkon1-13
66,73	32,41	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	1,16	0,11	0,00	n.b.	100,52	BW1Zirkon1-14
65,48	31,88	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	1,13	0,00	0,00	n.b.	98,59	BW1Zirkon2-6
66,32	32,22	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	1,31	0,03	0,00	n.b.	99,99	BW1Zirkon2-7
66,36	32,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	1,23	0,00	0,00	n.b.	100,14	BW1Zirkon2-8
Z _M -Phasen													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
63,39	32,81	0,03	0,02	0,03	0,35	0,02	0,33	1,94	0,17	0,62	n.b.	99,70	tachov1-1
63,28	31,14	0,05	0,02	0,03	0,06	0,04	0,56	1,59	0,37	1,39	n.b.	98,52	tachov1-6
63,18	31,25	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,61	1,57	0,45	1,49	n.b.	98,59	tachov1-7
65,25	32,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	1,36	0,12	0,21	n.b.	99,26	tachov1-8
65,41	32,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	1,31	0,12	0,19	n.b.	99,22	tachov1-9
65,19	32,32	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	1,48	0,09	0,32	n.b.	99,54	tachov1-10
65,28	32,31	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12	1,49	0,16	0,30	n.b.	99,67	tachov1-11
65,17	32,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	1,51	0,15	0,29	n.b.	99,63	tachov1-12
65,52	32,55	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	1,47	0,11	0,00	n.b.	99,71	tachov1-13
65,15	32,51	0,00	0,16	0,02	0,00	0,01	0,13	1,38	0,14	0,00	n.b.	99,49	tachov1-14
65,06	32,36	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,14	1,34	0,23	0,00	n.b.	99,24	tachov1-15
63,53	30,78	0,08	0,00	0,03	0,09	0,04	0,50	1,48	0,49	1,13	n.b.	98,16	tachov2-5
63,10	31,95	0,07	0,00	0,01	0,14	0,03	0,28	1,76	0,13	0,00	n.b.	97,48	BW1Zirkon1-8
64,76	32,14	0,05	0,00	0,00	0,07	0,01	0,23	1,72	0,03	0,00	n.b.	99,05	BW1Zirkon1-9
63,58	31,82	0,12	0,00	0,00	0,19	0,07	0,36	1,63	0,32	0,30	n.b.	98,42	BW1Zirkon1-10
64,73	31,17	0,09	0,00	0,02	0,11	0,07	0,38	1,71	0,18	0,52	n.b.	98,99	BW1Zirkon1-11
65,82	32,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	1,70	0,03	0,00	n.b.	99,80	BW1Zirkon1-12
60,32	30,05	0,40	0,01	0,02	0,43	0,19	0,93	1,43	0,85	2,15	n.b.	96,81	BW1Zirkon1-15
63,77	31,30	0,04	0,02	0,02	0,00	0,01	0,55	1,32	0,62	0,85	n.b.	98,53	BW1Zirkon1-16
0,24	0,44	0,38	3,69	0,04	0,01	1,08	0,53	0,00	0,24	20,95	n.b.	27,70	BW1Zirkon2-1
54,47	25,71	0,70	0,25	0,08	0,86	0,86	1,51	1,31	1,25	4,71	n.b.	91,75	BW1Zirkon2-2
64,79	31,23	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,62	1,60	0,20	0,93	n.b.	99,54	BW1Zirkon2-4
64,42	31,88	0,07	0,01	0,00	0,02	0,01	0,19	1,62	0,11	0,13	n.b.	98,49	BW1Zirkon2-9
Alterationsbereiche													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
63,39	32,81	0,03	0,02	0,03	0,35	0,02	0,33	1,94	0,17	0,62	n.b.	99,70	tachov1-1
57,31	27,67	0,97	0,04	0,02	1,06	0,53	0,70	1,57	1,30	2,78	n.b.	93,94	tachov1-2
56,64	25,37	1,51	0,00	0,02	1,50	0,84	0,73	1,57	1,76	4,18	n.b.	94,12	tachov1-3
55,44	25,08	1,69	0,00	0,02	1,79	0,93	0,79	1,55	2,11	4,63	n.b.	94,02	tachov1-4
61,27	29,06	0,41	0,35	0,04	0,41	0,18	0,74	1,49	0,79	2,36	n.b.	97,11	tachov1-5
65,21	31,64	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	1,46	0,14	0,23	n.b.	98,84	tachov1-21
59,02	26,78	0,63	0,00	0,03	1,25	0,53	0,65	1,31	1,35	3,37	n.b.	94,91	tachov1-22
52,55	23,81	1,44	0,00	0,05	2,67	1,00	0,99	1,26	2,29	6,12	n.b.	92,18	tachov1-23
27,05	38,08	1,09	0,01	0,03	15,07	0,47	0,35	0,87	0,37	1,16	n.b.	84,56	tachov1-24
28,63	35,57	0,79	0,00	0,02	17,50	0,27	0,17	0,69	0,12	0,56	n.b.	84,31	tachov1-25
64,09	31,63	0,04	0,01	0,00	0,01	0,02	0,52	1,52	0,39	1,21	n.b.	99,43	tachov2-1
63,78	31,40	0,02	0,00	0,02	0,00	0,14	0,64	1,46	0,49	1,45	n.b.	99,40	tachov2-2
Alterationsbereiche													
ZrO ₂	SiO ₂	FeO	ThO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	U	HfO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Total	Comment
62,37	30,69	0,19	0,00	0,05	0,00	0,30	0,88	1,45	0,56	1,46	n.b.	97,94	tachov2-3
60,73	29,91	0,36	0,01	0,04	0,00	0,55	1,11	1,39	0,65	1,62	n.b.	96,36	tachov2-4
60,98	26,57	0,64	0,00	0,03	1,13	0,63	1,28	1,27	1,38	2,99	n.b.	96,92	BW1Zirkon1-1
58,63	25,92	0,92	0,00	0,03	1,12	0,58	1,14	1,52	1,07	3,62	n.b.	94,57	BW1Zirkon1-2
60,96	25,49	0,73	0,00	0,05	0,96	0,62	1,25	1,32	1,30	2,78	n.b.	95,48	BW1Zirkon1-3
55,54	23,40	1,26	0,00	0,06	1,68	0,87	1,75	1,28	1,85	5,04	n.b.	92,76	BW1Zirkon1-4
57,69	25,67	1,07	0,00	0,02	1,20	0,75	0,92	1,45	1,41	3,70	n.b.	93,90	BW1Zirkon1-5
57,87	27,06	0,94	0,00	0,02	1,12	0,52	0,76	1,44	1,37	2,49	n.b.	93,62	BW1Zirkon1-6
60,28	27,35	0,84	0,00	0,06	0,98	0,51	0,63	1,50	1,15	2,64	n.b.	95,96	BW1Zirkon1-7
61,77	30,67	0,36	0,16	0,00	0,27	0,14	0,54	1,43	0,54	1,69	n.b.	97,61	BW1Zirkon2-3
58,73	26,16	0,91	0,00	0,00	0,97	0,85	0,80	1,41	1,12	3,70	n.b.	94,70	BW1Zirkon2-5
58,99	26,94	0,86	0,02	0,04	1,05	0,71	0,91	1,49	1,26	3,52	n.b.	95,82	BW1Zirkon2-10

