

ANWENDUNG STABILER ISOTOPE IN DEN ERDWISSENSCHAFTEN

von

Rainer Abart⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien

am 15. April 1996

Die Analytik stabiler Isotope ist eine relativ junge Disziplin, sie hat erst in den letzten Jahrzehnten Bedeutung in der erdwissenschaftlichen Forschung erlangt. Bisher bestanden an den heimischen erdwissenschaftlichen Instituten nur beschränkte Möglichkeiten für die Analytik stabiler Isotope, und die im Rahmen von Forschungsprojekten anfallende Analytik wurde zum Großteil im Ausland durchgeführt. Derzeit entsteht am Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Karl-Franzens-Universität Graz ein Isotopenlabor, das in einer ersten Ausbauphase für die Extraktion von Sauerstoff und Kohlenstoff aus Karbonaten und von Sauerstoff aus Silikaten vorgesehen ist. Mit diesem Referat möchte ich zunächst grundlegende Information über die Geochemie stabiler Isotope geben und schließlich die in der Geologie wichtigsten Anwendungen der Methode ansprechen.

Grundlagen

Begriffsklärung: Ein Isotop ist ein Atom, das sich von einem anderen Atom desselben chemischen Elementes nur durch die Anzahl der Neutronen im Atomkern unterscheidet. Die Masse der Atome ist zum überwiegenden Teil in den Kernteilchen, den Protonen und Neutronen konzentriert. Die verschiedenen Isotope eines chemischen Elementes unterscheiden sich demnach in ihrer Masse. Das chemische Verhalten eines Atoms wird durch den Aufbau und die Konfiguration der Elektronenhülle bestimmt. Die verschiedenen Isotope eines chemischen Elementes haben identische Elektronenhüllen und zeigen daher sehr ähnliche, praktisch identische chemische Eigenschaften. Aufgrund ihres Masseunterschiedes weisen die verschiedenen Isotope eines Elementes aber unterschiedliches physikalisches Verhalten auf. Als Beispiel sind in der Tabelle 1 die Isotope des Wasserstoffs angeführt. Wasserstoff besitzt drei Isotope. Das Wasserstoffnuklid mit der

⁺ Dr. Rainer Abart
Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie
Karl-Franzens-Universität Graz,
Universitätsplatz 2, A-8010 Graz

Massenzahl 1, geschrieben ^1H , hat lediglich ein Proton im Atomkern. Das Nuklid ^2H ist ein Wasserstoffatom mit einem Proton und einem Neutron im Kern. Es hat die Massenzahl 2 und wird auch als Deuterium, D, bezeichnet. Das Nuklid ^3H ist ein Wasserstoffatom mit einem Proton und zwei Neutronen im Kern. Das Wasserstoffnuklid mit der Massenzahl 3 wird auch als Tritium, T, bezeichnet. Tritium ist radioaktiv, es wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 12,4 Jahren unter Aussendung eines Elektrons spontan in das stabile ^3He -Nuklid um. Alle drei Nuklide ^1H , ^2H und ^3H sind Isotope des chemischen Elementes Wasserstoff. Wasserstoff und Deuterium sind stabile Isotope, Tritium ist ein radioaktives Isotop des Wasserstoffs.

| Symbol | Element | Nuklid | Protonen | Neutronen | Stabilität |
|--------------|--------------------------------|-----------|----------|-----------|------------|
| ^1H | H (leichter) Wasserstoff | Protium | 1 | 0 | stabil |
| ^2H | D (mittelschwerer) Wasserstoff | Deuterium | 1 | 1 | stabil |
| ^3H | T (schwerer) Wasserstoff | Tritium | 1 | 2 | radioaktiv |

Tabelle 1: Die Isotope des Wasserstoffs.

