

*Mineralogie*

**Kombinierte U-Pb- und Lu-Hf-  
Isotopenuntersuchungen an detritischen  
Einzelzirkonen: Anwendungen für Provenanzstudien  
und die Untersuchung der frühen Kruste**

Inauguraldissertation zur  
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
durch den Fachbereich Geowissenschaften  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von:

Yona Jadwiga Nebel-Jacobsen

aus Hamburg

- 2008 -

**Dekan:**

**Prof Dr. H. Kerp**

**Gutachter:**

**Prof. Dr. C. Munker**

**Prof. K. Mezger, PhD**

**Tag der Disputation**

**28.11.2008**

---

**DIE NEIGUNG DER MENSCHEN, KLEINE DINGE FÜR WICHTIG  
ZU HALTEN, HAT SEHR VIEL GROßES HERVORGEBRACHT.**

**Georg Christoph Lichtenberg**

## ABSTRACT

Due to its high U to common-Pb ratios, zircon has long been used for precise dating. Furthermore, zircon has very low Lu/Hf and therefore relatively non-radiogenic  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  with time, making this mineral ideally suited for determining the initial Hf composition of its original host rock. A new chemical separation technique presented here enables the determination of both, U-Pb age and initial Hf isotope composition, of individual zircon grains. The acquisition of such complementary information for single detrital zircons is especially useful for provenance analyses and crustal growth studies.

Lead, Lu, U, and Hf are sequentially separated from the zircon matrix on a single ion exchange column filled with Eichrom® Ln-Spec resin. Using only ~100  $\mu\text{l}$  of resin for the separation keeps Pb blanks low (~5 pg) while achieving better than 90% yields for each of the four elements. Hafnium isotope compositions and Lu concentrations are measured with multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS), whereas U and Pb are analysed by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The minimum grain size that can be processed is dictated by the amounts of Pb and Hf needed for an analysis. The smallest grains we currently analyse, as small as 50  $\mu\text{m}$  (~12pg of Pb and ~3ng of Hf), can be measured with an external  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  precision of ~100 ppm (2 s.d.).

The combined U-Pb age and Hf-isotope composition can be used to constrain the geologic history of the source of each individual zircon. In addition, all of the different sources that contributed to a sediment can be identified. Typical continent derived Paleozoic sediments in SE Gondwana generally show characteristic age maxima at 500-600 Ma, 1000-1200 Ma (Grenvillian) and additional older peaks (early Proterozoic to Archean). Comparison of these Hf model ages with Nd crustal residence ages from possible sources in Australia, Antarctica and Laurentia enables to identify the actual sources of the zircons. Based on the paleogeographic setting in Cambrian time the Grenvillian-age zircons were most likely derived from Drauning Maud Land (Antarctica), thus confirming earlier models. The Archean zircons were most likely derived from W-Australia, or E-Antarctica.

