

# Isotopen- und Spurenelement- untersuchungen von geologischen Systemen

## Abstract

Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) and Synchrotron-X-Ray Fluorescence (SYXRF) are two methods for analyzing the isotope and trace element compositions of geological materials (e. g. rocks and fluids), in order to reconstruct their origin and history. We present several examples of how geological problems can be solved using these analytical methods: 1) age-dating of the oceanic crust beneath Gran Canaria (Canary Islands) using the Sm-Nd isotopic system, 2) tracing the origin of volcanic seamounts, ridges and ophiolites along the Pacific margin of Costa Rica with radiogenic isotope systems (Sr, Nd and Pb), 3) evaluating the role of seawater alteration on the composition of the oceanic crust using B isotopes, and 4) determining the input of halogens and other elements into the stratosphere during volcanic eruptions and assessing their effect on the ozone layer.

## 1 Einleitung

In zunehmenden Maße werden in der Petrologie moderne geochemische Analysemethoden eingesetzt, um die Entstehung und die Entwicklungsgeschichte von Magmen zu rekonstruieren. Von besonderem Interesse ist hierbei in letzter Zeit zum Beispiel die

Frage, welche Auswirkungen große Vulkanausbrüche durch den Eintrag von magmatischen Volatilen in die Atmosphäre auf das Weltklima haben.

In diesem Beitrag werden die hochauflösende Analyse von Isotopenverhältnissen mit dem Thermionen-Massenspektrometer (TIMS) und die ortauflösende Spurenelementbestimmung mit der Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-Analyse (SYRFA) kurz vorgestellt und der Einsatz dieser Methoden anhand von Beispielen erläutert.

## 2 Isotopenuntersuchungen mittels Thermionen-Massenspektrometrie

In der Petrologie werden seit den 30er Jahren Messungen von Isotopenverhältnissen zur Altersbestimmung (z. B. U/Pb, Rb/Sr) benutzt. Durch die technischen Fortschritte in den letzten 20 bis 30 Jahren können jedoch immer mehr Isotopensysteme erfolgreich (z. B. Sm/Nd, Re/Os, U-Serien) und etablierte Systeme wie Rb/Sr mit höherer Genauigkeit analysiert werden. Heute werden Isotopenverhältnisse nicht nur für Datierungen, sondern auch als petrogenetische Indikatoren (z. B. Nd, Sr, Pb, B, Os, Li) eingesetzt. Eine weitere Anwen-

dung ist die hochauflösende Spurenelementbestimmung durch Isotopenverdünnung.

Am GEOMAR stehen Labore für die Probenvorbereitung und ein Thermionen-Massenspektrometer Finnigan MAT 262 (Abbildung 1.) mit den Zusatzeinrichtungen NC für negative Ionen und RPQ plus für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen  $> 100\,000$  und einem Doppelkollektor für die statische Borisotopenverhältnisbestimmung als  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  ( $m/z = 308,309$ ) zur Verfügung. Im folgenden werden Anwendungsbeispiele für den Einsatz der Thermionen-Massenspektrometrie am GEOMAR vorgestellt.

### 2.1 Altersbestimmung

Datierungen von Gesteinen anhand der Systeme Rb-Sr, Sm-Nd und U-Th-Pb sind bereits seit längerem angewandte Verfahren (s. o.) bei der Rekonstruktion geodynamischer Prozesse. So wurden zum Beispiel im Rahmen eines internationalen Forschungsprojektes Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse von Basalt- und Gabbroproben aus der ozeanischen Kruste unter Gran Canaria (Kanarische Inseln) bestimmt [1]. Ein Vergleich der Analysenwerte von alte-