Entdeckungsgeschichte der Isotope: Die Idee der kleinsten unteilbaren - atomos - Teilchen ist mehr als 2000 Jahre alt. Sie geht auf die griechischen Naturphilosophen Leukipp und Demokrit aus dem vierten und fünften vorchristlichen Jahrhundert zurück. Aufgrund der heftigen Kritik an der atomistischen Denkweise durch die aristotelische Schule geriet die Atomistik für lange Zeit in Vergessenheit. Erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erfuhr sie mit den Beiträgen zur kinetischen Theorie der Gase von C. Maxwell und L. Boltzmann eine Renaissance als Gedankenmodell. Der experimentelle Nachweis der Existenz von Atomen gelang erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Mit seinen Streuversuchen von α -Teilchen an dünnen Metallfolien konnte Rutherford 1911 einen kleinen Atomkern, in dem praktisch die gesamte Masse des Atoms konzentriert ist, und eine negativ geladene Elektronenhülle identifizieren. Seit den Erkenntnissen von Rutherford kann eine Physik des Atomkerns und eine Physik der Atomhülle unterschieden werden. In der Erforschung des Atomkerns war das Phänomen der Radioaktivität von zentraler Bedeutung. Die Radioaktivität wurde 1894 von Becquerell entdeckt. Becquerells Arbeiten zur Radioaktivität wurden von seiner Schülerin Marie Curie und deren Mann Pierre um die Jahrhundertwende weitergeführt. Dem Ehepaar Curie gelang es, mit chemischen Methoden aus verschiedensten Rohmaterialien radioaktive Elemente zu isolieren. Im Zuge dieser Arbeiten wurde schließlich das Phänomen beobachtet, daß Substanzen ein und desselben chemischen Elementes unterschiedliche Atomgewichte und gleichzeitig unterschiedliche Radioaktivität aufweisen. Beispielsweise waren die Elemente Ionium, das heutige ^{230}Th , und Thorium, heute ^{232}Th , chemisch völlig ident, es wurden aber leicht unterschiedliche Atomgewichte und ganz unterschiedliche Strahlungscharakteristika festgestellt. Der

englische Chemiker F. Soddy schlug basierend auf diesen Beobachtungen vor, die chemisch identischen, in ihrer Strahlungscharakteristik und in ihrem Atomgewicht aber unterschiedlichen Nuklide als Isotope zu bezeichnen. Diese Bezeichnung - iso = gleich und topos = Platz, Ort, Stelle - bringt zum Ausdruck, daß alle Isotope eines Elementes im periodischen System der Elemente den gleichen Platz einnehmen. J.J. Thompson konnte 1913 das Phänomen der Isotopie auch an stabilen Nukliden nachweisen. Mit einer experimentellen Apparatur, die als Urform eines Massenspektrometers bezeichnet werden könnte, identifizierte der englische Physiker zwei verschieden schwere, stabile Nuklide des chemischen Elementes Neon. Experimentelle Arbeiten zur Kernphysik wurden vom englischen Physiker Aston in den zwanziger und dreißiger Jahren vorangetrieben. Im Jahre 1932 waren bereits 202 Isotope von insgesamt 71 Elementen bekannt. Heute kennen wir ca. 1700 Nuklide, davon sind etwa 1440 radioaktiv, nur 260 Isotope sind stabil.

Physikalische Eigenschaften stabiler Isotope: Die im Zusammenhang mit stabilen Isotopen relevante Meßgröße ist das Isotopenverhältnis. Damit wird das Verhältnis der relativen Häufigkeiten der verschiedenen stabilen Isotope eines Elementes bezeichnet. Von den meisten Elementen mit einer Ordnungszahl < 83 gibt es mehrere stabile Isotope. Die Isotopenverhältnisse der meisten Elemente sind in der Geosphäre äußerst konstant. Nur einige wenige Elemente zeigen signifikante Variationen in ihren Isotopenverhältnissen. Die wichtigsten dieser Elemente sind Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel. Die Elemente, ihre stabilen Isotope und deren relative Häufigkeiten sind in der Tabelle 2 dargestellt. Die Geochemie stabiler Isotope beschäftigt sich mit der natürlichen Variation der Isotopenverhältnisse dieser Elemente in der Geosphäre.

| Element | Nuklid | relative Häufigkeit | relativer Masseunterschied |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------------|
| Wasserstoff | ^1H | 99,9844% | 100% |
| | ^2H | 0,0156% | |
| Kohlenstoff | ^{12}C | 98,8920% | 8,3% |
| | ^{13}C | 1,1080% | |
| Sauerstoff | ^{16}O | 99,7590% | 12,5% |
| | ^{17}O | 0,03740% | |
| | ^{18}O | 0,2039% | |
| Schwefel | ^{32}S | 95,10% | 6,25% |
| | ^{33}S | 0,74% | |
| | ^{34}S | 4,20% | |
| | ^{36}S | 0,016% | |

Tabelle 2: Die stabilen Isotope der leichten Elemente.