The geochemical character of the first crust on Earth is still not well constrained. Witnesses of the infant Earth are rare, because rocks that formed in the first 500 myrs are not preserved and the only remnants of Hadean crustal material are zircon crystals that survived the reworking of their host rocks. In order to unravel the evolution of the Earth's oldest crust, Archean and Hadean detrital zircons from metasediments and a gneiss of the Mt. Narryer Gneiss Complex were analysed. The U-Pb systematics of six zircons from the Meeberrie Gneiss define an upper concordia intercept age of 3300 Ma and two lower intercepts at ~ 500 Ma and 700 Ma, which we interpret as the formation age of the gneiss and its later thermal overprints, respectively. The age distribution and corresponding initial Hf isotopes indicate similar source regions for the Jack Hills and Mt. Narryer metasediments. The combination of this new data with published zircon data indicates that that crustal growth was continuous during the first 500 myrs. This strongly argues for ongoing magmatic activity with formation of crustal domains and associated subduction activity in the Hadean and Early to Middle Archean.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
1.1. Zielsetzung .....	7
1.2. Besondere Problemstellungen .....	8
1.2.1. Analytische Methoden.....	8
1.2.2. Die Lu-Zerfallskonstante.....	9
<b>CHEMISCHES ABTRENNVVERFAHREN FÜR U, PB, LU UND HF AUS ZIRKONEN .....</b>	<b>10</b>
2.1. Einleitung .....	11
2.2. Bisherige Abtrennverfahren .....	11
2.3. Probenauswahl und Probenaufbereitung .....	12
2.4. Abtrennverfahren .....	14
2.4.1. Reagenzien und Blindwerte .....	14
2.4.2. Spikezugabe und Aufschlussverfahren .....	15
2.4.3. Ein-Säulen-Abtrennchemie .....	15
2.5. Hafnium- und Lu-Messungen mittels MC-ICP-MS.....	17
2.6. Uran und Pb Messungen mit TIMS.....	20
2.7. Standard Zirkon 91500.....	20
2.7.1. Bisherige Studien .....	20
2.7.2. Ergebnisse und Diskussion.....	23
2.9. Zusammenfassung.....	29
<b>LU-HF UND U-PB ALS TRACER FÜR PROVENANZSTUDIEN: PALÄOZOISCHE SEDIMENTE DES SE-RANDES GONDWANAS.....</b>	<b>30</b>
3.1. Einleitung .....	30
3.2. Geologischer Überblick.....	31

---

3.2.1. Geologie des Buller Terrans.....	33
3.2.2. Geologie des Takaka Terrans.....	35
3.2.3. Terran Amalgamierung.....	37
3.2.4. Korrelation mit anderen Terranen.....	38
3.3. Proben und Analytik.....	39
3.3.1. Probenbeschreibung.....	39
3.3.2. Probenaufbereitung und Analytik.....	40
3.4. Ergebnisse.....	41
3.4.1. U-Pb.....	41
3.4.2. Lu-Hf.....	46
3.4.3. Sm-Nd.....	51
3.5. Diskussion.....	52
3.5.1. Population 0.5-0.6 Ga („ross-delamerisch“).....	56
3.5.2. Population ~0.8 Ga.....	58
3.5.3. Population 1.0-1.2 Ga („grenvillisch“).....	59
3.5.4. Population >1.5 Ga.....	60
3.5.5. Mögliche Liefergebiete.....	61
3.6. Zusammenfassung.....	65
<b>HF-ISOTOPE IN ZIRKONEN DES NARRYER GNEISS TERRANES: IMPLIKATIONEN FÜR FRÜHE KRUSTENGENESE .....</b>	<b>66</b>
4.1. Einleitung.....	66
4.1.1. Regionale Geologie.....	67
4.1.2. Bisherige Arbeiten.....	69
4.2. Probenbeschreibung.....	71
4.3. Analytische Methoden.....	72
4.4. Ergebnisse.....	73
4.4.1. U-Pb.....	73
Sediment, Mt. Narryer, MN02.....	73
Meeberrie Gneis, Mt. Narryer, MN14.....	75

---

Jack Hills Metakonglomerat, JH .....	78
4.4.2. Lu-Hf .....	78
Sediment, Mt. Narryer, MN02 .....	78
Meeberrie Gneiss, Mt. Narryer, MN14 .....	78
Sediment, Jack Hills, JH .....	78
4.5. Diskussion .....	81
4.5.1. Bildungsalter des Gneises .....	81
4.5.2. Quelleneingrenzung der Metasedimente des Mt. Narryer Gneiss Terrans .....	81
4.6. Zusammenfassung .....	83
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERENZEN.....</b>	<b>86</b>
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>95</b>
<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>96</b>



## KAPITEL 1:

### EINLEITUNG

In der Untersuchung von Wachstum und Entwicklung der Erdkruste kommen radiogenen Isotopensystemen eine besondere Bedeutung zu, da sie nicht nur die zeitliche Entwicklung widerspiegeln, sondern auch Einblicke in verschiedene geologische Prozesse liefern können. Samarium-Nd Modellalter (z.B. Borg & DePaolo 1994; DePaolo et al. 1982; Dickin 2000; Patchett et al. 1999), U-Pb Datierungen von Zirkonen (z.B. Ireland 1998, Gehrels et al. 1999), Pb-Isotopenmessungen an Feldspäten felsischer Plutone oder Gneise (z.B. DeWolf & Mezger 1994; Gariépy & Allègre 1985; Kamber & Moorbath 1998) oder auch K-Ar Datierungen an detritischen Glimmern sind hierbei häufig benutzte Methoden.

