Isotopengeologie und Geochronologie – Einsatzmöglichkeiten in der Geologie*

Isotope Geology and Geochronology – application to geological problems

von

Martin THÖNI*

mit 8 Abb. und 4 Tab. with 8 figures and 4 plates

Schlüsselwörter:

Isotopengeologie Geochronologie Initialwerte Mantel Krustenentwicklung Mineraldatierung

Keywords:

Isotope Geology Geochronology Initial ratios Mantle Crustal evolution Mineral dating

* Diese Arbeit gibt in den Grundzügen den Inhalt eines Vortrages wieder, der im Rahmen der Veranstaltung "Tag der offenen Tür" der Abteilung Isotopengeologie und Geochronologie an der BVFA Arsenal am 18. und 19. November 1992 in Wien vom Autor gehalten wurde.

Adresse des Autors: Address of the author: A. Prof. Dr. Martin Thöni Institut für Geologie der Universität Wien Geozentrum, Althanstraße 14 A-1091 Wien

Mitt. Ges. Geol Bergbaustud. Österr.	Bd. 39/40	S. 187–209	Wien 1996

Inhalt

Zu	sammenfassung, Abstract	189
1.	Grundlagen	
2.	Historisches	190
3.	Meteorite, Erdalter und Initialwerte	191
4.	Isotopenentwicklung auf der Erde	191
	4.1. Erdmantel	
	4.2. Xenolithe	192
	4.3. Basalte und Gabbros	
	4.4. Granite, Sedimente und die Entwicklung der Kontinente	195
5.	Datierung überprägender Ereignisse	
	5.1. Gesamtgesteine	
	5.2. Mineraldatierung	
6.	Schlußfolgerungen	207
7.	Literatur	
	sammenfassung, Abstract	189
1.	Introduction	189
2.	Historical background	190
3.	Meteorites, the age of the earth and initial isotopic compositions	
4.	Isotope evolution on earth	
	4.1. Mantle	192
	4.2. Xenoliths	192
	4.3. Basalts and gabbros	
	4.4. Granites, sediments and continental growth	
5.	Dating secondary events	
	5.1. Whole rocks	200
	5.2. Mineral dating	
6.	Conclusions	
_	Literature	

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Einführung in das Arbeitsgebiet der Isotopengeologie werden die wichtigsten langlebigen Radionuklide und ihre Einsatzmöglichkeiten als Chronometer und geochemische Indikatoren vorgestellt. Anhand von Beispielen der neueren Literatur werden dann die isotopengeochemische Charakterisierung der irdischen Kruste in Verbindung zum oberen Erdmantel dargestellt und Modelle zu ihrer Entwicklung in der Zeit diskutiert. Das U/Pb-, Lu/Hf- und Sm/Nd-System spielen dabei eine besondere Rolle. Neue Analysenergebnisse aus den Ostalpen werden als ergänzende Vergleichsbeispiele herangezogen. Die vorliegende Arbeit ist eher als Überblick für den allgemein interessierten Leser, weniger für den Insider konzipiert.

Abstract

After a brief introduction to the field of isotope geology the most important long-living radionuclides are described together with their possible applications as chronometers and geochemical tracers. Using examples from the recent literature, the isotope characteristics of the earth's crust in connection with the upper mantle are described and models are discussed for its evolution in time. The U-Pb, Lu-Hf and Sm-Nd systems play a prominent role in this respect. New isotopic results from the Eastern Alps are shown as additional examples. The compilation may be useful for the reader more generally interested in geological problems, rather than for the specialist.

1. Grundlagen

Isotopengeologische Überlegungen werden meist unmittelbar mit den Begriffen Zeit, Zeitmessung oder Altersbestimmung in Verbindung gebracht. Der natürliche radioaktive Zerfall ist die Grundlage dafür, daß quantitative Überlegungen über Veränderungen der Materie in der Zeit angestellt werden können.

Von den ca. 1700 bekannten Atomarten stellt nur ein kleiner Teil, nämlich gut 15 Prozent, stabile Teilchen dar. Diese Isotope machen zusammen mit einer kleineren Anzahl natürlicher instabiler Nuklide das Periodensystem der Elemente aus. Kernstabilität ist also nicht die Regel, sondern eher eine Ausnahme im Zustand der Materie.

Vereinfachend kann man isotopengeologische Untersuchungen in drei Bereiche gliedern.

a) Stabile Isotope. Es ist jener Zweig, der aufgrund von Fraktionierungsprozessen durch physikalische und chemische Vorgänge Aussagen über Veränderungen in der Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Lithosphäre ermöglicht. Dieses Gebiet umfaßt unter anderem weit verbreitete Elemente wie H, C, N, O und S. Vor allem die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse liefern oft auch wichtige Informationen zu petrogenetischen Fragen.

- b) Das Feld der Kosmogenen Radionuklide eröffnete sich vollends erst mit der Entwicklung ultrasensitiver Massenspektrometer. Es fußt auf der Produktion von Nukliden durch Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Atomen der Atmosphäre oder an der Erdoberfläche. Isotope wie ¹⁰Be, ²⁶Al oder ¹⁴C liefern z.B. wichtige Aussagen zum Alter von biogenem Material (auch Karbonate), zum terrestrischen Alter von extraterrestischen Körpern (Meteorite) oder zur Entstehungsgeschichte junger mariner Sedimente (u.a. Mn-Knollen) sowie zur Datierung der Inlandeiskörper auf Grönland und in der Antarktis.
- c) Langlebige Radionuklide. Es sind jene instabilen Isotope einiger weit verbreiteter Spurenelemente (selten Hauptelemente), die sehr lange Halbwertszeiten, bis zum Mehrfachen des Erdalters, aufweisen. Sie liefern die wichtigsten Informationen zur Entwicklung der Kontinente und Ozeane und stellen vor allem in magmatischen und metamorphen Gesteinen meist die einzige Möglichkeit dar, eine direkte Zeitbestimmung durchzuführen. Die wichtigsten langlebigen Radionuklide sind ⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ¹⁴⁷Sm, ¹⁷⁶Lu, ¹⁸⁷Re, ²³²Th und ²³⁵U sowie ²³⁸U. Ihre Aussagemöglichkeiten sind im wesentlichen der Inhalt der vorliegenden Arbeit. Einen Überblick über Isotopenhäufigkeit, Zerfallsart, Halbwertszeit usw. gibt Tab. 1. Je nach Arbeitsansatz, den gewählten Untersuchungsmethoden und den daraus resultierenden Ergebnissen können Isotopendaten wichtige Beiträge zu folgenden Fragen liefern:
- A) Herkunft, geochemische Differenzierung und Entwicklung, geotektonische Entstehungssituation sowie sekundäre Veränderung des Ausgangsmaterials einer Gesteinsserie. Als geochemische Indikatoren ("tracer") liefern die langlebigen Radionuklide wichtige Informationen zu sekulären globalen Prozessen in Kruste und Mantel (Isotopenentwicklungsdiagramme, siehe unten). Es ist das Feld der Isotopengeochemie bzw. Isotopengeologie im weiteren Sinne. Die Überlegungen sind im zeitlichen Sinn oft rein qualitativ.
- B) Als Chronometer, in der Geochronologie, liefern die radioaktiven Isotope Zeitinformationen im engeren Sinne, die über interne Isochronen (Gesamtgesteinsisochronen, Mineralisochronen) erhalten werden und direkte Aussagen über die zeitliche Entstehung (Bildung, Kristallisation) oder die durchgreifende Umwandlung einer definier-

Tabelle 1: Wichtige	langlebige	Radionuklide	und deren	Zerfallsprodukte

Table 1: Important	long-living	radionuclides	and their	radiogenic	products
Table 1. Important	TOILE-ILVILLE	radionachaes	and then	radiogenic	products

Radioaktives Mutterisotop	Isotopen- häufigkeit (%)	Zerfallskonstante $\lambda (a^{-1})$	Halbwerts- zeit (a)	Zerfallsart	Stabiles Toch- terisotop
⁴⁰ K	0,01167	5,48 x 10 ⁻¹⁰	1,27 x 10 ⁹	β ^{+,} E.C., β ⁻	⁴⁰ Ar, ⁴⁰ Ca
⁸⁷ Rb	27,835	$1,42 \times 10^{-11}$	$4,89 \times 10^{10}$	β^-	87_{Sr}
138 _{La}	0,089	$6,30 \times 10^{-12}$	1,1 x 10 ¹¹	E.C., β ⁻	¹³⁸ Ba, ¹³⁸ Ce
$^{147}\mathrm{Sm}$	14,97	$6,54 \times 10^{-12}$	1,06 x 10 ¹¹	α	$^{143}\mathrm{Nd}$
176 _{Lu}	2,59	1,94 x 10 ⁻¹¹	3.5×10^{10}	eta^-	176 H f
187 _{Re}	62,602	$1,52 \times 10^{-11}$	$4,56 \times 10^{10}$	β-	187Os
²³² Th	100,0	$4,9475 \times 10^{-11}$	1,401 x 10 ¹⁰	Kettenzerfall	208Pb
235 _U	0,72	$9,8485 \times 10^{-10}$	$7,038 \times 10^8$	Kettenzerfall	$^{207}\mathrm{Pb}$
238 _U	99,274	$1,55125 \times 10^{-10}$	4,468 x 10 ⁹	Kettenzerfall	206 _{Pb}
E.C. = Electro	n capture, Elektroi	neneinfang			

ten Gesteinsserie liefern. In günstigen Fällen sind Aussagen zu beiden Fragenkreisen möglich.

2. Historisches

Die Frage nach dem Alter der Erde ist für die Isotopengeologie von grundsätzlicher Bedeutung. Die Beantwortung dieser Frage hat die junge abendländische Naturwissenschaft über mehr als zwei Jahrhunderte intensiv beschäftigt und sie hängt unmittelbar mit dem Aufstieg der Geologie zur Wissenschaft zusammen.

Noch 1650 verkündete der englische Bischof Ussher, daß die Erde im Jahre 4004 vor Christus erschaffen worden sei. Theologische Dogmen beherrschten im Abendland bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts naturwissenschaftliche Fragen. Im krassen Gegensatzerscheinen uns dazu heute etwa die mythologischphilosophischen Denkansätze der alten Inder. Nach ältesten schriftlichen Überlieferungen, auf die sich auch das Mahabharata stützt, umfaßt ein Kalpa, ein Erdzeitalter 8,64 x 10⁹ Jahre. Im gegenwärtigen Kalpa haben wir etwa die Hälfte durchschritten, sein Anfang wäre also knappe viereinhalb Milliarden Jahre vor heute anzusetzen - eine erstaunlich interessante Zahl, wenn wir sie mit jener vergleichen, die mit modernen naturwissenschaftlichen Analysemethoden erhalten wurde.

Die Entwicklung der Geologie zur Wissenschaft hängt wesentlich mit einem Namen zusammen: James Hutton (1726–1797). Bei seinen ausgedehnten Exkursionen um seine schottische Heimatstadt Edinburgh kam er zur Überzeugung, daß die gleichen Prozesse, die in der Gegenwart die Erdoberfläche formen, diese auch in der Vergangenheit kontinuier-

lich geformt hätten und sie auch in Zukunft formen würden. In seinem berühmten Buch "Theory of the Earth" (1785) formulierte er das Konzept des "Uniformitarianism". Daraus entwickelte sich unter fortschrittlich denkenden Geologen nach und nach die Vorstellung, daß die Erde in der Tat sehr alt sein müsse.

Diese im 19. Jahrhundert weit verbreitete Theorie wurde ganz unerwartet durch einen Vertreter der sogenannten exakten Naturwissenschaften, den berühmtesten englischen Physiker seiner Zeit, William Thomson (besser bekannt als Lord Kelvin) stark bekämpft. In seiner bekannten Rede von 1897 zu diesem Thema nannte er ein wahrscheinliches Alter für die Erde von 20 – 40 Millionen Jahren. Kelvin versuchte seine Vorstellungen mit exakten mathematischen Berechnungen zu belegen und eine wichtige Beweiskette für ihn bildete dabei die Abkühlungsgeschichte der Erde: Er betrachtete die Erde als einfach auskühlenden Körper.

Mitten in diesen wissenschaftlichen Streit platzte eine Entdeckung wie eine Bombe: Es war die Entdekkung der Radioaktivität, die 1896 durch H. Becquerel der Akademie der Wissenschaften in Paris bekannt gegeben wurde. Die Entdeckung der Radioaktivität hatte tiefgreifende Auswirkungen auf Forschungszweige wie Kernphysik und Radiochemie, aber nicht weniger auf die gesamten Erdwissenschaften. Durch diese und weitere um die Jahrhundertwende gewonnene neue Erkenntnisse, etwa die mathematische Formulierung des radioaktiven Zerfalls durch E. Rutherford und F. Soddy, war es nun möglich, Daten zu zwei wichtigen Fragen in der Geologie direkt analytisch zu gewinnen:

- zur Wärmeproduktion in Gesteinen und
- zum absoluten Alter von Mineralien und Gesteinen.