Die erste Frage, mit der wir uns in diesem Zusammenhang befassen wollen, gilt der Ursache für die natürliche Variation in den Isotopenverhältnissen. Abgesehen davon, daß die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel zu den

bei weitem häufigsten Elementen in der Geosphäre zählen, haben sie zwei wichtige gemeinsame Charakteristika. Zum einen haben sie niedrige Atomgewichte, und der relative Masseunterschied zwischen dem schweren, relativ selten auftretenden und dem leichten, häufigeren Isotop ist groß. Zum anderen neigen diese Elemente zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit vorwiegend kovalentem Charakter. Im Folgenden soll erläutert werden, welchen Einfluß diese beiden Eigenschaften auf die Isotopenfraktionierung haben.

Der Masseneffekt läßt sich am einfachsten mit den Translationsgeschwindigkeiten im idealen Gas veranschaulichen. Für jedes beliebige ideale Gas ist die kinetische Energie eines Gasteilchens bei gegebener Temperatur konstant, $E_{\text{kin}} = kT$. Außerdem gilt für die kinetische Energie die Beziehung aus der klassischen Mechanik: $E_{\text{kin}} = mv^2/2$. Im Wasserstoffgas gibt es Moleküle mit der Formel H_2 mit der Masse 2, Moleküle mit der Formel HD mit der Masse 3 und Moleküle mit der Formel D_2 mit der Masse 4. Im idealen Wasserstoffgas hat jedes dieser Teilchen die gleiche kinetische Energie kT . Werden die Ausdrücke für die kinetische Energie aus der klassischen Mechanik für die verschiedenen schweren Teilchen gleichgesetzt, so ergibt sich, daß die Translationsgeschwindigkeit des HD-Moleküls nur 81 % und die Translationsgeschwindigkeit des D_2 -Moleküls nur 71 % der Translationsgeschwindigkeit des H_2 -Moleküls ist. Demnach bewegen sich isotopisch schwere Moleküle langsam im Vergleich zu isotopisch leichten Molekülen. Isotopisch leichte Spezies diffundieren rascher von einer Quelle weg als ihre isotopisch schwereren Äquivalente. Die Quelle wird durch den bevorzugten Abtransport von isotopisch leichten Spezies sukzessive an isotopisch schweren Spezies angereichert. Die Diffusion stellt damit einen Prozess der Isotopenfraktionierung dar, wobei hier die Fraktionierung einzig durch den relativen Masseunterschied der verschiedenen isotopischen Spezies bewirkt wird. Ein ähnlicher Effekt tritt beim Übergang von Molekülen aus der flüssigen in die Dampfphase auf. Isotopisch leichte Spezies entwickeln einen größeren Dampfdruck als isotopisch schwerere Spezies. Die isotopisch leichte Spezies ist daher im Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert. Zwischen der Dampfphase und der Flüssigkeit besteht eine isotopische Fraktionierung.

Die Elemente, deren stabile Isotope in der Geosphäre fraktionieren, neigen zur Ausbildung kovalenter Bindungen. Die Ausbildung einer kovalenten Bindung geht mit der Überlappung von Elektronenorbitalen einher. Aus der Quantentheorie ist bekannt, daß sich die Translationsenergie der Elektronen durch die Überlappung der Orbitale erniedrigt. Das hat zur Folge, daß die Energie eines Atompaars gegenüber der Energie von zwei isolierten Atomen erniedrigt ist. Zwei Atome können nicht beliebig nahe aneinandergebracht werden, da bei kleinen Abständen abstoßende Coulomb«sche Kräfte zwischen den positiv geladenen Kernen wirksam werden. Das Wechselspiel zwischen dem quantenmechanischen Effekt der Überlappung von Elektronenorbitalen und den Coulomb«schen Kräften zwischen den Atomkernen bestimmt die Form einer Potentialenergiekurve als Funktion des interatomaren Abstandes. Das Minimum der Energiekurve definiert einen idealen Abstand der beiden Atomkerne. Dieser Abstand stellt keine fixe Größe dar, sondern die Atomkerne schwingen gegeneinander um diesen Mittelwert. Aus der Quantenmechanik gilt für die Energie der interatomaren Schwingung: $E = (n + 1/2) h\nu$, wobei