Dabei geben beispielsweise Sm-Nd Modellalter die durchschnittliche Krustenverweildauer, d.h. das Alter der Extraktion des Krustenmaterials aus dem verarmten Erdmantel, von kontinentalem Material an (z.B. Nelson & DePaolo 1985; Arndt & Goldstein, 1987). Diese Methode wird daher gerne und häufig zur Identifikation unterschiedlicher Basementdomänen in alten Kratonen (z.B. Borg & DePaolo 1994; Millisenda et al. 1994; Möller et al. 1998) genutzt. Sie kann aber eben so gut für Provenanzanalysen von kontinentalen Sedimenten verwendet werden (z.B. Patchett 1999).

Da Sedimente, aber auch aufgearbeitete Krustendomänen, immer Mischprodukte aus unterschiedlich alten Quellgebieten sind, stellen die mit diesen Methoden gewonnenen Daten Mischalter dieser Komponenten dar. Es ist daher im Regelfall nicht möglich, beispielsweise mit Hilfe von Sm-Nd-Daten von Gesamtgesteinen mehrere Liefergebiete eines Sedimentes oder mehrere Mutterkratone junger, differenzierter Kruste zu identifizieren. Auch die Pb-Isotopie von Feldspäten stellt ein Mischprodukt der verschiedenen Krustenkomponenten dar, die an der Bildung des Muttergesteins beteiligt waren. Allerdings können mit dieser Methode durch hohe  $^{207}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}$  Verhältnisse alte Krustendomänen sehr gut identifiziert werden (z.B. DePaolo et al. 1982; Bowring et al. 1989). Dies liegt an der kurzen Halbwertszeit des  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  Systems (ca. 700 Ma), wodurch extrem hohe  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  auf alte Krustendomänen beschränkt bleiben, die ein hohes U-Pb-Verhältnis aufweisen.

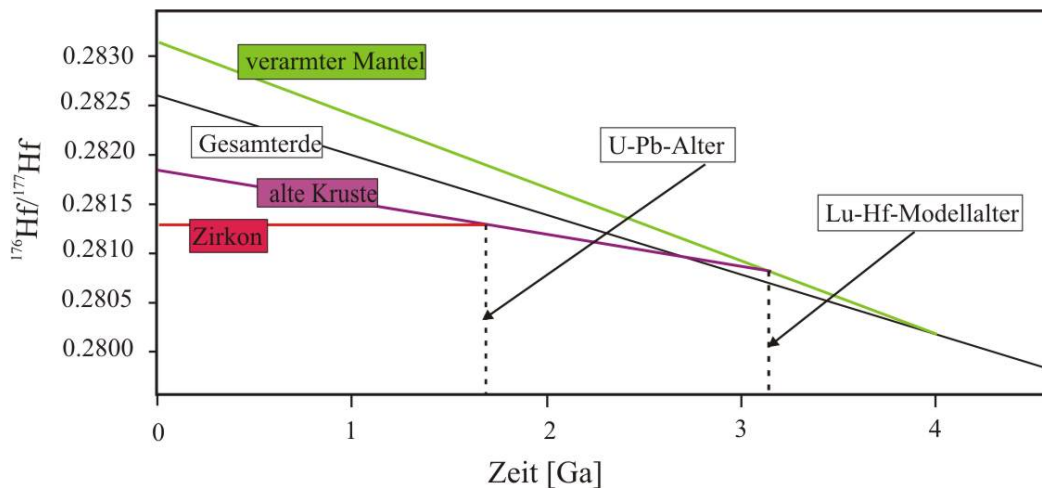
Um dieses Problem zu umgehen, eignen sich nur Untersuchungen an einzelnen Mineralkörnern. Isotopenuntersuchungen an detritischen Mineralen in Sedimenten erlauben es