Die ersten Altersbestimmungen wurden von B. Boltwood (1907), einem amerikanischen Chemiker, publiziert und sie zeigten auf Anhieb, daß das Erdalter ein Vielfaches der von Kelvin wenige Jahre zuvor genannten Zahl betragen mußte. Auch war durch die neue Entdeckung belegt, daß Radioaktivität ein exothermer Prozeß ist, daß die Erde also nicht als ein einfach auskühlender Körper betrachtet werden kann. Für den erfolgreichen Einsatz isotopengeologischer Methoden bedurfte es aber noch weiterer wichtiger Erkenntnisse, bzw. technischer Erfindungen, die wesentlich mit zwei Namen, nämlich F.W. Aston und A.O. Nier in Verbindung gebracht werden: Die exakte isotopische Gliederung der Materie und die Entwicklung bzw. Verbesserung von Massenspektrometern, dem Grundinstrument in der modernen Isotopenanalyse.

3. Meteorite, Erdalter und Initialwerte

Da auf unserer Erde keine Gesteine aus der Zeit ihrer Akkretion bekannt sind, ist es notwendig, auf extraterrestrisches Material zurückzugreifen, um über den zeitlichen Ablauf frühester Bildungsprozesse überhaupt Aussagen machen zu können.

Meteorite sind Fragmente ehemals größerer Körper, die sich in der Frühzeit unseres Sonnensystems gebildet haben. Viele Meteorite gelten als primitive Materie, da sie seit ihrer Entstehung nahezu keine chemische Fraktionierung erlebt haben. Damit geben diese Körper nicht nur Hinweise auf die ursprüngliche Elementverteilung, sondern auch auf die primitivste isotopische Zusammensetzung der Materie. Viele Autoren sind der Ansicht, daß zwischen den meisten bekannten Meteoriten eine genetische Beziehung besteht (z.B. KURAT 1988). Ausnahmen bilden etwa die Shergottite und Nakhlite (JAGOUTZ & WÄNKE 1986).

Für die Isotopengeologie liefern sowohl Steinmeteorite (Chondrite, Achondrite) als auch Eisenmeteorite grundlegende Informationen. Einen wesentichen Impuls erfuhr dieser Forschungszweig auch durch die bemannten Mondlandungen. Die Untersuchung zahlreicher Meteorite und Mondproben mit verschiedenen Isotopensystemen ergab, daß das Bildungsalter dieser Körper ziemlich konstant bei 4,5 bis 4,6 Ga liegt. Diese Information wurde auch auf die Erde übertragen, d.h. man nimmt für die Erde ein mittleres Alter von 4,55 Ga an. Für die vorliegende Betrachtung kann man aufgrund zahlreicher geochemischer Informationen davon ausgehen, daß die ursprüngliche

Erde chondritische Zusammensetzung hatte (vgl. WÄNKE et al. 1984).

Die wichtigere Zahl, die aus den verschiedenen Isochronen an Meteoriten und Mondgesteinen für isotopengeologische Überlegungen herauszulesen ist, stellt aber nicht so sehr das Alter, als vielmehr die Information über die primäre isotopische Zusammensetzung dar. Konkordanz in den Altersergebnissen an Meteoriten mit verschiedenen Zerfallssystemen wird in der Isotopengeologie als Beweis dafür genommen, daß sich Erde und Meteorite zur gleichen Zeit aus einem isotopisch homogenen Solarnebel gebildet haben. Die Initialwerte stellen somit die niedrigsten absoluten Verhältniszahlen, die unradiogensten Verhältnisse dar, die wir für ein betreffendes Isotopensystem kennen, denn aufgrund des radioaktiven Zerfalls ist dieses Verhältnis seither in jedem Fall gewachsen. Einen vereinfachten Überblick über die Anfangsverhältnisse, wie sie an Meteoriten gemessen wurden, gibt Tab. 2.

Tabelle 2: Mittlere Initialwerte für die wichtigsten radiogenen Isotope, wie sie aus der Analyse von Stein- (Sr, Nd, Hf) und Eisenmeteoriten (Os, Pb) gewonnen wurden. Werte aus FAURE (1986)

Table 2: Mean initial values of the most important radiogenic isotopes, as measured on stony (Sr, Nd, Hf) and iron meteorites (Os, Pb). Data from FAURE (1986).

Zerfallspaar	Isotopen- verhältnis	Initialwert, 4,55 Ga
⁸⁷ Rb– ⁸⁷ Sr	87Sr/86Sr	0,69899
147Sm-143Nd	143Nd/144Nd	0,50675
¹⁸⁷ Re ¹⁸⁷ Os	187Os/186Os	0,807
176 Lu =176 H f	176 Hf/ 177 H f	0,27978
238U-206Pb	206Pb/204Pb	9,3066
235U-207Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	10,293
232Th-208Pb	208Pb/204Pb	29,475

Die Pb-Isotopenverhältnisse wurden an Troilit (FeS) des Eisenmeteorits Canyon Diablo gemessen (CHEN & WASSERBURG 1983)

4. Isotopenentwicklung auf der Erde

Eines der markantesten geologischen Merkmale unserer Erde, das zugleich ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zu den anderen Planeten in unserem Sonnensystem darstellt, ist das Vorhandensein von zwei lithologisch-chemisch deutlich verschiedenen Krustentypen (Tab. 3): leichte, stabile kontinentale Kruste und schwere instabile ozeanische Kruste,

kurz auch Kontinente und Ozeane genannt. Als Lithosphäre bezeichnen wir die Kruste und einen Teil des oberen Mantels (bis ≥200 km unter den Kontinenten); sie bildet eine thermische Grenzschicht zu tieferen Teilen des Mantels (Asthenosphäre), der von globalen Konvektionssystemen beherrscht wird. Die kontinentale und die ozeanische Kruste sind das Produkt von Differentiation und Entwicklung aus dem oberen Mantel (aber vielleicht auch von komplexen Rückmischungsprozessen = Recycling, in das Ausgangsreservoir, z.B.: ARNDT & GOLDSTEIN 1989), die sich, wie wir heute wissen, zeitlich nahezu über die gesamte Erdgeschichte erstreckt. Die ozeanische Kruste hat eine mittlere Dicke von nur fünf bis acht km, während jene der Kontinente stark variiert und in Orogenzonen, wie den Anden oder dem Himalaya, Mächtigkeiten von 70 km erreicht. Die Plattentektonik liefert jene Theorie, die die meisten geologischen Prozesse, in die Ozeane und Kontinente in ihren komplexen Bewegungen involviert sind, zu erklären vermag. Da die Kruste der heutigen Ozeane nach zahlreichen Forschungsergebnissen der letzten Jahrzehnte jedoch maximal nur 200 Ma alt ist, haben wir nur über die Kontinente die Möglichkeit, die geochemische und isotopische Entwicklung älterer Zeitabschnitte zu rekonstruieren.

4.1. Erdmantel

Eines der grundsätzlich diskutierten Probleme, die die Interpretation und die daraus gezogenen allgemeinen Schlußfolgerungen von Isotopendaten (z.B. an OIB = Basalte ozeanischer Inseln) unmittelbar betreffen, ist die Frage nach einem Lagenbau im Erdmantel. Zwei Möglichkeiten werden diskutiert (THOMPSON 1991).

- a) Mantelweite Konvektion und damit das Fehlen abrupter chemischer Unterschiede zwischen sogenanntem oberen und unterem Mantel.
- b) Eine aus seismischen Daten abgeleitete Diskontinuität in ca. 670 km Tiefe spiegelt eine chemisch-thermische Grenzschicht wider. Folgt man dieser Interpretation, so ergibt sich ein Zweilagenmodell, in dem ein chemisch primitiverer unterer Mantel von einem differenzierten oberen Mantel abzutrennen ist. Die beiden Reservoirs haben (seit unbekannter, aber sehr langer Zeit) keinen Austausch gehabt und der obere Mantel hat demnach eine eigenständige Differentiationsgeschichte.

Vorwegnehmend kann gesagt werden, daß gerade die Isotopengeologie das unter b) genannte Modell stark unterstützt. Massenbilanzüberlegungen haben ergeben, daß sich die Kontinente aus nur etwa 30–40 % des Mantels (entsprechend etwa dem Volumen des oberen Mantels) gebildet haben. Demnach müßten

etwa zwei Drittel des Mantels noch einen "primitiven" Zustand (undepleted) beibehalten haben (JACOBSEN & WASSERBURG 1979, O'NIONS et al. 1979).

Direkte Informationen über den mineralogisch-chemischen und isotopischen Zustand des oberen Erdmantels beziehen wir aus zwei Gesteinsgruppen: den Mantelxenolithen und aus der großen Gruppe der basaltischen Gesteine.

4.2. Xenolithe

Es sind vor allem die in Alkalibasalten weltweit verbreiteten Spinell-Lherzolithe, die wichtige Informationen über einen primitiven, weitgehend noch undifferenzierten Mantel Auskunft geben. Da diese Gesteine sehr schnell an die Erdoberfläche gefördert werden, zeigen sie häufig einen eingefrorenen, unveränderten Primärzustand. Analysen an sorgfältig ausgewählten Proben solcher Xenolithe zeigen das unveränderte Spektrum aller basaltischer Elemente, wir bezeichnen solche Gesteine als "nicht verarmt", als "undepleted" (JAGOUTZ et al. 1979). Die einheitliche Zusammensetzung entspricht ziemlich gut dem "Pyrolit-Modell" von RINGWOOD (1975).

Kombinierte Isotopenuntersuchungen (Os, Nd, Sr, Pb) an Xenolithen zeigen jedoch z.T. chemisch "anormale" Mantelzusammensetzungen und können dadurch indirekte Hinweise für Krustenbildungsprozesse liefern (WALKER et al. 1989).

4.3. Basalte und Gabbros

Die jungen ozeanischen Basalte werden als Produkte partieller Schmelzbildung des oberen Mantels aufgefaßt. Spurenelement- und Isotopenanalysen an solchen Gesteinen lassen daher Rückschlüsse sowohl auf den heutigen Zustand des oberen Mantels als auch auf dessen Entwicklung in der Zeit zu.

Ausgangspunkt für den Einsatz der langlebigen Radionuklide zur Interpretation von Isotopendaten magmatischer Gesteine bilden jene sekulären globalen Differentiationsprozesse, die zur Bildung der ozeanischen und der kontinentalen Kruste geführt haben. Bei diesen Prozessen kommt es zu einer chemischen Fraktionierung, und zwar derart, daß bestimmte Spurenelemente bevorzugt in der Kruste angereichert werden, während andere bevorzugt im Mantel verbleiben. Es besteht eine negative Korrelation zwischen Ionenradius und Valenz und eine positive Korrelation zwischen Ionenradius und der Anreicherung eines bestimmten Elementes in der Kruste. Großionige Elemente wie Cs, Rb, K, Ba werden stark in der kontinentalen Kruste angereichert, der obere Mantel, und damit die Basalte, die sich daraus

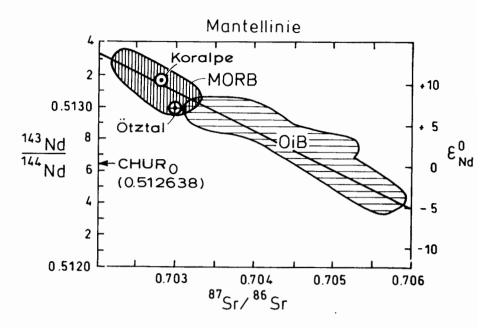
Tab. 3: Isotopensignaturen und Elementverhältnisse (qualitativ) einiger wichtiger Systeme in Kruste und Mantel (heute). Bezugspunkt für die Bezeichnungen "hoch" und "niedrig" ist die Zusammensetzung in Meteoriten.

Table 3: Isotope signatures and element ratios (qualitative) of some important systems in today's crust and mantle. The terms "high" and "low" refer to compositions relative to meteorites.

			Rb-Sr	Re-Os	Sm-Nd	Lu-Hf	U-Pb	O ₈₁ Q	³He/⁴He
¥		hohes	Rb/Sr	Erhöhtes,	Sm/Nd	Lu/Hf	Hohes U/Pb	O ₉₁ /O ₈₁	niedrig
0		Niveau	pun	variables	pun	pun	pun	hoch	$(R/R_a \le 0.04)^*)$
Z	¥		$^{87}\mathrm{Sr/^{86}Sr}$	Re/Os	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$\mathrm{JH}_{LL}/\mathrm{JH}_{9L}$	radiogenes Pb	$(\delta^{18}O \ge 10)$	
T	~	mittleres	hoch	und hoch	niedrig	niedrig	ı		
I	n	(Amphibolit-	(≥0,71)	radiogenes	(< 0,5125-				
Z	S	Fazies)		Os	≤ 0,5120)				
囝	T								
Z	H								
I									
A		tiefes							
L		(Granulit-					Weniger		
囝		Fazies)	Rb/Sr				radiogenes		
			pun				Pb		
			$^{87}\mathrm{Sr/^{86}Sr}$						
		Ozeanische	niedrig	Homogenes,	Hohes	Hohes	Variables	niedrig	hoch
		Kruste/	(≤0,70€	nahezu	Sm/Nd	Lu/Hf	U/Pb	$(5 - \le 8)$	
			-0,702)	chondritisches	pun	pun	pun		
		Oberer		Re/Os und	$PN^{44}N^{64}$	$_{ m JH}^{\prime\prime}/_{ m JH}^{9\prime}$	radiogenes		
		MANTEL		niedriges	(≥0,513)	(≥ 0,2829)	Pb		
				(0.9 - 1.1)	(MOKB)	(MOKB)			
				(Peridotite)					
*) R/F	 	*) R/R = $\frac{(^3\text{He}/^4\text{He})\text{ Probe}}{(^3\text{He}/^4\text{He})\text{ Probe}}$	þe						
	Ş	(3He/He) Luft	ft						

Abb. 1: Die "Mantellinie" wird definiert durch die streng negative Korrelation der Nd- und Sr-Isotopie aus MOR- und Ol-Basalten (aus FAURE 1986). Sie beruht auf dem gegenläufigen geochemischen Verhalten von Rb und Sm bzw. Sr und Nd. Mittelwerte für die Gabbros des Koralpen- und des Ötztalkristallins fallen ins MORB-Feld.