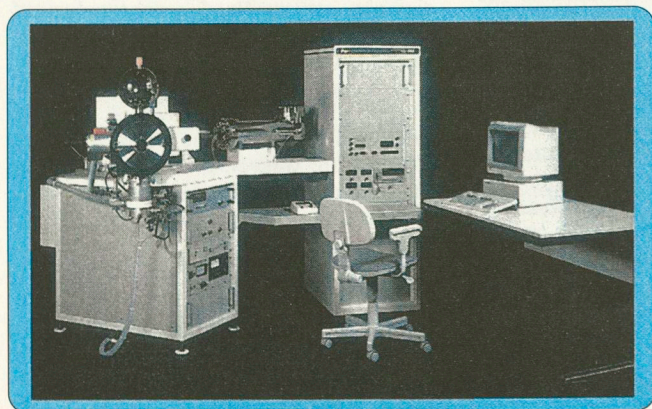


Abb. 1. Thermionen-Massenspektrometer Finnigan MAT 262.

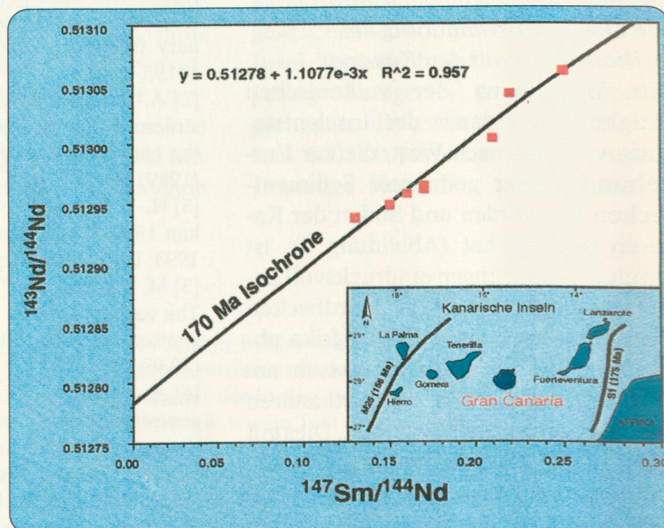


Abb. 2. 170 Ma Sm/Nd-Isochrone für die ozeanische Kruste unter Gran Canaria, Kanarische Inseln (modifiziert von Hoernle, 1997).



riertem Gesamtgestein und Mineralseparaten sowie Leaching-Experimente zeigten, daß sowohl die Sr-Pb-Isotopenverhältnisse als auch die entsprechenden Mutter/Tochterverhältnisse (Rb/Sr, U/Pb, Th/Pb) durch Ozeanbodenmetamorphose und Meerwasseralteration stark beeinflußt sind. Dagegen wiesen die  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - und  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnisse keinerlei Veränderungen auf und konnten so zur Altersbestimmung benutzt werden, wobei das Sm-Nd-Isotopensystem eine Isochrone von 170 Millionen Jahren (Ma) ergab (Abbildung 2). Dieses Alter stimmt mit paläomagnetischen Daten gut überein (Abbildung 2) und belegt, daß die Ozeankruste des Nordatlantiks vor Afrika zu den ältesten Bereichen ozeanischer Kruste gehört, die in den Ozeanbecken der Erde noch existieren.

## 2.2 Isotopenverhältnisse als petrogenetische Indikatoren

Neben Altersangaben liefern Isotopenverhältnisse wertvolle Informationen über die Entstehung und Entwicklungsgeschichte von Gesteinen. Zum Beispiel weist der Vergleich von Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnissen in Gesteinen von Seamounts und dem Cocos-Rücken (ca. 5–15 Ma?) [2] sowie von Ophioliten (66–90 Ma) [3] vor bzw. entlang der Küste Costa Ricas mit den Isotopenverhältnissen in Gesteinen des Ostpazifischen Rückens, des Galápagos Spreading Centers und der Galápagos Inseln [4] (Abbildung 3) stark darauf hin, daß die Magmen der Seamounts, des Cocos-Rückens und der Ophiolite eine gemeinsame Quelle hatten, die der heutigen Galápagos-Laven entspricht. Demzufolge sind diese Strukturen höchstwahrscheinlich Teile der Hotspotspur des Galápagos Hotspot und erlauben somit die Rekonstruktion von dessen Entwicklung während der letzten 90 Ma.