h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Schwingungsfrequenz, und n die Quantenzahl der Schwingung repräsentieren. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, daß die Frequenz einer mechanischen Schwingung umgekehrt proportional zur Masse der schwingenden Teilchen ist. Diese Beziehung ist direkt auf die Schwingung von Atomen im Potentialtopf übertragbar. Schwere Atome schwingen langsamer, leichte Atome schwingen schneller. Demnach ist für einen gegebene Quantenzahl die Schwingungsenergie von schweren Atomen kleiner als die Schwingungsenergie von leichten Atomen. Im Vergleich zur Energie von dissoziierten Atomen haben demnach isotopisch schwere Moleküle eine höherer Bindungsenergie als isotopisch leichte Moleküle. Die unterschiedliche Bindungsstärke hat unmittelbare Konsequenzen für die Kinetik chemischer Reaktionen und auf die Verteilung isotopischer Spezies zwischen koexistierenden Molekülen im Gleichgewicht. Isotopisch leichte Spezies sind schwächer gebunden und demnach reaktiver als isotopisch schwere Spezies. Diese Eigenschaft machen sich beispielsweise Schwefelbakterien zunutze, indem sie bevorzugt isotopisch leichten Schwefel zur Energiegewinnung aus der Reduktion von Schwefel benutzen. In einem System, in dem verschiedene Moleküle, die das gleiche chemische Element enthalten, im Gleichgewicht koexistieren, wird sich eine Isotopenverteilung einstellen, die für das Gesamtsystem den energetisch günstigsten Zustand repräsentiert. Diese Gleichgewichtsverteilung ist im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß die Isotopenverhältnisse in koexistierenden Molekülen oder Phasen unterschiedlich sind. Dieses Phänomen wird als Gleichgewichtsfraktionierung bezeichnet. Aus quantenmechanischen Überlegungen läßt sich ableiten, daß die Gleichgewichtsfraktionierung temperaturabhängig ist. Die Gleichgewichtsfraktionierung stellt eine zentrale Größe in der Geochemie stabiler Isotope dar. Sie bildet die Grundlage für die wichtigsten erdwissenschaftlichen Anwendungen.

Notation: Das Isotopenverhältnis in einer Phase ist das Verhältnis von schwerem zu leichtem Isotop eines Elementes in der betreffenden Phase, es wird mit R bezeichnet (siehe Tabelle 3). Die R -Werte sind sehr kleine Zahlen, und die natürliche isotopische Variation kommt erst in der dritten oder vierten Nachkommastelle zum Ausdruck. Aus diesem Grund werden Isotopenzusammensetzungen in der sogenannten δ -Notation angegeben. Hier wird das Isotopenverhältnis einer Substanz mit dem Isotopenverhältnis einer Standardsubstanz verglichen. Die isotopische Fraktionierung zwischen koexistierenden Phasen kann auf zwei Arten angegeben werden: Der Quotient aus den Isotopenverhältnissen der koexistierenden Phasen wird als Fraktionierungsfaktor, α , bezeichnet, die Differenz zwischen den δ -Werten von koexistierenden Phasen stellt den Δ -Wert dar.

Erdwissenschaftliche Anwendungen der Analytik stabiler Isotope

Isotopenthermometrie:

Im allgemeinen sind die Isotopenverhältnisse von im Gleichgewicht koexistierenden Phasen unterschiedlich. Die Unterschiede in den Isotopenverhältnissen verändern sich mit der Temperatur. Wird eine Gleichgewichtsverteilung bei hohen Temperaturen eingefroren, dann bietet die Messung von Isotopenverhältnissen in

koexistierenden Phasen die Möglichkeit, aus den beobachteten Unterschieden in den isotopischen Zusammensetzungen koexistierender Phasen Paläotemperaturen zu bestimmen.

| | |
|------------------------------------|--|
| Isotopische Zusammensetzung | |
| Isotopenverhältnis | $R = \frac{\text{schwer Isotop}}{\text{leicht Isotop}}$ |
| δ-Wert | $\delta_{\text{Probe}} = \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000$ |
| Isotopenfraktionierung | |
| Fraktionierungsfaktor | $\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$ |
| Δ-Wert | $\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$ |

Tabelle 3: Notation in der Geochemie stabiler Isotope.