ANHANG II
Isotopenanalysen

Ergebnisse der Referenzproben für die TIMS- Analysen

	NBS 981	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb	U-100	²⁶⁷ U/ ²⁷⁰ U	NBS 987*	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
		2,1626123	0,9137043	0,0591589		0,114018	Daten aus der Arbeit von KLEINHANN (1999)	
		2,1626465	0,9136370	0,0591457		0,113657		
		2,1626258	0,9136616	0,0591684		0,113465		
		2,1635858	0,9139044	0,0591339		0,113744		
		2,1625220	0,9136618	0,0591602		0,113537		
		2,1617349	0,9135225	0,0591864		0,113898		
		2,1639757	0,9140362	0,0591265		0,113254		
		2,1601718	0,9131491	0,0592591		0,113840		
		2,1609636	0,9133361	0,0592121		0,113585		
		2,1627853	0,9137332	0,0591535		0,113764		
		2,1654212	0,9142729	0,0590062		0,113872		
		2,1659458	0,9144096	0,0590798		0,113620		
						0,113588		
Mittelwert		2,16292	0,913752	0,0591492		0,11368		0,7102811
Ext. Repro.		0,00159	0,00035	0,0000606		0,000197		0,000035
Ext. Repro. %		0,073	0,038	0,101		0,0174		0,005
Ext. Repro. % per a.m.u.		0,036	0,038	0,05		0,0174		0,005
Referenzwert		2,1681	0,91464	0,059042		0,1135		
Abweichung vom Literaturwert (%)			0,23	0,09		0,18		