besser, unterschiedlich alte Liefergebiete eines Sediments zu identifizieren. Uran-Pb Datierung von detritischen Zirkonen und die K-Ar Datierung an detritischen Glimmern sind hierbei häufig verwendete Methoden. Umfangreiche U-Pb Datierungsarbeiten an detritischen Zirkonen mit der SHRIMP(Super High Resolution Ion MicroProbe)-Methode zeigen, dass sehr oft die Häufigkeitsmaxima in Alterspopulationen von detritischen Zirkonen mit Hauptphasen der Krustenbildung korreliert sind. Diese Alter scheinen also in Bezug auf das magmatische sowie metamorphe Alter der Liefergebiete aussagekräftige Informationen zu liefern. Die Kombination aus Untersuchungen an detritischen Glimmern und an detritischen Zirkonen bietet somit die Möglichkeit, Liefergebiete durch ihre spezifische tektonometamorphe Geschichte zu identifizieren. Eine solche Untersuchung setzt natürlich das Vorkommen beider Minerale in einem Sediment voraus.

Eine weitere Möglichkeit bieten das U-Pb- und Lu-Hf-System in Zirkonen.  $^{176}\text{Lu}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 37.17 Ga (Scherer et al. 2001) zu  $^{176}\text{Hf}$ . Das Edukt  $^{176}\text{Lu}$  verhält sich bei Mantelaufschmelzprozessen kompatibler als das Zerfallsprodukt  $^{176}\text{Hf}$ . Dies führt zu einer relativen Anreicherung von  $^{176}\text{Lu}$  im verarmten Mantel, wodurch dieser sich über den Verlauf der Erdgeschichte zu stark radiogenen  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Werten entwickelt hat. Im Gegensatz dazu zeigt die Kruste aufgrund ihres niedrigeren Lu-Hf-Verhältnisses deutlich unradiogenere  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Verhältnisse als die Gesamterde (Abb. 1.1.). Das Lu-Hf-System verhält sich also ähnlich wie das Sm-Nd-System. Aus diesem Grund sind in den meisten Gesteinen der Erde  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  sehr gut korreliert ( $\epsilon\text{Hf} \sim 2x \epsilon\text{Nd}$ ) (z.B. Vervoort & Blichert-Toft 1999; Vervoort et al. 1999). Hinzu kommt, dass auch Lu und Hf während der Metamorphose und bei Verwitterungsprozessen relativ immobil sind. Lu-Hf-Modellalter charakterisieren deswegen auf ähnlich Weise wie Sm-Nd Modellalter die zeitliche Entwicklung der Erdkruste. Lutetium und Hf können jedoch, anders als Sm und Nd, die sich geochemisch sehr ähnlich verhalten, durch eine Reihe von geochemischen Prozessen stark voneinander fraktioniert werden. Hierbei ist beispielsweise die Fraktionierung durch Granat zu nennen, in dem Lu sehr viel kompatibler ist als Hf.

Zu einer selektiven Anreicherung oder Verarmung von Hf kommt es insbesondere durch Zirkone während Sedimentationsprozessen („zircon effect“, Patchett et al., 1984). Zirkone haben in der Regel ca. 1 Gewichts-% Hf (es besteht eine lückenlose Mischungsreihe zwischen Zirkon und Hafnon ( $\text{HfSiO}_4$ ), z.B. Correia Neves et al. 1974), aber nur ca. 100 ppm Lu. Aufgrund dieses extrem niedrigen Lu-Hf-Verhältnisses wird das  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Verhältnis in Zirkonen durch den radioaktiven Zerfall kaum verändert (Abb. 1.1.). Somit „frieren“ Zirkone