Paläoklimatologie: Historisch gesehen lag die erste Anwendung der Isotopenthermometrie im Bereich der Paläoklimatologie. Der Entdecker des Deuteriums, H. Uray, schlug 1947 vor, die Paläotemperatur der Ozeane über die isotopische Zusammensetzung mariner Sedimente zu bestimmen. Das im Gleichgewicht aus dem Meerwasser ausgefällte Karbonat ist isotopisch schwerer als das Meerwasser. Die Isotopenfraktionierung zwischen Karbonat und Meerwasser wird mit sinkenden Temperaturen größer. Wird davon ausgegangen, daß die isotopische Zusammensetzung des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte konstant war, dann zeigen isotopisch schwere im Meerwasser ausgefällte Karbonate tiefe Temperaturen, isotopisch leichtere Karbonate zeigen höhere Temperaturen an. EMILIANI (1974) konnte mit diesem Ansatz an Tiefseesedimenten die Klimaentwicklung der letzten 700.000 Jahre erfassen. Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Wasser und Wasserdampf wurde von DANSGAARD et al. (1969) benutzt, um mittels Bohrkernen aus dem Grönlandeis die Temperaturentwicklung vom letzten Interglazial bis in die Gegenwart zu verfolgen.

Hochtemperaturanwendungen der Isotopenthermometrie: Zu Beginn der sechziger Jahre untersuchten CLAYTON & EPSTEIN (1961) das Fraktionierungsverhalten von koexistierenden Mineralphasen in hochtemperierten Systemen wie metamorphen und magmatischen Gesteinen. Sie stellten fest, daß auch bei hohen Temperaturen die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen koexistierenden Mineralphasen groß genug ist, daß sie massenspektrometrisch erfaßt werden kann. Diese Erkenntnisse haben eine ganze Generation von Experimentatoren motiviert, die Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren zwischen gesteinsbildenden Mineralen bei hohen Temperaturen zu kalibrieren. Die Isotopenfraktionierung zwischen koexistierenden Phasen nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Paar Quarz-Magnetit zeigt den größten Fraktionierungseffekt und auch die stärkste Temperaturabhängigkeit des Fraktio-