Fig. 1: The "mantle array" is defined by a clear negative correlation of the Nd and Sr isotope ratios from mid-ocean-ridge basalts (MORB) and most of the basalts from oceanic islands (OIB; from FAURE 1986). The explanation for this is given by the inverse geochemical behaviour of Rb and Sm vs. Sr and Nd. Mean values for gabbros from the Koralpe and the Ötztal Alps plot in the MORB field.



bilden, sind somit stark an solchen Elementen verarmt. Wir sprechen von lithophilen oder stark inkompatiblen Elementen (auch LIL = large ion lithophil elements genannt), da sie in die dichter gepackten Kristallstrukturen des oberen Mantels schlecht eingebaut werden können, also damit nicht gut verträglich sind. Die radioaktiven/radiogenen Mutter-Tochter-Isotope (vgl. Tab. 1) gehören im wesentlichen Elementpaaren an, die mehrminder gegensätzliches geochemisches Verhalten aufweisen, d.h. das das radioaktive Mutterisotop beinhaltende Element ist deutlich kompatibler oder inkompatibler als jenes, welches das radiogene Tochterprodukt beinhaltet. Zwei der wichtigsten (weil in gesteinsbildenden Mineralien weit verbreiteten) Elementpaare für die petrogenetische und geotektonische Interpretation von magmatischen Gesteinen stellen das Rb/Sr- und das Sm/Nd-System dar. Rb und Nd sind stärker in kontinentalen Gesteinen angereichert als Sr und Sm. Das gegensätzliche geochemische Verhalten der Mutterisotope dieser beiden Systeme schlägt sich klar in den radiogenen Isotopenverhältnissen von Sr und Nd nieder. Zahlreiche Analysen an Basalten mittelozeanischer Rücken (MORB; Schmelzen, die direkt dem oberen Mantel entstammen) und von ozeanischen Inseln (OIB) zeigen in einem Diagramm ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd gegen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr eine deutliche negative Korrelation (Abb. 1; aus FAURE 1986), die Darstellung ist bekannt als "Mantellinie" (mantle array) und sie ist der Bezugspunkt für die petrogenetische Interpretation komplexerer Systeme, z.B. für kontinentale Basalte oder für Granite. Es fällt auf, daß die MOR-Basalte sowohl für Nd als auch für Sr eine ziemlich einheitliche Isotopenzusammensetzung aufweisen: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ca. 0,51295–0,5133; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ca. 0,7023–0,7038). Die Mantellinie führte auch zur Abschätzung eines mittleren Rb/Sr-Verhältnisses für die Erde. Dieses zeitintegrierte mittlere Rb/Sr-Verhältnis leitet sich aus dem heutigen mittleren ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis von 0,704 \pm 0,002 (relativ zu BABI vor 4,5 Ga) ab. Es liegt bei ca. 0,028 \pm 0,011.

Die geringe Variation dieser genannten Isotopenverhältnisse in MOR-Basalten erlaubt weiters Rückschlüsse auf die sekulären Mischungsvorgänge im oberen Mantel. Der prozentuelle Anteil bei der Extraktion abgereicherter ("depleted") basaltoider Schmelzen aus einem fertilen Mantelreservoir kann deutlich variieren; er liegt nach petrologischen Überlegungen bei $\leq 1 - 30$ %. Diese relativ große Bandbreite müßte eine größere Variation der radiogenen Isotopenverhältnisse (etwa bei Nd) zur Folge haben, als wir derzeit beobachten. Daher ist anzunehmen, daß solche stärker fraktionierten Bereiche (HFR = highly fractionated mantle reservoirs, DePAOLO 1988) innerhalb geologisch relativ kurzer Zeiträume (wenige 100 Ma) durch eine effektive globale Homogenisierung im oberen Mantel wieder weitgehend zerstört werden. Nicht alle Isotopensysteme weisen jedoch in die gleiche Richtung eines homogenen oberen Mantels (z.B.: ZINDLER et al. 1982). Auf Abb. 1 sind in die bekannten Felder für MORund OI-Basalte Analysenpunkte aus zwei gabbroidenbasaltischen Gesteinsserien (bzw. deren eklogitisierten Abkömmlingen) aus den Ostalpen eingetragen. Sowohl für die Metabasite des Ötztals als auch für jene der Koralpe kann aufgrund der Sr- und Nd-Isotopie vermutet werden, daß die magmatischen Edukte dieser Gesteine in einem ozeanischen, MORB-

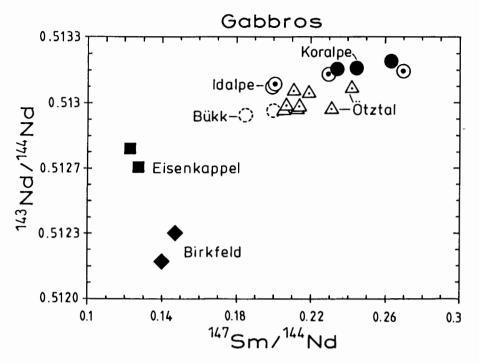


Abb. 2: Analysen gabbroider Gesteine aus den Ostalpen (Ostalpin) und Westkarpaten in einem Sm/Nd-Isochronendiagramm. Ozeanische und kontinentale (Birkfeld) Signaturen sind erkennbar.

Fig. 2: Analyses for gabbroid rocks from the Eastern Alps (Austroalpine unit) and the western Carpathians in a Sm-Nd isochron diagram. Oceanic (depleted) and continental (enriched) isotope signatures are discernible.

ähnlichen Milieu direkt aus dem oberen Mantel entstanden sind und diese primären Isotopensignaturen bis heute bewahrt haben. Die initialen Isotopenverhältnisse zur Zeit der magmatischen Kristallisation dieser Gesteine, die über interne Mineralisochronen ermittelt wurden, stimmen mit dieser Interpretation überein. Während die Metabasite aus dem Ötztal frühpaläozoische Bildungsalter um 520 bis 530 Ma aufweisen (MILLER & THÖNI 1993 in prep.), belegen die Alterswerte an den Gabbros der Koralpe eine "spätvariszische" Extension der Kruste, die die alpidische Entwicklung im Ostalpin einleitet (THÖNI & JAGOUTZ 1992).

Abb. 2 zeigt Analysenpunkte der in Abb. 1 diskutierten Gabbros im Vergleich zu Daten an anderen gabbroiden Gesteinen der Ostalpen und der Westkarpaten in einem Sm/Nd-Isochronendiagramm. Sinn des vorliegenden Diagramms ist nicht. Altersbeziehungen, sondern geochemische und isotopische Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede aufzuzeigen, um daraus Möglichkeiten zur Herkunft des Ausgangsmaterials bzw. dessen geotektonischer Zuordnung zu diskutieren. Es zeigt sich, daß die Gabbros der Koralpe sowohl in ihrem Sm/Nd- als auch in den Nd-Isotopenverhältnissen ganz den jungen, jurassischen Gesteinen der Idalpe (Tirol) gleichen, von denen bekannt ist, daß sie im Zuge der Hauptextensionsphase des penninischen Ozeans aus dem oberen Mantel gebildet wurden. Eine ähnliche Entstehungssituation können wir für die Gabbros aus der Meliatazone des nordungarischen Bükk-Gebirges und auch für die deutlich älteren Gabbros des Ötztales vermuten, wenngleich für manche dieser Proben Entstehung im Zuge der Entwicklung eines ozeanischen Inselbogens ebenfalls in Betracht gezogen werden kann. Die Gabbros von Eisenkappel (Kärnten), die in einer als frühmesozoisch datierten Serie von Graniten und Dioriten vorkommen, sind deutlich niedriger radiogen. Sie könnten in einem Inselbogenmilieu oder, allgemeiner, an einem destruktivem Plattenrand durch mehrminder deutliche Assimilierung einer krustalen Komponente entstanden sein. Die Proben aus dem unterostalpinen Kristallin bei Birkfeld (Steiermark) schließlich unterscheiden sich deutlich von allen anderen dargestellten Datenpunkten; sie zeigen typische kontinentale Signaturen, die auf Entstehung in einem subkontinentalen Mantel bzw. auf Kontamination des Ausgangsmaterials durch eine alte (unradiogene) krustale Komponente hindeuten. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation sind außerdem die absoluten Konzentrationen der untersuchten Elemente.

4.4. Granite, Sedimente und die Entwicklung der Kontinente

4.4.1. Allgemeines

Um die Entwicklung der Kontinente in der Zeit zu rekonstruieren, ist es notwenig, quantiative Informationen zu zwei Prozessen zu gewinnen:

a) Zum Grad der geochemischen Differenzierung in einer Gesteinsserie, d.h. zum Grad der An- bzw. Abreicherung bestimmter Elemente.

b) Zum Alter dieser Prozesse.

Die langlebigen Radionuklide (Tab. 1) liefern geochemische-isotopengeochemische und geochronologische Daten zu diesem Fragenkomplex. Ansätze, die Entwicklung der kontinentalen Kruste im Laufe der Erdgeschichte zu rekonstruieren, entstammen unterschiedlichen Überlegungen und Fachdisziplinen und die in der Literatur vorhandenen Modelle divergieren dementsprechend (vgl. TAYLOR & McLENNAN 1985, Fig. 10.1). Zwei konträre Vorstellungen können überlegt werden:

- Krustenwachstumsmodell, irreversible Differenzierung (crustal growth model).

Nach dieser Vorstellung wächst das Volumen der Kontinente im Laufe der Zeit, kontinuierlich oder diskontinuierlich; wegen der geringen Dichte kann Krustenmaterial nicht mehr effektiv in den Mantel zurückgeführt und damit homogenisiert werden.

– Krusten-Recycling-Modell (auch steady-state model). Nach dieser Vorstellung ist die kontinentale Kruste sehr früh in der Erdgeschichte gebildet worden und sie wird seither kontinuierlich in den Mantel zurückgeführt und damit vermischt. Das Volumen der Kruste nimmt im Laufe der Zeit nicht zu.

Natürlich ist eine Kombination dieser beiden extremen Modelle möglich.

Die Isotopengeologie unterstützt klar ein kontinuierliches, oder quasi-kontinuierliches, Krustenwachstumsmodell (TAYLOR & McLENNAN 1985, Fig. 10.9). Ein verstärkter Zuwachs neuer Kruste zeichnet sich für das Spätarchaikum ab (ca. 3-2,5 Ga). Granite im weiteren Sinn (die mehr als drei Viertel der Plutonite der Oberkruste ausmachen) und klastische Sedimente (auch in metamorpher Form) liefern die wichtigsten Daten. Das U/Pb-System in Zirkon, das Lu/Hf-System in Zirkon und das Sm/Nd-System im Gesamtgestein sind u.a. besonders geeignet, die frühe Entwicklungsgeschichte der Kontinente zu entziffern. Maßgebend hierfür sind die weite Verbreitung und die Resistenz des Materials bzw. dieser genannten Systeme gegen sekundäre überprägende Prozesse.

Nd-Isotopenanalysen an Graniten und kontinentalen Sedimenten wurden vor allem in den Achtzigerjahren weltweit dazu verwendet, um Modelle für die Entwicklung der kontinentalen Kruste zu erstellen. Sm/Nd-Modellalter am Gesamtgestein fußen auf der Vorstellung, daß die letzte wesentliche Veränderung im Sm/Nd-Verhältnis bei der Extraktion von neuem Material aus dem Mantel stattfindet. Allgemein wird angenommen, daß spätere intrakrustale Prozesse wie partielle Schmelzbildung und hochgradige Metamorphose, Erosion und sedimentäre Wiederaufbereitung das Sm/Nd-Verhältnis nicht mehr beeinflussen. Sm/Nd-Modellalter werden daher als Hinweis auf jenes Entwicklungsstadium kontinentaler Gesteine aufgefaßt, als diese, oder ihre krustalen Vorläufer, aus dem Mantel gebildet wurden (Mantelextraktionsalter ≅ Krustenverweilalter). Die Daten

werden in einem Diagramm ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, oder entsprechend E_{Nd}⁰, gegen die Zeit (t, in Ga) dargestellt (siehe unten). Über das Re/Os-System kann für krustale Gesteine ebenfalls ein Mantelextraktionsalter und analog für das entsprechende residuale Mantelreservoir ein "Schmelzextraktionsalter" (melt depletion age) berechnet werden (WALKER et al 1989).