bei ihrer Kristallisation – ähnlich wie Feldspäte das Pb – die Hf Isotopie ihres Muttergesteins ein. Da die Hf-Isotopie von detritischen Zirkonen somit direkte Auskunft über die Hf-Isotopie des Liefergebiets gibt, können daraus Rückschlüsse auf die Krustenwachstumsgeschichte und das Alter der Liefergebiete gezogen werden. In Kombination mit den U-Pb-Altern jedes Zirkons können die Hf-Isotopien zeitlich eingeordnet werden und durch Annahme typischer krustaler Lu-Hf-Verhältnisse Lu-Hf-Modellalter berechnet werden, ähnlich wie dies auch mit dem Sm-Nd-System möglich ist. Diese Alter wiederum geben Auskunft über die durchschnittliche Krustenverweildauer des Liefergebiets der Zirkone. Das Lu-Hf-System in Zirkonen hat außerdem den Vorteil, dass es aufgrund der geringen Mobilität von Hf und Lu im Zirkon unanfällig gegenüber metamorphen Prozessen ist.



**Abbildung 1.1.:** Zusammenhang zwischen U-Pb-Alter und Hf-Isotopie eines Zirkons, nach Amelin et al. (1999).

Zusätzlich zur Hf-Isotopie eignen sich Zirkone besonders für die genaue Altersbestimmung mit Hilfe des U-Pb-Systems. Aufgrund derselben Ladung und eines sehr ähnlichen Ionenradius können Zirkone 100 bis mehrere 1000 ppm U (Mezger & Krogstad 1997) in ihr Kristallgitter einbauen, wohingegen der Pb-Gehalt eines Zirkons fast ausschließlich vom radioaktiven Zerfall des Urans abhängig ist.

Wendet man die Methode der kombinierten U-Pb-Alter und Hf-Isotopien für Provenanzanalysen an, so können unterschiedliche Liefergebiete der oft heterogenen Alterspopulationen der Sedimente identifiziert werden. Zusätzlich dient die initiale Hf-Isotopie beziehungsweise das Hf-Modellalter als zusätzliches Unterscheidungskriterium zwischen einzelnen Liefergebieten.

Zusätzlich zur Provenanzanalyse erlaubt die Hf-Isotopie von alten Zirkonen außerdem Rückschlüsse auf die frühe Krustenwachstumsgeschichte der Erde, da Zirkone sehr verwitterungsresistent sind und deshalb die einzigen Überbleibsel sehr alter Kratone sein können. Da das Lu-Hf-System zudem robust gegenüber thermischen Überprägungen ist, geht die Information über das Muttergestein nur dann verloren, wenn der Zirkon aufgelöst und später neu gebildet wird. Auch dies ist ein wichtiger Vorteil gegenüber dem Sm-Nd-System, welches lediglich die Zusammensetzung des Muttergesteins der letzten Homogenisierung (z.B. Wiederaufschmelzung) widerspiegelt. Da die ältesten krustalen Gesteine der Erde nicht älter als ca. 3.8 bis 4.0 Milliarden Jahre alt sind (z.B. Kinny 1986; Bowring et al. 1989; Bowring & Williams 1999), ist es nur durch Untersuchungen an alten detritischen Zirkonen (bis zu 4.4 Ga alt, Mojzsis et al. 2001; Wilde et al. 2001) möglich, direkte Informationen über die Krustenwachstumsgeschichte der Erde während der ersten 600 Millionen Jahre zu erhalten. Eine umfassende Zusammenfassung zu diesem Thema lieferten kürzlich Scherer et al. (2007).

## 1.1. Zielsetzung

Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften eignen sich Zirkone besonders gut, um Provenanzstudien durchzuführen, sowie Krustenwachstumsprozesse zu verstehen. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit jeweils eine Fragestellung aus diesen Themengebieten beleuchtet werden.