TIMS-Analysedaten der gelaugten und ungelaugten Zirkone aus dem Gunnarstan Granit

	Konzentrationen						gemessene Verhältnisse			berechnete Verhältnisse			scheinbare Alter		
	Einwaage[g] [g]	U [ppm]	Pb rad [ppm]	Pb com [ppm]	Pb com %	²⁰⁶ Pbrad [nmol/g]	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
ORG 1	0,0034	762	150	1,69	1,12	756	0,12196	0,09712	4981	2,460213	0,189143	0,094337	1116	1260	1514
ORG 2	0,00861	735	147	0,54	0,36	722	0,126383	0,097419	4586	2,487639	0,191131	0,094397	1127	1268	1516
H20 TB II	0,00294	712	139	1,11	0,79	699	0,124321	0,09735	4678	2,446741	0,189992	0,094329	1120	1258	1512
H20 HT II	0,00345	750	142	0,89	0,62	702	0,122356	0,0978	4701	2,454901	0,188324	0,094298	1123	1262	1517
rot 1	0,00014	700	158	0,98	0,62	624	0,137972	0,102015	1725	2,552268	0,19923	0,093989	1117	1258	1507
rot2	0,0023	737	153	1,33	0,86	616	0,109946	0,097737	5226	2,629092	0,200532	0,095087	1178	1308	1529
klar1	0,00102	333	64	0,98	1,53	262	0,132776	0,098045	5036	2,808697	0,213761	0,095296	1248	1357	1533
klar2	0,00014	284	72	1,2	1,66	292	0,16515	0,107741	1256	3,292993	0,246817	0,096764	1422	1479	1562
2x HA 50 bar	0,00214	1139	147	1,25	0,85	581	0,123496	0,097208	8605,0	2,721135	0,206439	0,0956	1209	1334	1539
4x HA 25bar	0,00085	848	179	1,2	0,67	548	0,114475	0,097325	8637	2,697901	0,20441	0,095724	1198	1327	1542
4x HA 50 bar	0,00339	759	136	4,62	3,39	538	0,114031	0,097899	1613	2,10226	0,170823	0,089256	1016	1149	1409
1x TB I	0,0038	244	51	0,25	0,49	205	0,122442	0,097262	8067	2,655444	0,201569	0,095546	1183	1316	1538
2x TB I	0,0023	629	136	0,32	0,23	543	0,118949	0,096334	17793	2,728986	0,207129	0,095556	1213	1336	1539
4x TB I	0,0033	701	159	0,21	0,13	636	0,117675	0,095787	22860	2,85592	0,217617	0,095181	1269	1370	1531
3x TB II	0,00229	1049	142	2,57	1,8	559	0,129718	0,101176	2751	1,695712	0,127911	0,096148	775	1006	1550
4x TB II	0,00024	365	67	11	16	223	0,265009	0,154316	227	1,88425	0,146347	0,09338	880	1075	1495
1x HT I	0,00305	956	151	3,1	1,05	245	0,160056	0,112363	838	1,995217	0,15096	0,095857	906	1113	1544
2x HT I	0,00298	1018	154	2,7	1,75	263	0,178534	0,11933	591	1,912285	0,144556	0,095943	870	1085	1546
3x HT I	0,0074	800	101	0,75	0,74	402	0,12263	0,096792	6634	1,575036	0,120622	0,094703	734	960	1522
4x HT I	0,00111	928	86	1,9	2,2	388	0,16531	0,113859	724	1,172016	0,089725	0,094737	553	787	1522
1x HT II	0,00209	1021	70	1,2	1,71	277	0,133195	0,1000447	2056	0,855656	0,066231	0,0937	413	627	1502
2x HT II	0,00097	1025	74	0,78	1,05	298	0,142028	0,102253	1888	0,902704	0,068975	0,094919	429	653	1526
3x HT II	0,0016	1114	69	0,8	1,15	295	0,16116	0,111928	792	0,779465	0,059867	0,09443	374	585	1514
4x HT II	0,00023	664	13	0,5	3,8	253	0,144737	0,105977	1386	0,316661	0,023905	0,096073	152	279	1549