Der E-Parameter (in gleicher Bedeutung auch für andere Systeme, wie Rb-Sr und Lu-Hf verwendet) ist die Übersetzung des ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd-Verhältnisses in einfache, ganzstellige Zahlen. Er gibt die Abweichung dieses Verhältnisses in Zehntelpromille-Einheiten vom chondritischen 143Nd/144Nd-Verhältnis an und kann sowohl für die rezente (\mathcal{E}_{Nd}^0) als auch für die initiale Isotopenzusammensetzung (ϵ_{Nd}^{t}) berechnet werden (sofern das Alter der Probenserie ausreichend genau bekannt ist). In einem Diagramm \mathcal{E}_{Nd}^0 gegen die Zeit t entwickelt sich ein Material mit konstantem Sm/Nd also entlang einer Geraden, deren Steigung vom Sm/Nd-Verhältnis abhängt. Das Modellalter ergibt sich aus dem Vergleich des für eine Probe gemessenen 143 Nd/ 144 Nd- (oder ε_{Nd}^0) und des zugehörigen Sm/Nd-Verhältnisses mit bestimmten Modellparametern (CHUR oder DM, siehe unten) nach der Formel:

$$\begin{split} T_{CHUR}^{Nd} &= \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left| \frac{143 \, Nd}{144 \, Nd} \right|^{0}_{Probe} - \left| \frac{143 \, Nd}{144 \, Nd} \right|^{0}_{CHUR}}{\left| \frac{147 \, Sm}{144 \, Nd} \right|^{0}_{Probe} - \left| \frac{147 \, Sm}{144 \, Nd} \right|^{0}_{CHUR}} + 1 \right] \\ T_{DM}^{Nd} &= \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left| \frac{143 \, Nd}{144 \, Nd} \right|^{0}_{Probe} - \left| \frac{143 \, Nd}{144 \, Nd} \right|^{0}_{DM}}{\left| \frac{147 \, Sm}{144 \, Nd} \right|^{0}_{Probe} - \left| \frac{147 \, Sm}{144 \, Nd} \right|^{0}_{DM}} + 1 \right] \end{split}$$

Darin bedeuten: λ = Zerfallskonstante für 147 Sm = 6,54 x $10^{-12}a^{-1}$; 0 = heute; CHUR = chondritic uniform reservoir; DM = depleted mantle reservoir. Das einheitliche chondritische Reservoir (CHUR) hat sich im Laufe der Erdgeschichte mit einem konstanten 147 Sm/ 144 Nd-Verhältnis (0,1967) von 143 Nd/ 144 Nd = 0,50675 (vor 4,55 Ga; siehe Tab. 2.) zu 143 Nd/ 144 Nd = 0,512638 (heute) entwickelt. Der Isotopenverhältniswert 143 Nd/ 144 Nd = 0,512638 entspricht also $\varepsilon_{\rm Nd}^0$ = 0 (heute). Gesteine, deren Sm/Nd-Verhältnis bei der letzten chemischen Fraktionierung im Vergleich zur chondritischen Entwicklungslinie (Bulk Earth; Meteorite) zu niedrigeren Werten verschoben worden ist, entwickeln im Laufe der Zeit

negative, solche, deren Sm/Nd-Verhältnis erhöht worden ist, entwickeln entsprechend positive ε-Werte. Die entstehenden Bereiche bezeichnen wir als "enriched" oder "depleted". Die Nd-Entwicklungskurve für den abgereicherten Mantel = Depleted Mantle (DM), mit rezenten & Werten von ca. +10 (Mittelwert für MOR-Basalte), wird in der Literatur unterschiedlich konstruiert (vgl. NÄGLER & STIL-LE 1993). T_{DM}-Alter können für ein und dasselbe Gestein je nach dem angewendeten Modell mehrminder stark divergieren. Das einfachste Modell nimmt eine lineare Entwicklung in der Zeit für das "depleted mantle reservoir" an (vgl. Abb. 4a). Ähnliche Überlegungen und Randbedingungen gelten für das Lu/Hf-System und, geochemisch antikorreliert sowie mit Einschränkung, auch für das Rb/Sr- und das Re/Os-System. Die Hauptunsicherheit bei der Interpretation von Sm/Nd-Modellaltern liegt in der Tatsache begründet, daß viele Sedimente und Granite Mischungen von Material aus verschiedenen Quellen darstellen. In all diesen Fällen gibt das Modellalter nur einen Mittelwert für die Verweilzeit des Materials in der kontinentalen Kruste bzw. ein Mindestalter für die älteren beteiligten Komponenten an. Eine kritische Betrachtung zu diesem Thema stellt die Arbeit von ARNDT & GOLDSTEIN (1987) dar.

4.4.2. Entwicklung der Kontinente

Auf der Suche nach den ältesten Gesteinen auf den Alten Schilden spielte lange Zeit das Gebiet um Goodthaab und Isua in SW-Grönland eine wichtige Rolle. Schon zu Beginn der Siebziger Jahre waren dort von MOORBATH et al. (1972) Granitgneise datiert worden (Amitsoq gneiss), die ein Rb/Sr-Isochronenalter von 3.7 ± 0.1 Ga aufwiesen. Zahlreiche weitere Untersuchungen ergaben, daß dieses Gebiet im Früharchaikum schon eine differenzierte kontinentale Kruste besaß, deren Bildung bis in die Zeit um 3,9 Ga zurückreichen dürfte. Neben Magmatiten wurden auch Metakonglomerate und Fe-reiche Sedimente entdeckt, die auf Anwesenheit von flüssigem Wasser schließen ließen. Nahezu alle wichtigen Isotopenmethoden: Rb-Sr, U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf, La-Ce wurden an diesen Gesteinen gewissermaßen getestet und gaben ziemlich gut konkordante Ergebnisse.

Als in höher differenzierten Gesteinen weit verbreitetes und darüber hinaus bei wiederholter sedimentärer Aufbereitung und metamorpher Überprägung sehr resistentes Mineral spielt Zirkon eine prominente Rolle bei der Datierung ältester gesteinsbildender Prozesse (z.B. DALRYMPLE 1991). Die Analyse

verschiedener Sieb- und Magnetfraktionen dieses Minerals mit der konventionellen U/Pb-Methode hatte sich schon seit den Fünfziger Jahren weltweit bewährt, barg jedoch oft auch unüberwindbare Hindernisse bei der Dateninterpretation in sich. Denn ähnlich wie Sm/Nd-Analysen am Gesamtgestein können U/Pb-Daten an Vielkorn-Aggregaten das Ergebnis einer Mischpopulation sein, die zwei oder mehr petrogenetischen Ereignissen entstammen. Einzelkörner können einen Schalenbau aufweisen, in dem die Kerne deutlich älter sind als die Ränder. Dieses Problem der Erfaßbarkeit isotopischer Inhomogenitäten im Kleinstbereich wurde durch die Entwicklung eines ganz neuen, des hochauflösenden Massenspektrometers SHRIMP in Canberra, Australien, überwunden (SHRIMP = sensitive high resolution ion microprobe). Mit Hilfe dieser Ionensonde konnten nun Bereiche von wenigen Zehnern Micron Ausdehnung in situ am polierten Mineralkorn analysiert werden. Es eröffneten sich mit einem Schlag ganz neue Möglichkeiten. Auch der isotopische Schalenbau komplex gebauter Zirkonkörner konnte nun im Detail aufgelöst werden.

Mit Hilfe dieser Analysemethode erhielten FROUDE et al. (1983) nahezu konkordante U/Pb-Alter an detritischen Zirkonen aus klastischen Metasedimenten (Mt. Narryer quartzite) des westaustralischen Yilgarn-Kratons um 4,1–4,2 Ga. Diese Mineralalter legten nahe, daß sich schon wenige 100 Ma nach der Akkretion der Erde eine SiO₂-gesättigte Kruste gebildet haben mußte. COMPSTON & PIDGEON (1986) publizierten U/Pb-SHRIMP-Daten an Zirkon aus den dem Mt. Narryer benachbarten Jack Hills, die mit 4276±6 Ma noch deutlich älter waren und die die ältesten heute bekannten krustalen Komponenten auf unserer Erde darstellen.

Die (bisher) ältesten Isotopendaten an Gesteinen wurden aus dem Kanadischen Schild bekannt. BOWRING et al. (1989) publizierten ein Sm/Nd-Modellalter von 4,1 Ga an einem tonalitischen Gneis aus der Slave Province Nordkanadas. Dieses Datum belegt (besser als die Zirkone aus dem Yilgarn Block, deren Muttergesteine bis heute unbekannt sind) die Existenz eines an lithophilen Elementen angereicherten, und damit auch eines komplementären abgereicherten (DM) Reservoirs deutlich vor 4 Ga.

Die Ausdehnung solcher früharchaischer Kruste ist allerdings ein Punkt der Diskussion. Gerade für diesen sehr weit zurückliegenden Zeitabschnitt der Erdgeschichte stehen die beiden oben beschriebenen Modelle-Kontinuierliches Krustenwachstum gegen Krustenrecycling – in scharfem Gegensatz zueinander. Lu/Hf-Analysen an Zirkon, dem wichtigsten Mineral für die Rekonstruktion der Hf-Ent-

wicklungslinie auf der Erde, lieferten wesentliche Informationen zu dieser Frage. Da Zirkonkerne jüngere Überprägungsereignisse oft überleben, damit eindeutige Zeitinformationen zu den ältesten Komponenten geben, die ein Gestein beinhaltet, sollten jüngere Sedimente einen erkennbaren Anteil älterer Zirkone enthalten, falls, wie im steady-state-Modell gefordert, ein großer Anteil der Kontinente schon im Früharchaikum gebildet worden wäre. STEVENSON & PATCHETT (1990) analysierten mit der Lu/Hf-Methode zahlreiche Zirkonfraktionen aus Quarziten verschiedener archaischer Vorkommen (Kanadischer Schild, Grönland, Schottland, Südafrika), fanden jedoch keine markanten Unterschiede zwischen den Zirkonaltern und den zugehörigen Gesteinsaltern (Sm/Nd-Modellalter). Dies mag als wichtiger Hinweis dafür gelten, daß früharchaische Kruste auf wenige kleine Vorkommen beschränkt war und ist damit in guter Übereinstimmung mit einem quasikontinuierlichen Krustenwachstumsmodell.

Im Gegensatz zu mittel- und spätarchaischen Gesteinen enthalten proterozoische Sedimente oft einen ansehnlichen Anteil von Zirkonen mit spätarchaischfrühproterozoischen Altern (TAYLOR 1990). Das ist ein Hinweis auf verstärktes Krustenwachstum in diesem Zeitraum. Die typischen felsischen Gesteine in den archaischen "greenstone belts" sind Na-reiche Tonalite-Trondhjemite. K-reiche Granite (mit negativer Eu-Anomalie) treten in diesen Serien nur untergeordnet auf, sie dominieren die kontinentale Kruste jedoch ab dem Frühproterozoikum (CAMPBELL & TAYLOR 1983). Diese Granite i.w.S. werden auch als "sekundäre Granite" bezeichnet, indem sie als ein Produkt intrakrustaler Schmelzbildungsprozesse angesehen werden und in der Folge wesentlich zur mechanischen Stabilisierung und damit der raschen Entstehung größerer kontinentaler Landmassen führten. Die Entwicklungskurve des Meerwassers, die im Frühproterozoikum einen drastischen erstmaligen Anstieg des 87Sr/86Sr-Verhältnisses zeigt, ist eindeutiges Indiz für dieses verstärkte Wachstum differenzierter, an lithophilen Elementen (wie Rb) stark angereicherter Kruste, was in der Folge zum verstärkten Eintrag von ⁸⁷Sr_{rad} über die kontinentalen Sedimente ins Meerwasser führte.

Wichtige Hinweise für den effektiven Krustenzuwachs, d.h. die Bildung neuer Kruste aus dem Mantel, im Laufe der letzten 3,5 Ga liefern die Sedimentgesteine. Abb. 3 zeigt eine Darstellung der stratigraphischen Alter verschiedener Sedimente gegen die entsprechenden Sm/Nd-DM-Modellalter (TNd_{DM}) nach TAYLOR & McLENNAN (1985). Nach den obigen Ausführungen datieren solche Alter den Zeitpunkt der Extraktion des Ausgangsmaterials aus dem Man-

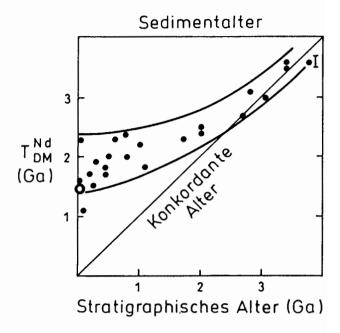


Abb. 3: Darstellung von T_{DM}-Altern gegen das stratigraphische Alter verschiedener Sedimentgesteinsserien nach TAYLOR & McLENNAN (1985). Das zunehmende Abweichen der Modellalter von der konkordanten Alterslinie zeigt, daß die meisten jungen Sedimente durch krustales Recycling entstanden sind. I = Isua (Früharchaikum, Südgrönland). BRA bezeichnet einen Mittelwert für die Daten an rezenten Flußsedimenten und Schwebstoffen des Westatlantiks (siehe Text).