Während Sr-, Nd- und Pb-Isotopenstudien bereits etablierte Methoden sind, befindet sich die Analytik z. B. der Uran-Serien oder der Systeme Bor und Lithium noch im Entwicklungsstadium.

Mit Hilfe von Borbestimmungen durch Isotopenverdünnung und Borisotopenverhältnisbestimmungen kann beispielsweise die Alteration durch Meerwasser in der ozeanischen Kruste untersucht werden, da alle beteiligten Komponenten (Meerwasser, Sedimente, ozeanische Kruste) unterschiedliche isotopische Signaturen aufweisen.

Abbildung 4 zeigt schematisch die Zirkulation von Meerwasser durch eine Hydrothermalzelle. Das in die Kruste eindringende Meerwasser gibt dabei Bor in der oberflächennahen oxidierenden Zone an die ozeanische Kruste ab. Dabei werden Anreicherungen von bis zu einem Faktor Hundert in den Gesteinen erreicht [5]. In der darunterliegenden reduzierten Zone wird Bor durch das migrierende Meerwasser aus den Gesteinen gelaugt. Aus Experimenten ist bekannt, daß unter reduzierenden Bedingungen und bei Temperaturen  $> 150^\circ\text{C}$  Bor jedoch nahezu unfractioniert aus der Kruste gelaugt wird, d. h. das der ausgelaugte Boranteil das Isotopenverhältnis der Gesteine repräsentiert. Die Hydrothermalfluide, die an den Black Smokern austreten, sind danach durch Isotopenverhältnisse charakterisiert, die eine Mischung aus dem Meerwasser-Bor und dem Bor der ozeanischen Kruste darstellen. Aus den Isotopenzusammensetzungen des Meerwassers und der Fluide kann man die Isotopenzusammensetzung der Gesteine rekalkulieren. Kalkulierte und gemessene Isotopenverhältnisse von Basalten und Andesiten am Valu Fa Rücken, Lau Basin stimmen gut überein [6] und bestätigen die Modellannahmen.

## 3 Spurenelementuntersuchungen mittels Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-Analyse

Als Synchrotronstrahlung wird die beim Betrieb von Elementarteilchenbeschleunigern tangential abgestrahlte kontinuierliche elektromagnetische Strahlung bezeichnet. Es handelt sich dabei um sehr intensive, laserartig gebündelte und hochpolarisierte Strahlung, die sich über den gesamten Spektralbereich, vom Infrarot- bis hin zum Röntgenbereich erstreckt.

Die Synchrotron Röntgen-Mikrosonde, „SYRFA“, am HASYLAB in Hamburg ist im Prinzip ein Mikrometernessender Ausschnitt der von dem an DESY betriebenen Teilchenbeschleuniger DORIS abgestrahlten primären Röntgenstrahlung. Mit dieser „Mikrosonde“ sind an geologischen Proben chemische Analysen gleichzeitig aller mittelschweren bis schweren Elemente des Periodensystems (etwa ab Titan) mit einem relativen Nachweisvermögen im Bereich um 0,1 bis 1 ppm (1 ppm  $\equiv$  0,0001 Gewichtsprozent) möglich. Durch die Fokussierung

des Röntgenstrahles durch Glaskapillaren wird eine Ortsauflösung von 3  $\mu\text{m}$  erreicht.

In geologischen Materialien ist die SYRFA-Mikrosonde besonders zur Erforschung von Fluiden, die in Glas- und Fluideinschlüssen in Kristallen gelöst sind, geeignet, da die Methode zum einen durch die hohe Ortsauflösung Einschlüsse  $\geq 10 \mu\text{m}$  erfassen kann und vollkommen zerstörungsfrei arbeitet, d. h. ein Verdampfungsverlust flüchtiger Stoffe während der Analyse nicht zu befürchten ist.