TIMS-Analysedaten der gelaugten und ungelaugten Zirkone aus dem Görpjörnap Syenit

	Einwaagwe[g] [g]	Konzentrationen					gemessene Verhältniss			berechnete Verhältnisse			scheinbare Alter		
		U [ppm]	Pb rad [ppm]	Pb com [ppm]	Pb com %	²⁰⁶ Pbrad [nmol/g]	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
ORG 1	0,0113	50	11	0,7	7,7	42	0,149184	0,083785	4415	2,249114	0,20241	0,08059	1188	1196	1211
1x TB I	0,0028	61	13	0,3	2,3	51	0,170829	0,092180	1196	2,214063	0,199766	0,080383	1174	1185	1206
2x TB I	0,0024	51	11	0,6	5,4	42	0,156948	0,086109	2452	2,187444	0,197409	0,080365	1161	1177	1205
3x TB I	0,0012	26	5	0,6	12	21	0,287626	0,138514	256	2,22092	0,195031	0,080706	1148	1197	1285
4x TB I	0,0019	52	11	2,8	25	43	0,313023	0,147967	210	2,22497	0,199466	0,08091	1172	1188	1219
1x HT I	0,0032	64	12	2,8	23	51	0,276661	0,138871	257	2,195179	0,189077	0,080203	1116	1179	1297
2x HT I	0,0030	59	12	2,3	19	48	0,264264	0,131877	287	2,238373	0,198547	0,080161	1167	1175	1265

TIMS-Analysedaten der gelaugten und ungelaugten Zirkone aus dem Gunnarstan Granit sowie der Ausgangslösungen und den Lösungsresiduat

	87/86Sr	2 se (m)	ppm Sr	Sr 86 µmol/g
sws4 org zr 1	0,7436979	0,0000178		
sws4 org zr 2	0,7445992	0,0001155		
sws4 org zr 3	0,7437867	0,0000307		
sws4 org1 zr	0,7444834	0,0000174	20,9000000	0,0235020
sws4 org2 zr	0,7456425	0,0002895	21,8000000	0,0244270
sws4 org3 zr	0,7456173	0,0000180	26,9000000	0,0301690
sws4 1x3 zr	0,7188911	0,0000187		
sws4 4x3 zr	0,7417631	0,0000938		
sws4 a4x zr	0,7573940	0,0000258		
sws4 4x6 zr	0,7455348	0,0000968		
sws4 hcl leach zr	0,7400034	0,0003539		
sws4 4xHT II zr	0,7086538	0,0019632	9,4000000	0,0106210
sws4 a4x zr	0,7600718	0,0001266	7,7000000	0,0087080
sws4 hcl leach zr	1,1065418	0,2923014	22,2000000	0,0240830
sws4 wr	0,8084101	0,0000193		
nacl org lsg 1	0,7078544	0,0000854		
nacl org lsg 2	0,7078276	0,0000101		
sws4 3x6 lsg	0,7078625	0,0000185		
sws4 hcl leach lsg	0,7114910	0,0000879		
sws4 2x3 lsg	0,7078302	0,0000139		
sws4 4x6 lsg	0,7078961	0,0000098		
sws4 a4x lsg	0,7079072	0,0000117		
nacl org lsg 2	0,7078276	0,0000123		

ANHANG III
ICPMS und LA-ICPMS-Analysedaten

ICP-MS-Analysen der Lösungen vor und nach den Hydrothermalversuchen [Angaben in ppm]

Isotope	Solution ORG 4x	Syenit 1x	Syenite2	Syenite3	Syenite4	sws4 2x	sws4 4x	sws4 a4x
Rb	0,0	0,5	0,3	0,3	0,2	0,5	0,1	0,5
Sr	0,3	847,3	1005,9	1651,4	2699,1	2855,2	864,3	2767,1
Y	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	56,1	3,3	95,8
Zr	1,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	1,7	1,9
La	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	17,0	41,9	144,6
Ce	3,4	0,2	0,2	0,1	0,2	16,4	9,5	185,2
Pr	2,2	0,1	0,1	0,0	0,1	4,4	3,8	37,3
Nd	0,7	0,4	0,5	0,2	0,4	25,9	17,3	166,7
Sm	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	9,0	4,5	41,1
Eu	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,1	4,7
Gd	1,4	0,2	0,2	0,2	0,3	13,5	4,9	33,7
Tb	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,6	3,8
Dy	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	7,8	1,9	12,3
Ho	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,7	2,6
Er	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	4,4	1,3	5,0
Tm	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2	0,6
Yb	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9	0,5	2,2
Lu	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2	0,5
Hf	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,8	0,5
Hf	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,5
Pb	1,3	0,1	0,0	4,6	1,2	109,6	64,7	55,9
Th	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,4
U	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	13,1	42,4	144,5