Die initiale Hf-Isotopie von Zirkonen wurde erstmals von Bodet & Schärer (2000) in einer Provenanzstudie angewandt. In dieser Studie wurden detritische Zirkone und Baddeleyite ( $ZrO_2$ ) in südostasiatischen Flusssedimenten untersucht. Aufgrund der Ergebnisse konnten die Einzugsgebiete der Flusssedimente identifiziert werden. Insbesondere bisher unbekannte Liefergebiete, die heute nicht mehr aufgeschlossen sind, wurden bei dieser Arbeit identifiziert. Diese Arbeit zeigt die Möglichkeiten, die die kombinierte U-Pb- und Lu-Hf-Analytik in Zirkonen bietet, wendet man sie für Liefergebietsanalysen an.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Gondwanansedimente miteinander verglichen werden. Arbeiten von australisch-neuseeländischen Gruppen (z.B. Gibson et al. 1988; Wysoczanski et al. 1997; Ireland et al. 1998) zeigten, dass altpaläozoische Sedimente in Neuseeland, SE-Australien und der Antarktis ungewöhnliche Zirkonaltersspektren zeigen, die nicht leicht mit der dortigen geologischen Konfiguration in Einklang zu bringen sind. Während sich ein Altersmaximum von ca. 500-600 Ma gut durch das Ross-Delamerische

Orogen am SE-Rand Gondwanas erklären lässt, ist die Herkunft einer weit verbreiteten, ca. 1200 Ma alten „grenvillischen“ Population unklar. Am SE-Rand von Gondwana (heutiges SE-Australien, Antarktis, Neuseeland) waren mögliche Liefergebiete grenvillischen Alters nicht vorhanden. Hierbei kann die Hf-Isotopie der Zirkone hilfreich sein, da mit ihrer Hilfe zunächst alle möglichen Liefergebiete bestimmt werden können. Anhand paläogeographischer Rekonstruktionen lassen sich dann mögliche Transportwege ermitteln.

Die ältesten bekannten Gesteine sind mit 3813 Ma der Isua Belt in Grönland (Baadsgaard et al. 1987) und mit 3960 Ma der Acasta Gneis in Kanada (Bowring et al. 1989). Es sind jedoch Zirkone datiert worden, die mit  $4404 \pm 6$  Ma (Jack Hills Metasediment, Australien; Wilde et al. 2001) deutlich älter sind als diese Gesteine. Zu dieser Zeit müssen also bereits krustale Gesteine auf der Erde vorhanden gewesen sein, die jedoch nicht mehr erhalten sind. Die Zirkone stellen somit die einzigen Zeugen für diese Gesteine dar und bieten so die Möglichkeit, die Entstehung und Genese dieser ältesten Kruste nachzuvollziehen. Da Zirkone gegenüber thermischen Prozessen robust sind, erlaubt das Lu-Hf-System in diesen Mineralen Einblicke in diese frühen Prozesse. Die Hf-Isotopie von Körnern  $> 4.0$  Ga gibt wichtige Hinweise auf die Krustenentwicklung vor 4.0 Ga. Zusätzlich kann durch die Untersuchung von jüngeren (3.1 - 4.0 Ga alten) Körnern die Krustenentwicklungsgeschichte des/der Liefergebiets/e charakterisiert werden. Die Entwicklung der Hf-Isotopie (d.h. der Abweichung vom Wert der Gesamterde) mit der Zeit (3.3 bis 4.3 Ga) gibt möglicherweise wichtige Informationen über die Krustenwachstumsgeschichte im frühen Archaikum.