nierungsfaktors. Quarz-Magnetit stellt somit das sensitivste Sauerstoffisotopenthermometer dar. Alle anderen Mineralpaare sind im Prinzip auch als Thermometer verwendbar. In der Praxis lassen sich aber nur jene Mineralpaare verwenden, die eine ausreichend große Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsfraktionierungsfaktors zeigen. Ein wesentliches Charakteristikum der Isotopenthermometrie ist ihre weitgehende Druckunabhängigkeit. Ein zweiter Vorteil der Isotopenthermometrie ist die Tatsache, daß an die Komplexität der Paragenese äußerst geringe Anforderungen gestellt werden. Für die Anwendung der Sauerstoffisotopenthermometrie genügt die Koexistenz von zwei Mineralphasen, die Sauerstoff enthalten. Die Isotopenthermometrie stellt in mineralogisch einfachen Systemen, z.B. in Quarz-Kalzit Adern, in Serizitquarziten, in metasomatischen Systemen, ... oft die einzige Möglichkeit dar, Geothermometrie zu betreiben. Isotopenthermometer sind nicht nur im Sauerstoff-, sondern auch im Kohlenstoff-, Schwefel- und im Wasserstoffsystem kalibriert.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Isotopenthermometrie ist das Vorliegen einer Gleichgewichts-Isotopenverteilung. In einem System mit n Mineralphasen können $n-1$ unabhängige Isotopenthermometer definiert werden. Liegt eine Gleichgewichtsverteilung vor, dann müssen alle $n-1$ unabhängigen Isotopenthermometer die gleiche Temperatur ergeben. Das ist allerdings nicht in allen natürlichen Beispielen der Fall. Die mit verschiedenen Isotopenthermometern für ein und dasselbe Gestein ermittelten Temperaturen können mitunter stark variieren, sie werden dann als diskordant bezeichnet. Die Diskordanz von Isotopenthermometern läßt sich meist auf Veränderungen der ursprünglichen Isotopenverteilung während des Abkühlens nach dem Metamorphosehöhepunkt zurückführen. Wird ein metamorphes Gestein auf seinem retrograden Pfad als geschlossenes System betrachtet, dann kann sich die Isotopenverteilung nur durch Isotopenaustausch zwischen den koexistierenden Phasen verändern. Die treibende Kraft für den Isotopenaustausch während der Abkühlung ist die Veränderung der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren als Funktion der Temperatur. Eine Veränderung der Isotopenverteilung im geschlossenen System bedingt den Transport von isotopischen Spezies zwischen den koexistierenden Mineralphasen. Im geschlossenen System ist der wichtigste Transportmechanismus die Diffusion. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der isotopischen Spezies in den Festphasen kontrollieren die Raten des Isotopenaustausches. Bei hohen Temperaturen sind die Diffusionsgeschwindigkeiten hoch und die Isotopenverhältnisse können permanent an die sich während der Abkühlung verändernden Ansprüche der Gleichgewichtsverteilung angepaßt werden. Die Diffusionsgeschwindigkeiten nehmen mit sinkender Temperatur exponentiell ab. Im Zuge der Abkühlung wird demnach der Isotopenaustausch immer langsamer. Kommt der Isotopenaustausch schließlich vollkommen zum Erliegen, dann wird die gerade vorherrschende Isotopenverteilung eingefroren. Die eingefrorene Verteilung entspricht einer Abkühltemperatur. Wie sehr diese Abkühltemperatur von der Temperatur des Metamorphosehöhepunktes abweicht, hängt vom Zusammenspiel zwischen Abkühlraten und Transportgeschwindigkeiten ab. Ist der Isotopenaustausch langsam im Vergleich zur Abkühlrate, dann wird die eingefrorene Temperatur nahe an der Maximaltemperatur liegen. Ist der Isotopenaustausch schnell im Vergleich zur Abkühlrate, dann können Reequilibrierungserscheinungen signifikantes Ausmaß annehmen. Das isotopische Muster, das sich

im Zuge der Abkühlgeschichte in einem mehrphasigen Gestein einstellt, hängt von der Modalzusammensetzung, von der Abkühlrate und von den Diffusionsgeschwindigkeiten des Sauerstoffs in den einzelnen Mineralen ab. Die Modalzusammensetzung eines Gesteins läßt sich mit petrographischen Methoden ermitteln, und die Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff in den gesteinsbildenden Mineralen sind aus experimentellen Untersuchungen bekannt. Demnach kann aus dem beobachteten Isotopenmuster eines mehrphasigen Gesteins auf die Abkühlrate geschlossen werden. B. GILETTI (1986) konnte erstmals mit diesem Ansatz die Abkühlrate des San Jose Tonalites auf etwa 100 °C pro Million Jahre bestimmen.

Die Messung der Isotopenfraktionierung zwischen koexistierenden Mineralphasen erlaubt es, einerseits Paläotemperaturen in hoch- und tieftemperaturierten Systemen zu bestimmen und andererseits Information über die Abkühlraten von metamorphen und magmatischen Gesteinen zu extrahieren.

Fluid-Gesteinsinteraktion: Neben der Isotopenthermometrie ist die Untersuchung von Phänomenen der Fluid-Gesteinsinteraktion ein wichtiger Anwendungsbereich der Analytik stabiler Isotope. Das Fluid in den Porenräumen der Gesteine ist das effizienteste Transportmedium in der Geosphäre. Die leichten Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel bilden die Hauptbestandteile der geologisch relevanten Fluids. Das sind auch jene Elemente, die durch ein ausgeprägtes Fraktionierungsverhalten ihrer stabilen Isotope gekennzeichnet sind. Die Fluids in der Geosphäre weisen daher je nach Entwicklungsgeschichte und Herkunft charakteristische Isotopensignaturen auf. Durch Isotopenaustausch zwischen Fluid und Gestein können diese Signaturen auf das Gestein übertragen werden. Die isotopischen Muster, die einem Gestein im Zuge von Fluid-Gesteinsinteraktion aufgeprägt werden, stellen eine äußerst haltbare und informative Manifestation von Transport- und Austauschprozessen dar.