ICP-MS-Analysen der Lösungen vor und nach den Hydrothermalversuchen [Angaben in ppm]

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Ho	Tm	Yb	Lu	Hf	Pb	Th	U
sw01.1	3653	3126	3834	5192	3857	3222	3011	3591	3302	3826	491	134	128	1488	204	15017	392	884	1430
sw01.2	69	29	46	104	58	164	153	105	36	69	366	114	124	1468	213	17986	310	741	1145
sw01.3	265	127	233	685	299	773	723	486	172	304	514	150	159	1922	253	17598	653	1635	2182
sw01.4	37	18	30	85	39	93	87	60	20	35	907	212	173	1863	265	16233	640	1356	2111
sw01.5	291	139	226	619	295	598	559	387	133	234	543	148	144	1676	232	16754	501	1147	1696
sw02.1	231	102	167	467	224	271	253	168	67	113	493	107	46	426	45	12382	161	137	963
sw02.2	40	15	27	74	36	41	38	24	11	17	461	100	43	398	42	11571	150	128	900
sw02.3	356	159	272	697	345	370	346	237	135	198	455	125	112	1299	170	16714	330	642	1195
sw02.4	61	34	54	115	62	73	68	50	36	47	402	123	120	1357	184	13778	237	600	786
sw02.5	452	326	470	805	491	477	445	430	361	446	485	141	124	1360	185	14305	198	514	745
sw02.6	2907	61	260	32	206	88	11	152	36	340	365	103	93	1029	140	14525	149	390	648
sw1-1	810	2	22	1	12	9	2	23	6	71	81	28	37	519	71	13805	116	105	381
sw1-2	1530	7	91	9	73	58	10	90	21	178	192	54	53	641	83	13079	91	177	309
sw1-3	2765	9	107	10	78	58	8	127	32	323	348	104	101	1140	147	13614	177	454	594
sw1-4	4140	80	789	81	739	593	111	657	85	544	586	147	158	2020	268	16985	164	1450	1628
sw1-5	1710	6	99	9	70	60	13	111	24	211	222	62	56	635	83	10992	65	180	177
sw1-6.1	792	6	56	6	44	31	5	46	10	86	92	26	27	341	43	5513	63	167	299
sw1-6.2	1936	8	80	8	64	45	8	86	21	211	228	70	69	819	108	12358	89	382	521
sw1-6.3	1457	11	102	10	81	57	9	85	19	159	170	48	49	627	79	10138	115	307	549
sw1-6.4	2784	2	41	3	24	26	4	86	26	291	317	102	101	1119	146	12284	154	444	405
sw1-7	1337	3	56	5	43	35	6	71	17	158	170	49	46	572	77	13643	103	244	308
sw1-8.1	1980	16	135	16	119	69	14	102	23	217	233	71	73	890	119	12680	231	519	869
sw1-8.2	2849	36	328	44	436	242	34	223	34	294	324	102	123	1606	207	14429	213	865	1635
sw1-8.3	1560	14	156	15	123	80	17	138	25	192	212	52	47	598	72	15948	134	247	900
sw1-8.4	1433	11	134	13	107	73	14	117	21	165	184	48	48	631	77	14748	67	263	849
sw1-9	1567	9	134	11	88	63	13	117	23	181	201	51	45	556	66	14001	129	230	665
sw4-1.1	579	15	91	11	71	40	6	60	8	64	71	19	17	245	28	14215	47	90	244
sw4-1.2	428	7	45	5	39	22	3	35	6	44	46	13	15	258	29	16250	74	42	323
sw4-1.3	1478	26	213	20	149	89	12	139	24	176	189	51	51	645	84	14867	99	214	363
sw4-1.4	2659	22	168	17	133	85	13	154	32	305	320	96	98	1161	152	14666	132	373	466
sw4-1.5	2663	36	243	24	189	118	17	199	39	325	352	100	97	1144	151	14882	129	351	500
sw4-2.1	2006	36	160	25	221	113	16	131	22	188	206	63	71	813	124	11000	145	281	451
sw4-2.2	2742	29	129	17	159	86	11	117	25	252	278	89	98	1150	170	15791	175	398	628
sw4-2.3	2299	14	58	7	47	26	4	62	17	198	219	74	87	1025	143	15648	131	381	459
sw4-2.4	1965	12	70	8	75	40	6	71	16	171	194	64	76	913	130	16804	115	344	491
sw4-3	1828	48	282	34	257	154	22	204	32	227	250	60	50	597	80	10912	110	274	476
sw4-4	5025	70	708	70	605	378	85	594	95	641	696	166	129	1444	204	16498	128	875	796
sw4-5	3395	78	307	43	290	142	18	225	46	405	438	125	136	1764	231	15015	530	992	2098
sw4-6	1378	3	44	3	24	16	3	34	10	117	136	46	60	764	103	12682	155	241	504
sw4-7	1385	21	126	13	98	46	6	68	16	146	167	50	54	712	96	15071	168	324	564
sw4-8	1215	13	86	11	74	45	5	60	14	124	141	42	49	618	88	14283	125	261	391
sw4-9	1603	20	139	15	106	66	9	115	22	182	203	58	64	820	121	18721	216	372	754