## **1.2. Besondere Problemstellungen**

### ***1.2.1. Analytische Methoden***

Detritische Zirkone weisen häufig nur eine Größe von 50-150  $\mu\text{m}$  auf. Aus diesem Grund sind die Gehalte der zu analysierenden Elemente U, Pb, Lu und Hf recht gering (ein 100 $\mu\text{m}$  großer proterozoischer Zirkon enthält beispielsweise etwa 25 ng Hf, 50 pg Lu, 250 pg U und 100 pg Pb). Ein Aliquotieren der Probe kommt also nicht in Frage, da dann keine ausreichende Menge Material (besonders Hf und Pb) für eine präzise Messung vorhanden ist. Die vier Elemente müssen demzufolge nasschemisch voneinander getrennt werden. Eine im Grundsatz geeignete Chemie ist am ZLG (Zentrallabor für Geochronologie) etabliert (Jacobsen 2002), diese musste jedoch noch weiter verfeinert werden, um eine optimale Trennung mit sehr geringen Blindwerten zu erhalten. Des Weiteren wurde ein international

anerkannter Zirkonstandard mit dieser Methode bearbeitet um die adäquate Trennung der Elemente darzulegen.

### ***1.2.2. Die Lu-Zerfallskonstante***

Die  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  Messungen von detritischen archaischen Zirkonen führte zu der Vermutung, dass die Differenzierung der silikatischen Erde (Kruste-Mantel) erst um ca. 4.0 Ga begann, da alle initialen  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  mit dem Wert der Gesamterde übereinstimmen (Amelin et al., 1999; 2000). Diese Interpretation der archaischen Daten änderte sich durch die akkurate Bestimmung der Zerfallskonstante von  $^{176}\text{Lu}$  (Scherer et al. 2001) grundlegend. Die durch diese neue Konstante resultierende längere Halbwertszeit von  $^{176}\text{Lu}$  bedeutet, dass die Erde bei  $\sim 4.0$  Ga ein deutlich radiogeneres  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  aufweist als bisher angenommen. Somit zeigen die unradiogeneren Hf-Isotopen archaischer Zirkone eine frühe Differenzierung der Silikaterde. Der zugehörige Mutterkraton muss nach Berechnung der Hf-Modellalter etwa 4.3-4.4 Ga alt sein (Scherer et al. 2001).

Dieses Beispiel zeigt, wie entscheidend die exakte Bestimmung der Lu-Zerfallskonstante, insbesondere für die Untersuchung archaischer Proben, ist. In den letzten Jahren wurden mehrere Werte für  $\lambda^{176}\text{Lu}$  publiziert, die deutlich voneinander abweichen und auch zu geologisch signifikant unterschiedlichen Altern und petrogenetischen Interpretationen führen. Erste Zählexperimente ergaben eine Zerfallskonstante von  $1.93 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$  (z.B. Sguigna et al. 1982). Bestimmungen der Zerfallskonstante an differenzierten Meteoriten (z.B. Patchett & Tatsumoto 1980; Blichert-Toft et al. 2002; Bizzarro et al. 2003) bestätigten diesen Wert. Die erste an terrestrischen Proben bestimmte Zerfallskonstante (Scherer et al. 2001) zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied zu dem „meteoritischen“ Wert von etwa 5 % ( $1.865 \pm 0.015 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ ). Scherer et al. (2001) bestimmten das Alter der Proben unabhängig voneinander mit Hilfe des Lu-Hf- und U-Pb-Systems. Nach derselben Vorgehensweise bestimmten Söderlund et al. (2004) eine Zerfallskonstante von  $1.867 \pm 0.008 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ , die also im Fehler mit der von Scherer et al. (2001) überlappt. Scherer et al. (2003) konnten wiederum an Meteoriten das „höhere“  $\lambda^{176}\text{Lu}$  reproduzieren. Der Unterschied in beiden Zerfallskonstanten ist folglich nicht analytisch bedingt. Wodurch die Diskrepanz verursacht wird ist noch nicht hinreichend erklärt. Für terrestrische Proben sollte also die Zerfallskonstante von Scherer et al. (2001) und Söderlund et al. (2004) verwendet werden, während sich für meteoritische Proben die höhere Konstante (z.B. Patchett & Tatsumoto 1980; Blichert-Toft et al. 2002; Bizzarro et al. 2003) anbietet.