Fig. 3: Plot of T_{DM}^{Nd} ages vs. stratigraphic ages of different sedimentary sequences (from TAYLOR & McLENNAN 1985). The increasing deviation of the model Nd ages from the concordant age line with decreasing time shows that most younger (Proterozoic to Phanerozoic) sediments are the result of crustal recycling. I = Isua, BRA = mean for recent British river sediments and particulates from the W-Atlantic (see text).

tel und nicht die Zeit der Ablagerung. Wie aus Abb. 3 deutlich zu erkennen ist, entfernen sich die Datenpunkte für die Modellalter in Richtung zu jüngeren Zeitabschnitten immer mehr von der konkordanten Linie, d.h. junge Sedimente weisen deutlich höhere DM-Modellalter auf als es dem Zeitpunkt ihrer (letzten) Sedimentation entspricht. Das Diagramm zeigt, daß viele Sedimente das Produkt wiederholten intrakrustalen Recyclings darstellen und daß damit der Zuwachs juveniler Kruste in jüngerer geologischer Zeit abgenommen haben muß.

Ein gutes Beispiel für diesen weltweiten Trend stellt der Datenpunkt BRA ganz links (auf der Ordinate) in Abb. 3 dar. Dieser Punkt repräsentiert sieben Analysen an rezenten Flußsedimenten aus Großbritannien sowie zwei Analysen an rezenten marinen Sedimenten (Schwebstoffe) des Westatlantiks (THÖNI et al. 1983). Die Geologie der Britischen Inseln variiert altersmäßig sehr stark: Das Alter der Gesteine liegt zwischen knapp 3 Ga im äußersten Nordwesten und Tertiär im Süden. Die analysierten Flußsedimente

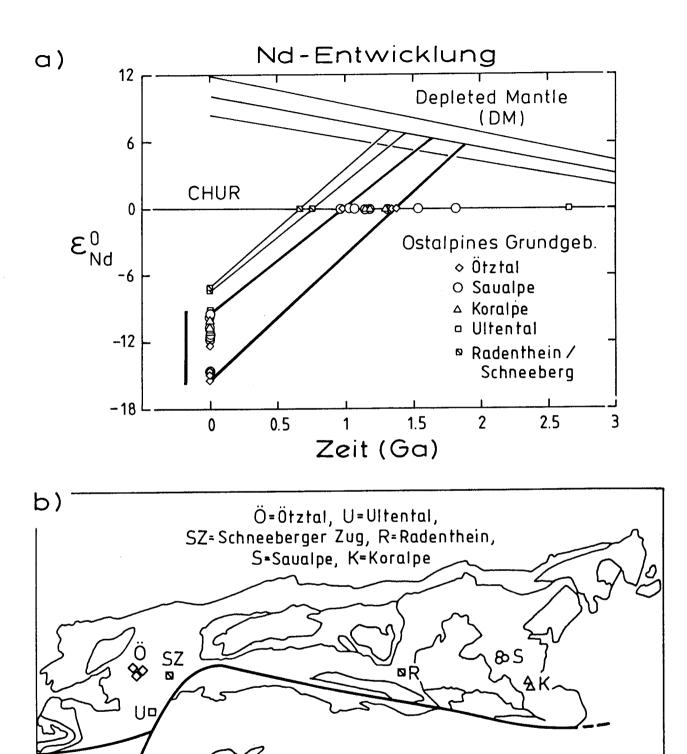


Abb. 4: Nd-Entwicklungslinien (4a) für Paragneise und Glimmerschiefer des polymetamorphen ostalpinen Kristallins (4b). Die DM-Modellalter häufen sieh um $1,6\pm0,1$ Ga und weisen vielleicht auf ein krustenbildendes Ereignis im Mittelproterzoikum hin.

50

100 km

Fig. 4: Nd evolution curves (4a) for paragneisses and micaschists from the polymetamorphic Austroalpine basement (4b). T_{DM}^{Nd} model ages concentrated around 1.6 \pm 0.1 Ga probably document a major crust-forming event.

entstammen Einzugsgebieten mit ganz unterschiedlichen Gesteinsaltern. Trotz dieser ungleichen Voraussetzungen liefern alle untersuchten Proben nahezu idente, stark negative \mathcal{E}_{Nd}^0 -Werte und sehr ähnliche Krustenverweilalter um 1,5 Ga. Diese Daten sind weiters in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus den großen Flußsystemen der Erde sowie an äolischen Sedimenten (z.B. GOLDSTEIN et al. 1984) und belegen die gute isotopische Durchmischung und die relativ lange Krustenverweilzeit der meisten jungen Sedimente auf der Erde. Der Zuwachs neuer Kruste im Phanerozoikum bleibt gering. Viele Autoren sind der Ansicht, daß gegen Ende des Archaikums etwa drei Viertel des heutigen Volumens der Kruste gebildet war. Daraus ergäbe sich ein effektiver Krustenzuwachs seit 2,5 Ga von maximal 1 km³/a. Abb. 4a zeigt Sm/Nd-Daten aus dem ostalpinen Grundgebirge in einem Diagramm \mathcal{E}_{Nd}^0 gegen die Zeit. Das analysierte Material sind polymetamorphe Paragneise und Glimmerschiefer; die Probenpunkte sind Abb. 4b zu entnehmen. Sie zeigen stark negative ε -Werte um -10 bis -15, typisch für altes, an inkompatiblen Elementen angereichertes Krustenmaterial. Die Schnittpunkte der Nd-Entwicklungslinien mit jenen des chondritischen Reservoirs CHUR bzw. des Depleted Mantle-Reservoirs liefern die entsprechenden Modellalter. Der Schnittpunkt mit dem DM-Reservoir kann als mittleres Krustenverweilalter des Gneis- und Glimmerschiefereduktes aufgefaßt werden, d.h. es ist der Zeitpunkt der Extraktion dieses Materials aus dem oberen Mantel. Dem Diagramm liegt eine lineare Entwicklung des DM-Reservoirs in der Zeitzugrunde (DM heute: 143Nd/144Nd = 0.513114; 147 Sm/ 144 Nd = 0.222; FAURE 1986). Es ist zu erkennen, daß die meisten Proben (mit Ausnahme von zwei Glimmerschiefern der Saualpe und eines Gneises aus dem Ultentalkristallin) mit ihren T_{DM}-Altern einen relativ engen zeitlichen Bereich abdekken. Der Mittelwert für 18 Proben liegt bei $T_{DM}^{Nd} = 1,61$ ±0,10 Ga. Diese Zahl wird als mittleres Krustenverweilalter für wichtige Teile des ostalpinen Kristallins aufgefaßt und kann auf ein markantes krustenbildendes Ereignis im Mittelproterozoikum hinweisen. Deutlich ältere oder jüngere Komponenten sind selten.

Daß das letzte Sedimentationsalter der Gesteine auch im vorliegenden Fall deutlich jünger sein dürfte als ihr entsprechendes Krustenverweilalter (vgl. Abb. 3), zeigt sich am Beispiel der beiden Glimmerschieferproben aus der Radentheiner Serie bzw. dem Schneeberger Zug. Diese Serien werden aufgrund von Metamorphosedaten und stratigraphischen Vergleichen als mögliches Altpaläozoikum interpretiert. Die

Sm/Nd-Modellalter dieser beiden Proben sind ebenfalls proterozoisch, doch mit Werten von 1,29 bzw. 1,18 Ga deutlich jünger als das typische polymetamorphe Kristallin und können damit auf jüngere krustenbildende Ereignisse hinweisen.

5. Datierung überprägender Ereignisse

Zum Zweck der Überlegung zeitlicher Fragen werden die radiogenen Isotopenverhältnisse meist in einem xy-Diagramm, dem Isochronendiagramm, dargestellt. Dieses Diagramm liefert zugleich Informationen zur chemischen Fraktionierung (Mutter/Tochter) und zum Ausmaß bzw. Verlauf der isotopischen Homogenisierung und Entwicklung in einem untersuchten System. Der Betrachtungsmaßstab kann im km-m-Bereich oder im mikroskopischen Bereich (Mineralkorn) liegen. Wir sprechen von "internen" Isochronen.

Radioaktives Mutterisotop (auf der Abszisse) und radiogenes Tochterisotop (auf der Ordinate) werden jeweils als Verhältnisse über einem stabilen Isotop des "Tochterelementes" (jenes Element, das die radiogene Tochter beinhaltet) dargestellt. Dies u.a. auch deswegen, weil der primäre = initiale Anteil des radiogenen Isotops (z.B. ⁸⁷Sr, ¹⁴³Nd, ¹⁸⁷Os usw.; vgl. Tab. 2, 3) im System nicht bekannt ist und erst indirekt über die Regressionsgerade ermittelt wird. Wir unterscheiden Gesamtgesteins- und Mineralisochronen.

5.1. Gesamtgesteine

Die Datierung eines aufgrund von geochemischpetrologischen und strukturellen Argumenten als kogenetisch interpretierten Intrusivkörpers kann z.B. über die Gesamtgesteinsanalyse versucht werden. Zwei wichtige Voraussetzungen müssen für die erfolgreiche Datierung erfüllt sein:

- ausreichende Fraktionierung, d.h. Variation in den Spurenelementverhältnissen des betrachteten Systems ("spread" in den Rb/Sr-, Sm/Nd-, Re/Os-Verhältnissen einer Probenreihe);
- -vollständige (und ausreichend schnelle) isotopische Homogenisierung der radiogenen Tochter im betrachteten System zur Zeit der "Bildung" des Gesteins (Kristallisation, Platznahme).

Sofern diese beiden Voraussetzungen erfüllt sind, kann eine Gesamtgesteinsisochrone als Zeitinformation auch dann signifikant sein, wenn das Ausgangsmaterial eine Mischung aus zwei oder mehreren geochemisch unterschiedlich differenzierten Komponenten darstellt. Dies trifft dann jedoch nicht mehr auf die Aussagekraft des Initialwertes zu (das ist der Durchstichpunkt der Regressionsgeraden durch die Ordinate).

Initialwerte an Material, das unmittelbar dem Erdmantel entstammt, haben vorrangige petrogenetische Aussagekraft. Stellt man verschiedene solche Initialwerte in einem xy-Diagramm gegen die Zeit dar, so erhalten wir ein Isotopenentwicklungsdiagramm: Es stellt die isotopische Entwicklung für ein bestimmtes Element auf der Erde dar (McCUL-LOCH & WASSERBURG 1978). Für das Sm/Nd-System beispielsweise lieferten Isochronen an archaischen Gesteinen aus Grönland, Schottland und Südafrika wichtige Informationen zur irdischen Nd-Entwicklung (HAWKESWORTH & CALSTREN 1984). Die Extrapolation dieser Entwicklungslinie in die Zeit 4,55 Ga vor heute zeigt, daß die Annahme eines chondritischen Anfangsverhältnisses für die Erde richtig ist. Initialwerte von Gesamtgesteinsisochronen, die deutlich abseits von diesen globalen Entwicklungslinien liegen, gelten als verändert. Im Rb/Sr-System etwa wird der Initialwert durch Metamorphoseeinflüsse relativ nach oben verschoben, Mischung von Krusten- und Mantelmaterial verschiebt das ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os-Verhältnis zu höheren, das ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd-Verhältnis zu tieferen Werten (vgl. Tab. 3).

5.2. Mineraldatierung

5.2.1. Allgemeines

Mit Ausnahme des K/Ar-Systems und, für bestimmte Fälle, des U/Pb-Systems erfordert jede Isotopenanalyse an einem Mineral die Analyse einer zweiten zugehörigen Komponente (Mineral, Korn- oder Magnetfraktion, Gesamtgestein), um die Steigung einer Geraden im Isochronendiagramm zu konstruieren und damit ein Alter zu berechnen. Sofern eine im Vergleich zu den analytischen Fehlern – ausreichend große Spreizung der Isotopenverhältnisse ("spread") gegeben ist, kann die errechnete Alterszahl als Hinweis auf die letzte isotopische Homogenisierung zwischen den beiden Komponenten gelten. Da jedoch ein und dasselbe Isotopensystem in verschiedenen Mineralien meist unterschiedlich resistent ist (vgl. Kap. 5.2.2.), sind gerade solche Zweipunktisochronen als Altershinweis vorerst mit großer Vorsicht zu behandeln. Ihre geochronologische Relevanz oder Bedeutungslosigkeit wird erst durch zusätzliche weitere Analysen, möglichst mit verschiedenen Systemen, überzeugend.

Minerale diskriminieren ganz unterschiedlich, je nach Kristallstruktur und -chemie, zwischen den in Tab. 1 aufgeführten Spurenelementen. Verteilungskoeffizienten, wie sie aus Mineralien, die im Gleichgewicht mit einer silikatischen Schmelze kristallisieren, ermittelt werden, sind eine Möglichkeit, das Verhalten solcher Spurenelemente zu beschreiben. Die Verteilungskoeffizienten sind von Temperatur, Druck, Sauerstoffugazität und der chemischen Zusammensetzung der Schmelze abhängig. Aufgrund dieser Komplexität stimmen Analysenergebnisse an natürlichen Mineralien bei weitem nicht immer mit experimentell ermittelten Vorstellungen überein. Besonders komplex werden diese Vorgänge im Bereich der Metamorphose, wo Umverteilung und isotopische Homogenisierung im festen Zustand durch Diffusion oder über eine externe fluide Phase bewerkstelligt werden müssen.