Lebenslauf

Ich wurde am 22.11.1970 in Minden/Westfalen geboren. Von 1977 bis 1981 besuchte ich die Grundschule Meißen in Minden. Die allgemeine Hochschulreife erlangte ich 1990 am Herder-Gymnasium in Minden. Im Oktober 1990 nahm ich das Studium der Geologie/Paläontologie an der Georg-August-Universität in Göttingen auf. Das Betriebspraktikum absolvierte ich im Sommer 1990 und 1991 beim Staatliche Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft in Minden. Die Diplomarbeit über K/Ar-Altersdatierungen an Kataklysebahnen in Thüringen und Niederösterreich und die Kartierung im Transskandinavischen Granit- und Porphyrgürtel begann ich 1994 und schloß diese November 1996 mit dem Diplom in Geologie ab. Im März 1997 begann ich im Rahmen des SFB 468 „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“ am Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre mit der Promotionsarbeit.

Danksagung

Diese Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. B.T. Hansen. Ich möchte ihm dafür danken, daß er mir trotz der immer langen Schlangen vor seiner Zimmertür jederzeit fachlich zur Seite stand und mir ein freundlich-dänischer Doktorvater gewesen ist.

Für die Übernahme des Korreferates bedanke ich mich bei Herrn Prof. J. Hoefs.

Ein Dankeschön an die Mitarbeiter des Geochemischen Institutes, die mir während der vielen Stunden, die ich dort verbrachte, immer hilfsbereit zur Seite standen. Ein besonderer Dank gilt Dr. Andreas Kronz für seine unermüdliche Optimierung der Zirkonanalytik mit der Mikrosonde und seine Einführung in die Wunderwelt der Elementanalysen. Sein immer gefüllter Kühlschrank hat so manche gemeinsame Spätschicht erträglicher gemacht. Ein großes Dankeschön an Dr. Klaus Simon und Ulrich Bielert für ihre Unterstützung an der ICPMS und ihre Hilfsbereitschaft fachlicher und computertechnischer Art.

Herr Prof. Nitsch hat mir die Durchführung eines Teils meiner Versuche in der Hydrothermalapparatur des Mineralogisch-Petrologischen Institutes ermöglicht. Ich danke ihm für seinen fachlichen Rat und die Hilfestellung bei der Anfertigung der manchmal doch sehr widerspenstigen Goldkapseln.

Ein großes Dankeschön an Brigitte Dietrich für die Hilfe bei vielen Laborfragen und auch ganz besonders dafür, daß sie immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Ich danke Ilka Kleinhanns, Dr. Rudolf Nagel und Dr. Bettina Wiegand, die mich in die Geheimnisse der TIMS-Analytik eingeweiht haben sowie willige und unermüdliche Opfer für meine Zirkondiskussionen waren. Ein Dankeschön auch an Wolfgang Küstner, der mit seinem allzeit lustigen Lied auf den Lippen immer bemüht war, den Unterhaltungswert zu steigern....