### 3.1 Vulkanologische atmosphärische Umweltforschung mit Synchrotronstrahlung

Die Elemente Chlor, Brom und Schwefel, aber wahrscheinlich auch Schwermetalle wie Cu, Zn, Pb, As, können, wenn sie bei großen Vulkaneruptionen in die Stratosphäre, und damit in die Ozonschicht eingetragen werden, über unterschiedliche katalytische Reaktionen zu einem Abbau des Ozons führen (Abbildung 5). Es hat sich herausgestellt, daß insbesondere das Element Brom, auch wenn es in geringsten Konzentrationen in der Stratosphäre vorkommt, zwischen 10 und 30 % der polaren Ozonlöcher durch Katalysereaktionen miterzeugen kann. Ziel ist es nun, die Brom-Emissionen großer Vulkaneruptionen, aber auch die Emissionen anderer möglicherweise katalytisch wirksamer Schwermetalle, bei Vulkaneruptionen quantitativ zu bestimmen.

Dazu werden Schmelzeinschlüsse von vulkanischen kristallinen Asche-Teilchen, die den präeruptiven Fluidgehalt des Magmas konservieren, mit weitgehend entgasten Schmelzen (Glaspartikeln) verglichen. Mengenabschätzungen der eruptierten Schmelzen liefern dann auch eine Abschätzung der Menge des in die Atmosphäre entgasten Broms und der anderer katalytisch wirksamer Schwermetalle. Das Hauptproblem liegt dabei in der geringen Größe der als Glas erstarrten Schmelzeinschlüsse, die Abmessungen im Schnitt zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$  haben. Die SYRFA bietet die Möglichkeit die Glaseinschlüsse quantitativ zu analysieren. Es konnten die weltweit ersten Daten von Bromiden in Schmelzeinschlüssen und der Bromid- und Schwermetall-Entgasung erfaßt werden. Dies wird am Beispiel der Laacher See Eruption demonstriert. Vor ca. 13 000 Jahren wurde eine Gesamtmasse