Die Eignung eines Minerals für die Datierung mit einem gegebenen Isotopensystem steigt mit steigender "Affinität" zur radioaktiven Mutter (relativ zur radiogenen Tochter). Beispiele sind etwa das Rb/Sr-System in Biotit, das U/Pb-System in Zirkon, das Re/ Os-System in Molybdänit oder das Sm/Nd-System in Granat. Granat ist das einzige gesteinsbildende Mineral, das insbesondere in metamorphen Serien gleichzeitig eine wichtige Zeitinformation und Aussagen über die PT-Entwicklung zuläßt. Obwohl weltweit zahlreiche Analysen belegen, daß Granat oft hohe Sm/Nd-Verhältnisse und damit günstige Voraussetzungen für die Datierung mit dieser Methode aufweist, ist dies nicht immer so. Dies zeigt, wie komplex die Kontrolle der Spurenelementzusammensetzung in natürlichen Mineralien ist. Die relevanten Mechanismen sind noch nicht vollständig geklärt. Neben den oben genannten Faktoren und dem Gesteinschemismus können darüber hinaus externe Fluids, chemisch-mineralogisch-strukturelle Inhomogenitäten im Kleinbereich (microdomains) sowie submikroskopische Einschlüsse (fest, flüssig) im Mineral selbst als weitere wichtige, aber selten quantifizierbare Faktoren vermutet werden, die die effektive Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung in Mineralkonzentraten beeinflussen.

Abb. 5 zeigt Ergebnisse an ultrareinen Granatseparaten (meist 100 mg-Probenmengen) aus verschiedenen Gesteinen der Ostalpen und der Böhmischen Masse, die mit der Sm/Nd-Methode analysiert wurden. Das Diagramm illustriert einige der oben angedeuteten Punkte. Generell ist eine negative Korrelation zwischen Nd-Konzentration und Sm/Nd-Verhältnis erkennbar. Dies ist eine generelle Erfahrung und kann u.a. mit der Präferenz dieser wenig elastischen Kristallstruktur für Kationen mit kleinerem Ionenradius erklärt werden (Sm hat einen kleineren Ionenradius als Nd). Die absoluten Gehalte beider Elemente sind jedoch nur sehr unklar mit dem Gesteinschemismus korrelierbar. Beispielsweise zeigen die Granate aus den Eklogiten des Ötztals (schraffierte Rautensignatur) niedrige bis hohe Nd-Gehalte

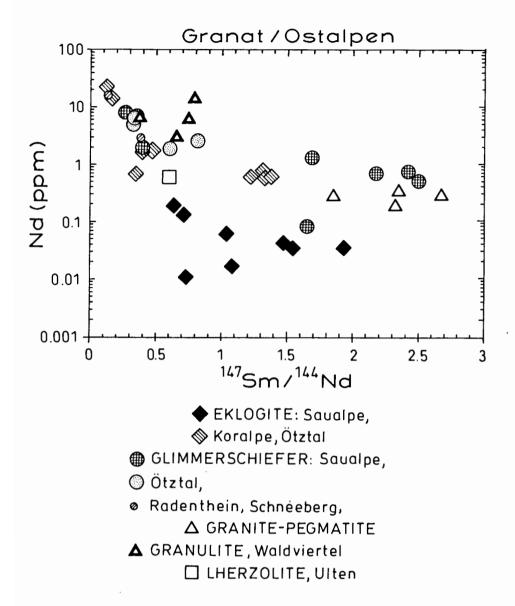


Abb. 5: Datenpunkte von Isotopenverdünnungsanalysen an Granatseparaten (100 mg-Proben) aus verschiedenen Gesteinen der Ostalpen und der Böhmischen Masse. Generell ist eine negative Korrelation zwischen Nd-Gehalt und Sm/Nd-Verhältnis zu erkennen. Nd-reiche Granate mit für die Datierung günstigen Sm/Nd-Verhältnissen (> 0.5) sind selten. Fig. 5: Isotope dilution data for garnet separates (100 mg samples) for different lithologies from the Eastern Alps and the Bohemian massif. Generally, a negative correlation between Nd concentration and Sm/Nd ratio is recognizable. Nd-rich garnets with favourable Sm/Nd

ratios (> 0.5) are rare.

und, damit negativ korreliert, hohe bis niedrige Sm/ Nd-Verhältnisse. Die Granate aus den Eklogiten der Saualpe zeigen extrem niedrige Nd-Gehalte, sie stammen aus metagabbroiden Gesteinen, die sehr stark an lithophilen Elementen verarmt sind. Die Granate aus den Glimmerschiefern der Saualpe weisen, obwohl in einer Nd-reichen Matrix gebildet, keine hohen Nd-Gehalte, jedoch ausschließlich außergewöhnlich günstige (hohe) Sm/Nd-Verhältnisse auf. Ein Gegenbeispiel sind die Granate aus den Granuliten des Waldviertels, die bei noch ausreichend hohen Sm/ Nd-Verhältnissen hohe Nd-Konzentrationen aufweisen. Das Diagramm demonstriert, daß der Gesteinschemismus allein kein ausreichendes Kriterium ist, um über Eignung oder Nichteignung eines Minerals für die Datierung zu entscheiden. In situ-Konzentrationsbestimmungen, etwa mit der Ionenmikrosonde, können für die Geochronologie eine wichtige Vorinformation liefern, sind jedoch für die Datierung bei niedrigen Spurenelementgehalten we-

der in Genauigkeit noch in der Reproduzierbarkeit ausreichend, da unter dem Binokular handgelesene Vielkornaggregate ganz anderen Beurteilungskriterien unterliegen als die Analyse einer wenige Zehnermikron großen, unter dem Rastermikroskop genau untersuchten Fläche.

5.2.2. Schließtemperatur und Bildungsalter

Die wesentliche Grundlage für die Interpretation von Altersdaten an Mineralien bildet das Konzept der Schließtemperaturen (DODSON 1973). Es besagt, daß ein spezifisches Isotopensystem in einem Mineral ab dem Unterschreiten eines mehrminder genau bekannten Temperaturintervalls als geschlossenes System betrachtet werden kann. Geochronologische Systeme können in diesem Sinne u.a. also auch als Geothermometer verwendet werden. Informationen zu den effektiven Schließtemperaturen erhält man von verschiedener Seite:

- aus zahlreichen regionalgeologischen Untersuchungen mit kombinierten thermobarometrischen und geochronologischen Ergebnissen;
- aus Bereichen der Kontaktmetamorphose;
- aus Tiefbohrungen;
- aus Diffusionsexperimenten im Labor.

Abb. 6 zeigt Schließtemperaturwerte aus der Literatur in einem Temperatur/Zeit-Diagramm, wobei, rein qualitativ, drei unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten zugrunde gelegt werden (aus: THÖNI 1988, ergänzt). Dies soll veranschaulichen, daß der absolute Wert für die effektive Schließtemperatur variieren kann und unter anderem eine Funktion der Abkühlgeschwindigkeit ist (DODSON 1973). Sehr langsame Abkühlung verschiebt die Schließtemperaturen zu niedrigeren Werten. Das ist durch die leicht nach rechts geneigte strichlierte Linie auf Abb. 6 angedeutet, die durch drei auf den Abkühlkurven unterschiedlich hoch gesetzte Datenpunkte für das Mineral Biotit verläuft. Entsprechend dieser Abhängigkeit sind die Zahlen auf der Abszisse zu interpretieren: Sie könnten z.B. Biotitabkühlalter aus der variszischen Zone Mitteleuropas mit stark divergierenden Hebungsraten darstellen.

Die Aufzählung in Tab. 4 gibt eine Auswahl von mittleren Schließtemperaturwerten (in °C) der in Abb. 6 dargestellten Datenpunkte aus der Literatur. Die Unsicherheit auf diese Werte beträgt häufig etwa ±50°C. Weitere Zeitinformationen zur thermischen Geschichte können das Sm/Nd-System in Titanit (> ca. 650°C) und vermutlich auch das Sm/Nd-System in Apatit liefern (THÖNI, unpubl. Daten).

Es ist anzunehmen, daß einer spezifischen Schließtemperatur eine analoge Öffnungstemperatur entspricht: jene Temperatur, bei der ein System in einem Mineral bei Wiederaufwärmung wieder zu einem offenen System wird: siehe den Datenpunkt "Öffnung" links in Abb. 6. Der Punkt "Einstellung" darüber deutet an, daß die spezifische Öffnungstemperatur bei durchschnittlichen Versenkungs- und Metamorphoseraten vermutlich überschritten werden muß, um das System vollständig auf die neuen Bedingungen einzustellen (resetting; THÖNI 1988 cum lit.). Aus Abb. 6 geht hervor, daß es nur wenige Minerale gibt, mit denen man mit Hilfe eines inhärenten radiogenen Isotopensystems den Zeitpunkt der Kristallisation bei hohen Temperaturen, also den Temperaturpeak des Ereignisses erfassen kann. Die

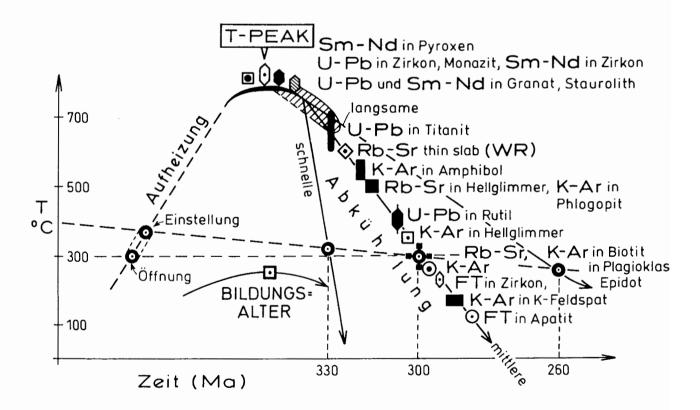


Abb.6: Schließtemperaturwerte aus der Literatur auf einer hypothetischen Aufwärmungs- und Abkühlkurve. Das schraffierte Feld rechts vom Temperaturmaximum (T-Peak) deutet die Unsicherheit für die Schließtemperatur des Sm/Nd-Systems in Granat an (aus: THÖNI 1988, ergänzt).

Fig. 6: Closing temperatures from the literature along a hypothetical curve of increasing and falling temperatures. The hatched field to the right of the T-peak indicates the uncertainties for the closing temperature of the Sm-Nd isotopic system in garnet (from: THÖNI 1988, modified).

Tabelle 4: Schließtemperaturwerte (in °C) für mittlere Abkühlgeschwindigkeiten aus der neueren Literatur **Table 4**: Some closure temperature values (°C) for geologically reasonable cooling rates

Isotopensystem / Mineral	Schließtemperatur (°C)	Literaturhinweis (Auswahl)
Sm-Nd in Klinopyroxen	≥ 800	SNEERINGER et al. 1984
U-Pb in Granat	ca. 800	MEZGER et al. 1988
U-Pb in Zirkon	≥ 750	TILTON et al. 1991
U-Pb in Monazit	725	PARRISH 1990
Sm-Nd in Zirkon	(≥ ca. 700)	v. QUADT 1992 (keine T-Angabe)
Sm-Nd in Granat	600, 900	MEZGER et al. 1992; COHEN et al. 1988
U-Pb in Staurolith	> 650	LANZIROTTI 1994 (Daten in Vorb.)
U-Pb in Titanit	670–500	MEZGER et al. 1991
Rb-Sr im Kleinbereich (WR)	ca. 600	THÖNI 1985
Rb-Sr in Muskowit	500	JÄGER et al. 1967
K-Ar in Hornblende	480	HARRISON 1981
K-Ar in Phlogopit	500	HARRISON et al. 1985
U-Pb in Rutil	420	MEZGER et al. 1989.
K-Ar in Hellglimmer	350-380	PURDY & JÄGER 1976
Rb-Sr und K-Ar in Biotit	300	ARMSTRONG et al. 1966
K-Ar in K-Feldspat	250	HARRISON et al. 1979
Zirkon FT (Spaltspuren)	≤ 250	HURFORD 1986
Apatit FT (Spaltspuren)	≤ 120	HURFORD 1986

meisten Systeme sind im Bereich > 600°C als offen zu betrachten und mit Hilfe weit verbreiteter Minerale wie etwa der Glimmer und Amphibole ist es nur möglich, einen Teil der Abkühlungsgeschichte zu rekonstruieren. Bildungsalter in sehr schwach metamorphen Serien können jedoch Hellglimmer liefern, die bei Bedingungen kristallisieren, die unter den Schließtemperaturen des Rb/Sr- oder gar des K/Ar-Systems liegen (vgl. Abb. 8). Für die Datierung hochmetamorpher (und magmatischer) Ereignisse eignet sich das U/Pb-System in Zirkon und Granat,

weiters das U/Pb-System in Monazit und vermutlich auch das Sm/Nd-System in Zirkon und in Pyroxen. Die Schließtemperaturwerte für das Sm/Nd-System in Granat sind ein Punkt der Diskussion in der neueren Literatur (vgl. TILTON et al. 1991). Die Angaben variieren zwischen 900°C (COHEN et al. 1988; vgl. auch VANCE & HOLLAND 1993) und 600°C (MEZGER et al. 1992), ja auch tiefere Werte sind bekannt (HUMPHRIES & CLIFF 1982; vgl. jedoch CORFU et al. 1993).