Wie sich die Interaktion von meteorischen Wässern mit magmatischen Gesteinen in einem fossilen Hydrothermalsystem manifestiert hat, wurde von H. Taylor in einer Reihe von richtungsweisenden Arbeiten in den sechziger und siebziger Jahren untersucht. Beispielsweise zeigt die Sauerstoffisotopenzusammensetzung von Plagioklasen in den Magmatiten der Skaergaard Intrusion eine ausgeprägte räumliche Variation. In ihrem Südostteil steckt die Intrusion in stark geklüfteten Plateaubasalten, hier weisen die Plagioklase eine isotopische Abreicherung gegenüber den primär magmatischen Zusammensetzungen auf. Im Nordwesten steckt die Intrusion in relativ dichtem präkambrischen Basement, hier haben die Plagioklase ihre primär magmatischen Zusammensetzungen weitgehend erhalten. Dieses Muster wurde von Taylor dahingehend interpretiert, daß isotopisch leichtes meteorisches Wasser, das durch die thermische Anomalie der Intrusion in große Konvektionszellen eingebunden wurde, bevorzugt in den geklüfteten Plateaubasalten zirkulierte. Durch Interaktion mit dem meteorischen Hydrothermalwasser wurden die magmatischen Plagioklase zu isotopisch abgereicherten Zusammensetzungen verschoben. Bei gegebener Zusammensetzung des Ausgangsgesteins und des externen Fluids hängt das Ausmaß der isotopischen Verschiebung von der Menge des zur Verfügung stehenden Wassers ab. Aus Massenbilanzrechnungen

leitete TAYLOR (1974) eine Beziehung ab, die es erlaubt, die isotopische Verschiebung als Funktion der sogenannten "fluid/rock ratio" zu berechnen. Mit seinen Arbeiten konnte Taylor die meteorische Provenienz der Hydrothermalwässer zeigen und die Menge des an der Hydrothermalalteration von plutonischen Körpern beteiligten Fluids abschätzen.

Ist die Geometrie eines Systems, in dem Phänomene von Fluid-Gesteinsinteraktion auftreten, bekannt, dann kann aus der räumlichen Verteilung von Isotopenmustern auf das Zusammenspiel zwischen Transport- und Austauschprozessen geschlossen werden. In diesem Zusammenhang ist die Analyse von Isotopenfronten von zentraler Bedeutung. Scharfe isotopische Fronten treten an lithologischen Grenzen zwischen unterschiedlichen Gesteinstypen auf. Durch Fluid-Gesteinsinteraktion können derartige, anfänglich scharfe Fronten verschoben und geglättet werden. Die Verschiebung und Glättung isotopischer Fronten bedingt zwei Mechanismen: Zum einen muß Material über die lithologische Grenze hinweg transportiert werden. Zum anderen bleibt eine isotopische Front nur dann im Gestein erhalten, wenn das Transportmedium, das Porenfluid, mit den Festphasen des Gesteins isotopisch austauscht. Erfolgt der Isotopenaustausch rasch im Vergleich zum Materialtransport, dann herrscht zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort im System lokales Gleichgewicht. In diesem Fall werden die Effekte der Transportprozesse zur Gänze dem Gestein aufgeprägt. Die beobachtbaren Isotopenmuster geben dann Einblick in die relativen Beiträge von Advektion und Diffusion sowie in die Zeitdauer der in die Fluid-Gesteinsinteraktion involvierten Prozesse. Sind die Raten der Austauschprozesse vergleichbar mit den Transportgeschwindigkeiten, dann kann sich im Zuge von Fluid-Gesteinsinteraktion isotopisches Ungleichgewicht entwickeln. Bildet sich beispielsweise eine isotopische Front in einem Gestein, das aus zwei Phasen mit unterschiedlichen Mineral-Fluid Austauschraten besteht, dann werden die Fronten, die aus diesen beiden Mineralen ermittelt werden, nicht parallel verlaufen. Auch bei konstanter Temperatur können sich in diesem Fall systematische räumliche Variationen in den Fraktionierungsfaktoren zwischen den koexistierenden Phasen entwickeln. Derartige Ungleichgewichtsphänomene erlauben es, Transportraten mit Austauschraten quantitativ in Beziehung zu setzen. Systematische räumliche Variationen von Isotopenfraktionierungen zwischen koexistierenden Phasen wurden in Zusammenhang mit Isotopenfronten in kontaktmetamorphen und in regionalmetamorphen Gesteinen beobachtet.