Ilka Kleinhanns und Dr. Bettina Wiegand stellten mir freundlicherweise einen Teil des Probenmaterials zur Verfügung.

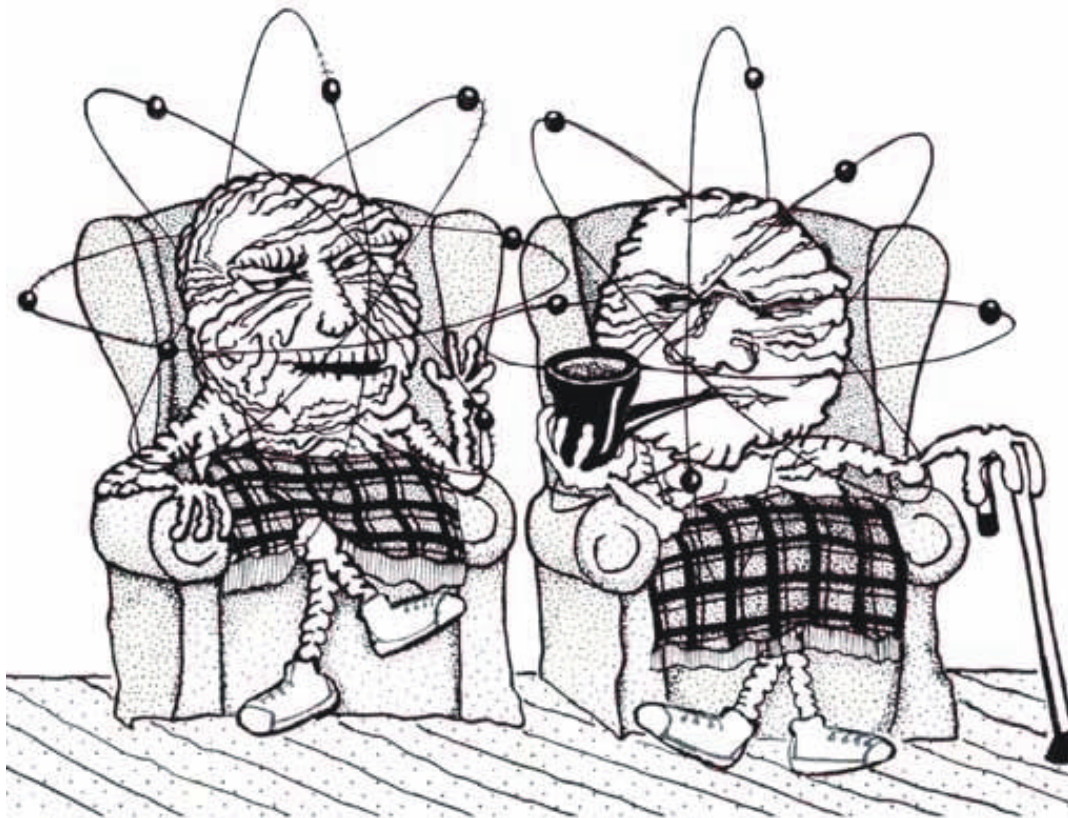
Bei Dr. Klaus Wemmer möchte ich mich sehr herzlich dafür bedanken, daß er mir meine vielen Fragen immer gerne beantwortet hat und einige lange Arbeitstage mit einem guten Rotwein endeten. Ein großer Dank gilt auch Dr. Christian Reutel, dem guten Geist unseres SFBs, für seine Hilfsbereitschaft auch bei nicht-geologischen Problemen.

Für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes danke ich Maren Schild, Dr. Rudolf Nagel und Dr. Bettina Wiegand.

Der DFG danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel für das Projekt B2 im Rahmen des SFB 468 „Wechselwirkung an geologischen Grenzflächen“.

Das letzte Dankeschön gilt meiner Familie und meinen Freunden, die von den Begleiterscheinungen dieser Arbeit oft nicht verschont blieben, aber mir immer moralische Unterstützung gewesen sind.

At the Home for Old Atoms...



"When I was young I used to feel so alive, so dangerous! In fact, would you believe I started life as a Uranium-238? Then one day I accidentally ejected an alpha particle....now look at me, a spent old atom of Lead-206. Seems that all my life since then has been nothing but decay, decay, decay..."