Abb. 7 zeigt den Versuch der Datierung der meta-

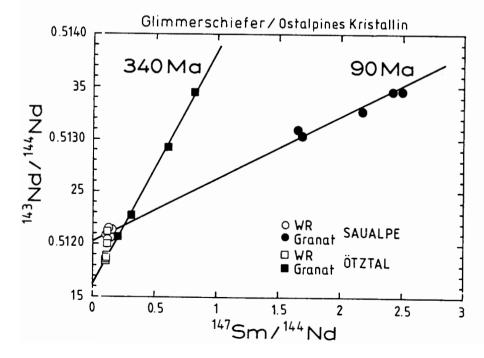


Abb. 7: Mittelwerte für Sm/Nd-Granatalter aus Glimmerschiefern zweier verschiedener Bereiche des ostalpinen Altkristallins (Saualpe, Ötztal). Die Proben aus dem Ötztal datieren das letzte, temperaturbetonte Stadium der variszischen Metamorphose, jene der Saualpe weisen auf eine kretazische amphibolitfazielle Prägung des Kristallins um 90 Ma hin.

Fig. 7: Mean Sm-Nd garnet ages for micaschists of two different parts of the Austroalpine basement (Ötztal Alps, Saualpe). The samples from the Ötztal Alps document the last temperature stage during pressure release of the Variscan metamorphism. The Saualpe samples, on the other hand, document a strong Cretaceous metamorphic event close to 90 Ma.

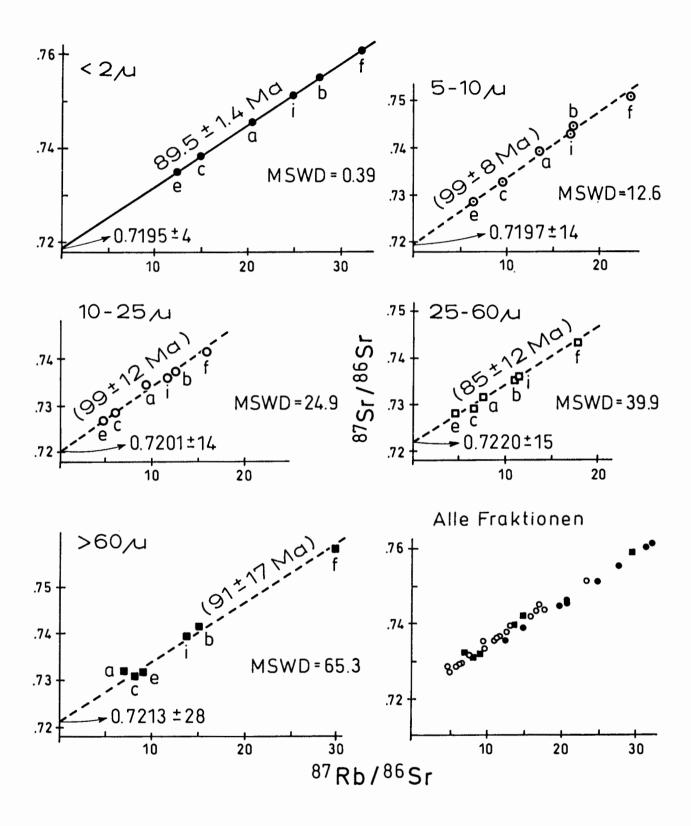


Abb. 8: Rb/Sr-Daten an hellglimmerreichen Feinfraktionen aus einem Mylonit des westlichen Ötztalkristallins. Die feinsten Fraktionen ($< 2\mu$) geben das Bildungsalter des Mylonits um 89.5 ± 1.4 Ma an. Die Daten der anderen Fraktionen sind aufgrund der Beimengung von Porphyroklasten-Bruchstücken nur unter Vorbehalt als geochronologisch signifikant zu betrachten.

Fig. 8: Rb-Sr data for white mica-rich fine fractions from a mylonite of the western Ötztal Alps. The most fine-grained fractions ($< 2\mu$) probably document the time of mylonitization with an age of 89.5 ± 1.4 Ma. The meaning of the "ages" for the other fractions is doubtful, due to incorporation of various amounts of porphyroclast material in the samples analyzed.

Tabelle 5: Rb/Sr-Daten an Feinfraktionen aus dünnen Scheiben eines schwachtemperierten Mylonits (T1521) aus dem westlichen Ötztalkristallin

Table 5: Rb/Sr data on fine fractions from thin slabs of a low-grade mylonite, western Ötztal basement

Scheibe/Fraktion	Rb ppm	Sr ppm	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	87 Sr/ 86 Sr $\pm 2\sigma_{m}$
a/ < 2μ	171,0	33,05	20,539	$0,74543 \pm 9$
5–10μ	158,8	34,52	13,398	$0,73919 \pm 7$
10–25μ	125,7	38,82	9,422	$0,73463 \pm 6$
25–60μ	111,3	42,89	7,552	0.73145 ± 6
> 60µ	124,7	51,97	6,984	$0,73203 \pm 12$
b/ < 2μ	191,7	27,54	27,664	0,75494 ±11
$5-10\mu$	179,1	30,80	16,938	$0,74457 \pm 6$
10–25µ	141,0	32,65	12,569	$0,73729 \pm 7$
25–60μ	128,9	34,24	10,962	$0,73536 \pm 8$
> 60µ	175,1	34,13	14,945	$0,74152 \pm 7$
c/ < 2µ	143,9	38,30	14,905	0.73854 ± 9
5–10μ	128,8	39,61	9,463	$0,73264 \pm 9$
10–25μ	89,0	42,89	6,035	$0,72844 \pm 7$
25–60µ	98,1	43,88	6,501	0,72911 ±23
> 60µ	122,3	43,58	8,166	$0,73103 \pm 6$
e/ < 2μ	123,7	39,69	12,366	$0,73521 \pm 6$
5–10μ	94,8	43,76	6,300	$0,72866 \pm 10$
$10-25\mu$	76,3	45,65	4,861	$0,72690 \pm 5$
$25-60\mu$	74,1	46,08	4,680	$0,72814 \pm 8$
> 60µ	122,3	39,09	9,052	$0,73110\pm10$
γ < 2μ	177,2	21,94	32,111	0,76041 ±14
$5-10\mu$	184,6	23,13	23,274	0,75091 ±18
10–25μ	133,4	24,60	15,800	$0,74143 \pm 25$
25-60µ	151,3	24,98	17,641	$0,74322 \pm 9$
$> 60\mu$	166,5	22,00	29,900	$0,75730 \pm 10$
/ < 2µ	170,8	27,33	24,829	$0,75085 \pm 11$
5–10μ	164,3	28,70	16,671	$0,74299 \pm 10$
10-25μ	122,6	30,54	11,638	$0,73607 \pm 6$
25–60μ	120,3	31,29	11,191	$0,73568 \pm 5$
$> 60\mu$	152,0	32,49	13,622	$0,73922 \pm 5$

morphen Prägung in zwei von der alpidischen Aufwärmung stark unterschiedlich erfaßten Bereichen des ostalpinen Grundgebirges, der Saualpe und des Ötztalkristallins, mit Hilfe des Sm/Nd-Systems in Granat. Das Problem der oben diskutierten Unsicherheit in der Schließtemperatur ist für die vorliegenden Fälle kaum relevant, da in beiden Gebieten die maximalen Metamorphosetemperaturen nicht wesentlich über 600°C gelegen haben dürften, für das genannte System/Mineral also wohl Bildungsalter zu erwarten sind. Die dargestellten Alterszahlen stellen Mittelwerte dar, Fehler sind daher nicht angegeben. Die individuellen Isochronenalterswerte für die einzelnen Granat-Gesamtgesteinspaare variieren zwischen 331 ± 2 bis 343 ± 1 Ma für das Ötztal und

zwischen 89 ± 2 und 93 ± 3 Ma für die Saulape.

Die Granate aus dem Ötztalkristallin stammen aus sillimanitführenden Gesteinen (± Andalusit); sie zeigen keine nennenswerte alpidische Überprägung. Die Mineralparagenese dokumentiert ein spätes Entwicklungsstadium der Metamorphose im Zuge der Druckentlastung, vermutlich also den letzten Temperaturhöhepunkt vor dem Einsetzen der regionalen Abkühlung. Diese ist mit Rb/Sr-Altern an Hellglimmern (Schließtemperatur 500 ± 50°C) im Zeitraum um 330/320–300 Ma erfaßt. Dagegen weisen die Granate aus dem Saualpenkristallin auf eine intensive altalpidische Metamorphose in Amphibolitfazies (mit Staurolith und Disthen) hin, deren letzter Höhepunkt etwa um 90 Ma erreicht war.

Abb. 8 schließlich soll einige Probleme bei der Datierung strukturbildender Prozesse illustrieren. Sie zeigt Rb/Sr-Daten an verschiedenen hellglimmerreichen Feinfraktionen aus einem Mylonit des westlichen Ötztalkristallins (Probe T1521; vgl. Abb. 4b). Die einzelnen Fraktionen der dargestellten Datenpunkte wurden aus angrenzenden, knapp zentimeterdicken Scheiben separiert, die den mineralogischen Lagenbau des Gesteins charakterisieren. Aus strukturellen Überlegungen geht hervor, daß die feinkörnigen Minerale ein Produkt dynamischer (Re-)kristallisation darstellen. Da die Temperaturen bei der Mylonitisierung knapp an der Grenze zur Grünschieferfazies lagen (THÖNI 1985), sind über das Rb/Sr-System an den neugebildeten Anteilen des Mylonits Bildungsalter zu erwarten. Das Gestein enthält aber auch noch einen geringen Anteil von Porphyroklasten, für die vollständige isotopische Homogenisierung jedenfalls in Frage steht.

Die Ergebnisse an den verschiedenen Kornfraktionen (Tab. 5) verdeutlichen das Verhalten des Rb/Sr-Systems bei intensiver Deformation aber gleichzeitig niedrigen Umgebungstemperaturen. Die Daten belegen, daß neben der Temperatur (Abb. 6) auch andere Faktoren wie das Einwirken einer fluiden Phase in Verbindung mit Verformungsvorgängen wesentlich für das Verhalten eines Isotopensystems verantwortlich sein können.

Die Kornfraktionen $< 2 \mu$ bestehen im wesentlichen aus Bruchstücken neugebildeter Hellglimmer; die Datenpunkte zeigen eine sehr gute Linearität ("Fit") und dieses Isochronenalter wird daher als das Alter der Deformation (Mylonitbildung) interpretiert. Mit steigender Korngröße jedoch wird die Variation in den Rb/Sr-Verhältnissen geringer und der Fit der Datenpunkte schlechter. Dies wird durch den MSWD-Wert (ein Maß für die Abweichung der Punkte von einer idealen Isochrone mit MSWD≤1) deutlich, der in gröberen Kornfraktionen stark ansteigt. Dies kommt auch durch die großen Fehler für die einzelnen Regressionsgeraden zum Ausdruck. Die von den feineren zu den gröberen Kornfraktionen sukzessive ansteigenden Initialwerte weisen auf zunehmenden Beitrag von (älterem) Porphyroklastenmaterial hin. Da es in den gröberen Kornbereichen offensichtlich zu keiner vollständigen, zumindest aber zu keiner sehr regelmäßigen Isotopenhomogenisierung bei der Mylonitisierung kam, können diese in Klammern gesetzten Alterszahlen nur unter Vorbehalt als zeitlich signifikant betrachtet werden.

Das Isochronendatum von 89.5 ± 1.4 Ma für die feinste Fraktion ist in Übereinstimmung mit anderen Daten an Myloniten der weiteren Umgebung (THÖNI

1988). Es dokumentiert die ersten Stadien der Abscherung an der Front der ostalpinen Grundgebirgsdecken in der frühen Oberkreide, unmittelbar nach dem Überschreiten des letzten altalpidischen Temperaturhöhepunktes nahe 90 Ma (Abb. 7).

6. Schlußfolgerungen

- 1. Die langlebigen Radionuklide liefern in Verbindung mit Isotopenanalysen an stabilen Isotopen (z.B. an Sauerstoff) wichtige Informationen zu den globalen Differentiationsprozessen in Kruste und oberem Mantel und deren Entwicklung in der Zeit. Die hauptsächliche Zeitinformation geben das U/Pb-, Sm/Nd-, Rb/Sr-, Lu/Hf- und Re/Os-System.
- 2. Ausgehend von einer initialen isotopischen Zusammensetzung vor 4,55 Ga, wie sie an Stein- und Eisenmeteoriten gemessen wurde, haben sich im Laufe der Erdgeschichte zwei geochemisch und isotopengeochemisch deutlich unterscheidbare Reservoirs entwickelt: die ozeanische Kruste und die kontinentale Kruste. Der obere Erdmantel ist dabei sukzessive an lithophilen Elementen verarmt.
- 3. Die Ergebnisse der Isotopengeologie unterstützen ein quasi-kontinuierliches Wachstum dieser Reservoirs seit mehr als 4 Ga.
- 4. Die ältesten bekannten Minerale (Zirkone aus dem westaustralischen Yilgarn-Kraton) sind knapp 4,3 Ga alt, die ältesten Gesteine (4,1 Ga) stammen aus dem Kanadischen Schild.
- 5. Ein verstärktes Wachstum der Kontinente wird aufgrund verschiedener Untersuchungen vor allem für das Spätarchaikum deutlich. Seit dem Proterozoikum beherrschen intrakrustale Schmelzbildung und Sedimentrecycling die gesteinsbildenden Prozesse in den Kontinenten. Der Zuwachs an neuer Kruste aus dem Mantel nimmt ab.
- 6. Die Krustenverweilalter (Sm/Nd-Modellalter) an den polymetamorphen Sedimenten des ostalpinen Grundgebirges häufen sich um 1,6 \pm 0,1 Ga. Dies kann auf ein krustenbildendes Ereignis im Mittelproterozoikum hindeuten.
- 7. Phanerozoische Überprägungsereignisse sind in diesen Gesteinen mit Hilfe der Mineraldatierung erfaßbar. Die alpidische Metamorphose erreichte in beachtlichen Teilen dieses alten Kristallins Temperaturen der Amphibolitfazies. Das Alter dieser Metamorphose ist mit Hilfe des Sm/Nd-Systems in Granat um 90 Ma datiert.