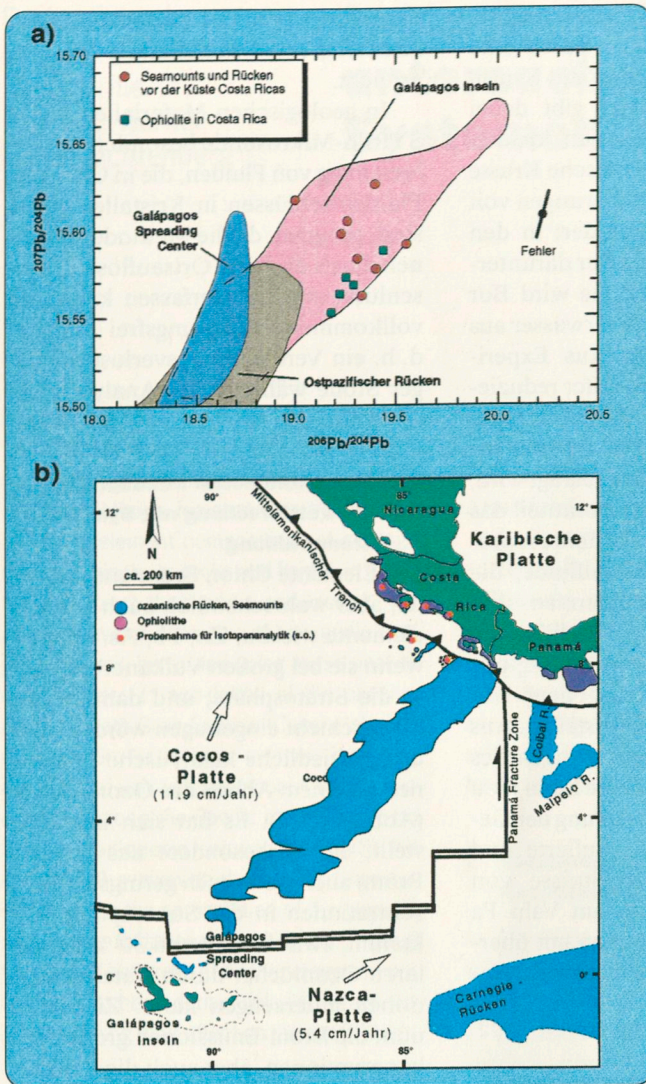


Abb. 3. (a) Pb-Isotopenkorrelationsdiagramm für Seamounts und Rücken vor der Küste von Costa Rica (Hoernle und Werner, unveröffentl. Daten), die ostafrikanischen Ophiolithe [3], den ostpazifischen Rücken, das Galápagos Spreading Center und die Galápagos Inseln [4]. (b) Vereinfachte tektonische Karte des Gebietes zwischen dem südlichen Mittelamerika und dem Galápagos-Archipel mit den untersuchten Ophiolithen, ozeanischen Rücken und Seamounts.

Abb. 5. Kartoon eines Magma-Vulkan-Systems.

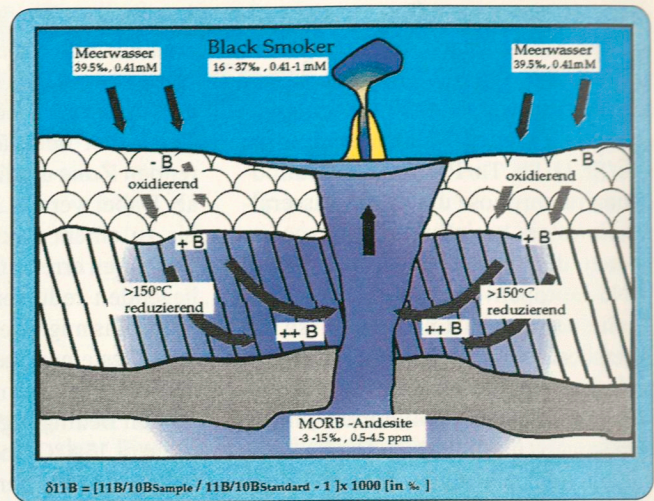
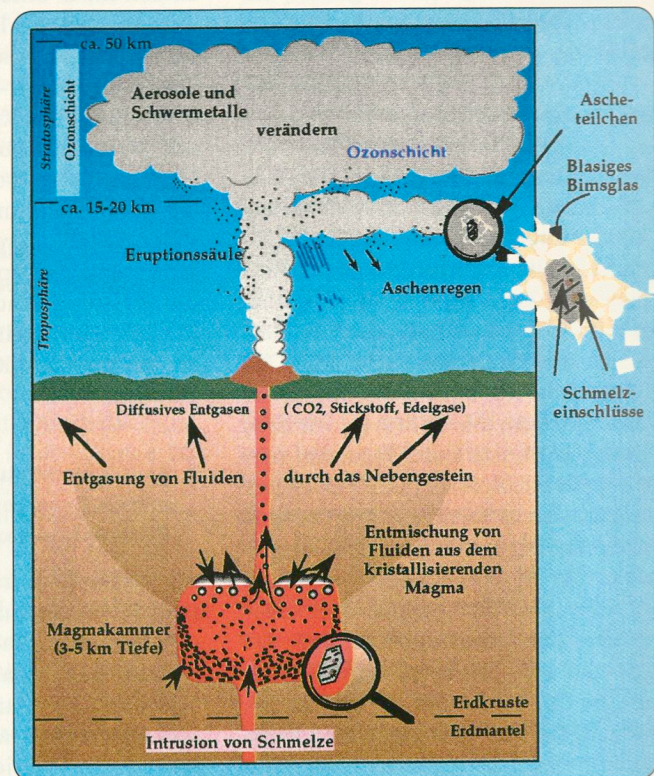


Abb. 4. Zirkulation von Meerwasser durch eine Hydrothermalzelle am Beispiel Bor.