Die Analytik stabiler Isotope bietet im Zusammenhang mit der Untersuchung von Phänomenen der Fluid-Gesteinsinteraktion die Möglichkeit, Informationen über die Herkunft und Menge des hydrothermalen Fluids aber auch über Transport und Austauschmechanismen in der Geosphäre zu extrahieren. Die heute in fossilen Hydrothermalsystemen beobachtbaren mineralogischen, geochemischen und isotopengeochemischen Muster stellen die über die Zeit integrierten Effekte einer Vielzahl von Prozessen dar, die in der Vergangenheit über geologische Zeiträume hinweg wirksam waren. Erdwissenschaftliche Untersuchungen sind prädestiniert dafür, ein vertieftes Verständnis des Langzeitverhaltens von thermischen oder chemischen Perturbationen in der Geosphäre, wie sie Hydrothermalsysteme darstellen, zu erzeugen. Neuerkenntnisse auf diesem Gebiet sind nicht nur von rein wissenschaftlichem Interesse sondern stellen auch einen wesentlichen Beitrag zur aktuellen Diskussion um eine nachhaltige Entwicklung der natürlichen Umwelt, die durch anthropogene Perturbationen auf lange Sicht beeinflusst wird, dar.

Ausblick

Die Methode der Analytik stabiler Isotope hat bisher zur Klärung so mancher erdwissenschaftlicher Fragestellung wesentlich beigetragen. In diesem Referat wurden nur die wichtigsten Anwendungen in der Geologie und Petrologie angesprochen. Die Palette der mit Hilfe der Analytik stabiler Isotope bearbeiteten erdwissenschaftlichen Fragestellungen ist wesentlich breiter gefächert als es hier dargestellt wurde. Sie erstreckt sich von spektroskopischen Untersuchungen über isotopische Substitutionen im atomaren bis hin zum Studium globaler Stoffkreisläufe.

Die Anwendungsgebiete der Analytik stabiler Isotope gehen aber weit über den Rahmen der erdwissenschaftlichen Forschung hinaus. Die Analytik stabiler Isotope wird vor allem in der Hydrologie und Meteorologie, in der Umwelttechnik, in der Biologie, aber auch in der Medizin und der Lebensmitteltechnik eingesetzt. Nicht nur über die Analysetechnik, sondern auch über das Studium der für die Isotopenfraktionierung relevanten Prozesse gibt es Querverbindungen und Anknüpfungspunkte zu den anderen naturwissenschaftlichen und technischen Disziplinen. In unserem Fachgebiet ist mit den bisherigen Erfolgen der Analytik stabiler Isotope das Potential der Methode noch lange nicht erschöpft. Sie bietet ein weites und faszinierendes Betätigungsfeld innerhalb der Erdwissenschaften.

Danksagung: An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft für die Einladung zu einem Vortrag nach Wien und für die Möglichkeit der Publikation des Vortragsmanuskripts bedanken.

Literatur

- CLAYTON, R.N., EPSTEIN, S. (1961): The use of oxygen isotopes in high temperature geological thermometry. - *Journal of Geology*, Vol. 69, 447 - 452.
- DANSGAARD, W., JOHNSON, S.J., MOLLER, J., LANGWAY, C.C. (1969): One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. - *Science*, 166, 377 - 381.
- EMILIANI, C. (1978): The cause of the ice ages. - *Earth and Planetary Science Letters*, 37, 349 - 354.
- GILETTI, B. (1986): Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. - *Earth and Planetary Science Letters*, 77, 218 - 228.
- TAYLOR, H.P. (1974): The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. - *Economic Geology*, 69, 843 - 883.
- UREY, H. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. - *Journal of the Chemical Society*, 1947, 562 - 581.