Dank. Diese Zusammenfassung entstand auf Anregung mehrerer Teilnehmer an der Veranstaltung "Tag der offenen Tür" der Abteilung Isotopengeologie/Geochronologie an der BVFA Arsenal am 18. und 19. November 1992. Herrn Prof. E. Schroll möchte ich besonders für diese Anregung danken.

Herrn Prof. W. Kiesl (Wien) danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Die in Abb. 2, 4 und 5 dargestellten Analysen wurden u.a. auch an Probenmaterial folgender Kollegen durchgeführt: Ch. Hauzenberger, W. Höller, F. Koller, Ch. Miller, G. Monsberger, P. Peindl, R. Schuster, J. Schweigl.

7. Literatur

- ARMSTRONG, R.L., JÄGER, E. & EBERHARDT, P. (1966): A comparison of K-Ar and Rb--Sr ages on Alpine biotites. Earth Plan. Sci. Lett., 1, 13–19, Amsterdam.
- ARNDT, N.T. & GOLDSTEIN, S.L., (1987): Use and abuse of crust-formation ages. Geology, **15**, 893–895, Boulder.
- —& GOLDSTEIN, S.L. (1989): An open boundary between lower continental crust and mantle: its role in crust formation and crustal recycling. — Tectonophysics, 161, 201–212, Amsterdam.
- BOWRING, S.A., KING, J.E., HOUSH, T.B., ISACHSEN, C.E. & PODOSEK, F.A. (1989): Neodymium and lead isotope evidence for enriched early Archaean crust in North America. — Nature, 340, 222–225, London.
- CAMPBELL, I.H. & TAYLOR, S.R. (1983): No Water, no Granites no Oceans, no Continents. Geophys. Res. Lett., 10/11, 1061–1064, Washington.
- CHEN, J.H. & WASSERBURG, G.J. (1983): The least radiogenic Pb in iron meteorites. — Fourteenth Lunar and Plan. Sci. Conf. Abstracts, Part 1, 103–104, Houston (Lunar and Planet. Inst.)
- COHEN, A.S., O'NIONS, R.K., SIEGENTHALER, R. & GRIFFIN, W.L. (1988): Chronology of the pressure-temperature history recorded by a granulite terrane. Contrib. Mineral. Petrol., **96**, 303–311, Heidelberg.
- COMPSTON, W. & PIDGEON, R.T. (1986): Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia. — Nature, 321, 766–769, London.
- CORFU, F., HEAMAN, L.M. & ROGERS, G. (1993): Timing of Archean metamorphism and Proterozoic reactivation in the Lewisian Complex, NW-Scotland: a U-Pb study of zircon, titanite and rutile. — Terra Abstracts, EUG IV, p. 384, Strasbourg.
- DALRYMPLE, G.B. (1991): The Age of the Earth. 474 pp., Stanford (Stanford University Press).
- DePAOLO, D.J. (1983): The mean life of Continents: Estimates of continent recycling rates from Nd and Hf isotopic data and implications for mantle structure. Geophys. Res. Lett., 10/8, 705–708, Washington.
- (1988): Neodymium Isotope Geochemistry. An Introduction. — 187 pp. Berlin–Heidelberg-New York (Springer Verlag).
- DODSON, M.H. (1973): Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. Contrib. Mineral. Petrol., **40**, 259–274, Berlin-Heidelberg.
- FAURE, G. (1986): Principles of Isotope Geology. 589 pp., New York (John Wiley & Sons).

- FROUDE, D.O., IRELAND, T.R., KINNY, P.D., WILLIAMS, I.S. & COMPSTON, W. (1983): Ion microprobe identification of 4,100–4,200 myr-old terrestrial zircons. — Nature, 304, 616–618, London.
- GOLDSTEIN, S.L., O'NIONS, R.K. & HAMILTON, P.J. (1984): A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. Earth Plan. Sci. Lett., **70**, 221–236, Amsterdam.
- HARRISON, T.M. (1981): Diffusion of ⁴⁰Ar in Hornblende.
 Contrib. Mineral. Petrol., **78**, 324–331, Heidelberg.
- —, ARMSTRONG, R.L., NAESER, C.W. & HARAKAL, J.E. (1979): Geochronology and thermal history of the Coast Plutonic Complex, near Prince Rupert, British Columbia. — Canadian Jour. Earth Sci., 16, 400–410, Ottawa.
- , DUNCAN, I., McDOUGALL, I. (1985): Diffusion of ⁴⁰Ar in biotite; temperature, pressure and compositional effects. — Geochim. Cosmochimica Acta, 49, 2461– 2468, New York – London.
- HAWKESWORTH, C.J. & CALSTREN, P.W.C. (1984): Radiogenic isotopes – some geological applications. [In:]HENDERSON, P. (ed.): Rare Earth Geochemistry, 375–421, Amsterdam (Elsevier).
- HUMPHRIES, F.J. & CLIFF, R.A. (1982): Sm-Nd dating and cooling history of Scourian Granulites, Sutherland.

 Nature, **295**, 515–517, London.
- HURFORD, A. (1986): Cooling and uplift pattern in the Lepontine Alps, South Central Switzerland and an age of vertical movement on the Insubric fault line. Contrib. Mineral. Petrol., **92**, 413–427, Heidelberg.
- JACOBSEN, S.B. & WASSERBURG, G.J. (1979): The Mean Age of Mantle and Crustal Reservoirs. Jour. Geophys. Res., **84**/B13, 7411–7427, Washington.
- JÄGER, E., NIGGLI, E. & WENK, E. (1967): Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. — Beitr. geol. Karte Schweiz, N.F., **134**, 67 p., Bern.
- JAGOUTZ, E., PALME, H., BADDENHAUSEN, H., BLUM, K., CENDALES, M., DREIBUS, G., SPETTEL, B., LORENZ, V. & WÄNKE, H. (1979): The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. — Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10, 2031–2050, USA.
- & WÄNKE, H. (1986): Sr and Nd isotopic systematics of Shergotty meteorite. Geochim. Cosmochimica Acta, **50**, 939–953, London-New York.
- KURAT, G. (1988): Primitive meteorites: an attempt towards unification. Phil. Trans. R. Soc. London, A **325**, 459–482, London.
- McCULLOCH, M.T. & WASSERBURG, G.J. (1978): Sm-Nd and Rb-Sr Chronology of Continental Crust Formation. Science, **200**, 124–140,
- MEZGER, K., HANSON, G.N. & BOHLEN, S.R. (1988): U-Pb systematics of garnet: dating the growth of garnet in the Late Archean Pikwitonei granulite domain at Cauchon and Natawahunan Lakes, Manitoba, Canada. — Contrib. Mineral. Petrol., 101, 136–148, Heidelberg.

- —, HANSON, G.N. & BOHLEN, S.R. (1989): Highprecision U-Pb ages of metamorphic rutile: application to the cooling history of high-grade terranes. — Earth Plan. Sci. Lett., 96, 106–118, Amsterdam.
- , ESSENE, E.J. & HALLIDAY, A.N. (1992): Closure temperatures of the Sm-Nd system in metamorphic garnets.
 Earth Plan. Sci. Lett., 113, 397–409, Amsterdam.
- —, RAWNSLEY, C.M., BOHLEN, S.R., HANSON, G.N. (1991): U/Pb garnet, sphene, monazite and rutile ages: implications for the duration of high-grade metamorphism and cooling histories, Adirondack Mts., New York. J. Geol., 99, 415–428.
- MILLER, Ch. & THÖNI, M. (1993): Origin of eclogites from the Austroalpine Ötztal basement (Tirol, Austria): geochemistry and Sm-Nd vs. Rb-Sr isotope systematics. — (Manus in prep.).
- MOORBATH, S., O'NIONS, R.K., PANKHURST, R.J., GALE, N.H. & McGREGOR, V.R. (1972): Further rubidium-strontium age determinations on the very early Precambrian rocks of the Godthaab district, West Greenland. Nature, Phys. Sci., 240, 78–82, London.
- O'NIONS, R.K., EVENSEN, N.M. & HAMILTON, P.J. (1979): Geochemical Modeling of Mantle Differentiation and Crustal Growth. Jour. Geophys. Res., **84**/B11, 6091–6101, Washington.
- NÄGLER, T. & STILLE, P. (1993): Remarks on depleted mantle evolution models used for Nd model age calculation. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 73, 375–381, Zürich.
- PARRISH, R.R. (1990): U-Pb dating of monazite and its application to geologic problems. Can. Jour. Earth Sci., 27, 1431–1450, Ottawa.
- PURDY, J.W. & JÄGER, E. (1976): K-Ar ages on Rock-Forming Minerals from the Central Alps. — Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova, **30**, 1–31, Padova.
- RINGWOOD, E. (1975): Composition and Petrology of the Earth's mantle. 618 pp., New-York (McGraw-Hill).
- SNEERINGER, M., HART, S.R. & SHIMIZU, N. (1984): Strontium and samarium diffusion in diopside. — Geochim. Cosmochimica Acta, 48, 1589–1608, New York.
- STEVENSON, R.K. & PATCHETT, P.J. (1990): Implications for the evolution of continental crust from Hf isotope systematics of Archean detrital zircons. Geochim. Cosmochim. Acta, **54**, 1683–1697, London New York.
- TAYLOR, S.R. (1990): Not mere scum of the Earth. Nature, **346**, 608–609, London.
- & McLENNAN, S.M. (1985): The Continental Crust: its

- Composition and Evolution. 312 pp., London (Blackwell).
- THOMPSON, A.B. (1991): Petrology of a dynamic Earth's Mantle. Eclogae geol. Helv., **84**/2, 285–296, Basel.
- THÖNI, M. (1985): Die Rb/Sr-Kleinbereichsisochronen-Methode-ein unverläßliches Instrument zur Datierung geologischer Ereignisse in polymetamorphen Gebieten? Habilitationsschrift, Formal- u. Naturwiss. Fak. Univ. Wien, 214 S., Wien.
- (1988): Rb-Sr Isotopic Resetting in Mylonites and Pseudotachylites: Implications for the Detachment and Thrusting of the Austroalpine Basement Nappes in the Eastern Alps. — Jb. Geol. B.-A., 131/1, 169–201, Wien.
- —, MILLER, R.G. & O'NIONS, R.K. (1983): Nd-Isotopic Study of British River sediments and particulates from the W. Atlantic. — Terra cognita, 3, 132, Strasbourg.
- & JAGOUTZ, E. (1992): Some new aspects of dating eclogites in orogenic belts: Sm-Nd, Rb-Sr, and Pb-Pb isotopic results from the Austroalpine Saualpe and Koralpe type-locality (Carinthia/Styria, southeastern Austria). — Geochim. Cosmochimica Acta, 56, 347– 368, New York – London.
- TILTON, G.R., SCHREYER, W. & SCHERTL, H.-P. (1991): Pb-Sr-Nd isotopic behavior of deeply subtucted crustal rocks from the Dora Maira Massif, Western Alps, Italy–II: what is the age of the ultrahigh-pressure metamorphism? Contrib. Mineral. Petrol., 108, 22–33, Heidelberg.
- VANCE, D. & HOLLAND, T. (1993): A detailed isotopic and petrological study of a single garnet from the Gassetts Schist, Vermont. Contrib. Mineral. Petrol., 114, 101–118, Heidelberg.
- WALKER, R.J., CARLSON, R.W., SHIREY, S.B. & BOYD, F.R. (1989): Os, Sr, Nd, and Pb isotope systematics of southern African peridotite xenoliths: Implications for the chemical evolution of subcontinental mantle. Geochim. Cosmochimica Acta, 53, 1583–1595, New York London.
- WÄNKE, H., DREIBUS, G. & JAGOUTZ, E. (1984): Mantle Chemistry and Accretion History of the Earth. —[In:] KRÖNER, A., HANSON, G..N. & GOODWIN, A.M. (eds.): Archaean Geochemistry, 1–24, Berlin Heidelberg (Springer).
- WILSON, M. (1989): Igneous Petrogenesis. 466 pp., London (Unwin Hyman).
- ZINDLER, A., JAGOUTZ, E. & GOLDSTEIN, S. (1982): Nd, Sr and Pb isotopic systematics in a three-component mantle: a new perspective. Nature, **298**, 519–523, London.