von ca. 5 km<sup>3</sup> vulkanisches Gestein gefördert und wahrscheinlich innerhalb von wenigen Tagen bis Wochen bis weit in die Stratosphäre injiziert [7]. Die Gesamtmasse an emittierten Elementen beträgt [8; sowie: Sachs und Harms, unveröffentlichte Daten]:

Br	0,05–0,47 Millionen Tonnen
Cu	0,6–6 Millionen Tonnen
W	1,3–7 Millionen Tonnen
Zn	0,02–0,05 Millionen Tonnen
Mo	0,8 Millionen Tonnen

Reaktionen in der Stratosphäre zur Verfügung gestanden haben, hätte die Laacher-See-Eruption einen größeren Ozonabbau-Effekt gehabt als der jährliche vom Menschen verursachte Chloreintrag [9] in die Atmosphäre heute.

#### 4 Ausblick

Insbesondere die Weiterentwicklung der Analytik „neuer“ Isotopensysteme (z. B. U-Serien, Li, B) mit dem TIMS und der SYRFA eröffnen vielfältige Perspektiven für die hochauflösende bzw.

ortsauf lösende Spurenelementanalytik und werden in der Zukunft nicht nur für die Petrologie und Geochemie, sondern auch für andere geowissenschaftliche Teilgebiete wie z. B. die Hydrogeologie von großem wissenschaftlichem Interesse sein.

Neben ihrer Bedeutung für die Grundlagenforschung und für die Chemie der Atmosphäre werden in zunehmendem Maße diese Methoden auch im Umweltschutz einsetzbar und können uns so helfen, unseren Lebensraum Erde besser zu verstehen und zu schützen.



## Danksagung

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Land Schleswig-Holstein und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

[1] K. Hoernle: Trace element and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry of Jurassic ocean crust beneath Gran Canaria (Canary Islands): Implications for the generation of OIB reservoirs and for crustal contamination of ascending OIB magmas. *J. Petrol.* (in review).

[2] R. Werner, K. Hoernle, D. Korich & J. Mzazek: Cocos Ridge and neighboring seamounts off the coast of Costa Rica: Implications for the evolution of the Galápagos hotspot; *Beih. z. Eur. J. Mineral.* (eingereicht).

[3] F. Hauff, K. Hoernle, H. U. Schmincke & R. Werner: A Mid-Cretaceous Origin for the Galápagos Hotspot: Volcanological, Petrological and Geochemical Evidence from Costa Rican Oceanic Crustal segments; *Geol. Rundschau* 86 (1997) 141–155

[4] W. M. White, A. R. McBirney & R. A. Duncan: Petrology and geochemistry of the Galápagos Islands: portrait of a pathological mantle plume; *J. Geophys. Res.* 98 (1993) 19533–19563.

[5] E. S. Grew & L. M. Anowitz: Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry; *Rev. Min.* 33 (1996) 862 S.

[6] E. Zuleger: Geochemisches Verhalten von Bor und seiner Isotope im marinen Milieu – Isotopenbestimmung mit negativer Thermionen-Massenspektrometrie- Dissertation, Universität Gießen (1992) 108 S.

[7] P. Boogard vd:  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages of sanidine phenocrysts from Laacher See te-

phra (12900 yr BP): chronostratigraphic and tephrochronological significance. *Earth Planet. Sci. Lett.* 133 (1995) 163–174.

[8] P. M. Sachs, E. Harms, F. Lechtenberg: Bromine emissions of volcanoes into the atmosphere. A synchrotron-XRF study. *HASYLAB Jahresber. DESY Hamburg* (1996) 908–909.

[9] P. Francis, A. Maciejewski, C. Oppenheimer, C. Chaffin: New Methods make volcanology research less hazardous. *EOS* 77 (1996) 393–396.

## Anschrift der Verfasser:

Dr. E. Zuleger, Dr. P. M. Sachs, Dr. Kaj Hoernle, Dr. R. Werner, Dr. F. Lechtenberg, GEOMAR Forschungszentrum an der Christian-Albrechts-Universität, Wischhofstraße 1–3, D-24148 Kiel.