## KAPITEL 2:

### CHEMISCHES ABTRENNVORFAHREN FÜR U, Pb, Lu UND Hf AUS ZIRKONEN

Für kombinierte U-Pb-Datierungen und Lu-Hf-Analysen ist die Trennung dieser vier Elemente von der Zirkonmatrix nötig. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit eine bereits bestehende Methode weiterentwickelt. Die vorhandene Methode basiert auf einer Technik von Münker et al. (2001) und wurde bereits im Ansatz für eine Einzelzirkonanalytik verändert (Jacobsen 2002). Anforderungen an eine Einzelzirkonanalytik sind niedrige Blindwerte, insbesondere im Hinblick auf Pb. Die absoluten Elementgehalte, die ein Einzelzirkon enthält, sind gering, besonders wenn es sich um detritische Zirkone handelt, die im Durchschnitt oft nur 50 bis 150 µm groß sind. Aus diesem Grund müssen die Blindwerte niedrig gehalten werden, da die Isotopenzusammensetzung des Blindwertes die gemessene Isotopie sonst in einem zu großen Maß verändert, was nicht mehr adäquat korrigiert werden kann. Das bestehende Verfahren wies einen durchschnittlichen Pb Blindwert von 50 pg auf. Dies ist für kleine detritische Zirkone (<50 µm im Durchmesser) etwa zehnmal zu hoch. Für eine genaue und präzise Lu- und Hf-Messung ist die Trennung von Lu und Hf voneinander wichtig, um isobare Interferenzen während der Messung am ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) zu minimieren. Deshalb musste bei dem bestehenden Verfahren das separierte Hf durch eine zweite chemische Trennung vom verbliebenen Lu getrennt werden.

Das folgende Kapitel basiert auf einer Veröffentlichung in Chemical Geology (Vol. 220, issues 1-2, p.105-120, 2005, [doi:10.1016/j.chemgeo.2005.03.009](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.03.009)). In dieser Publikation wird das gesamte chemische Abtrennverfahren erläutert.

## 2.1. Einleitung

An eine Einzelzirkonanalytik werden unterschiedliche Anforderungen gestellt. In Anbetracht der geringen Probenmenge von wenigen  $\mu\text{g}$ , wie sie typisch für detritische Zirkone ist, ist nur eine geringe Menge des jeweiligen Elementes für eine Analyse verfügbar. Beispielsweise sind in einem  $100\ \mu\text{m}$  großen proterozoischen Zirkon etwa  $25\ \text{ng Hf}$ ,  $50\ \text{pg Lu}$ ,  $250\ \text{pg U}$  und  $100\ \text{pg Pb}$  vorhanden. Aus diesem Grunde ist es nötig, eine möglichst vollständige Ausbeute ( $> 90\%$ ) bei der chemischen Abtrennung zu erhalten. Außerdem müssen die Blindwerte sehr niedrig sein.

Die geringen Mengen der Elemente benötigen außerdem eine besondere Analysetechnik. Größere Mengen Pb, beispielsweise von mehreren Zehner-ng, können leicht mit einer üblichen TIMS (Thermionenmassenspektrometer)-Routine gemessen werden. Die Messung von weniger als einem ng, wie sie typischerweise in einem detritischen Zirkon vorkommen, erfordert üblicherweise die Messung am TIMS durch das Abspringen der einzelnen Isotope mit Hilfe eines Ionenzählers. Weiterhin erschwert das hohe erste Ionisierungspotenzial von Hf die TIMS Analysen erheblich, so dass gewöhnlich  $1\text{-}2\ \mu\text{g Hf}$  für eine Messung benötigt werden. Die Entwicklung von MC(Multicollector)-ICP-Massenspektrometern hat in Bezug auf die Analytik von Einzelzirkonen eine besondere Bedeutung, da mit einem solchen Messgerät auch die Isotopenverhältnisse geringer Mengen eines Elementes, in diesem Fall besonders Hf, mit einer hohen Genauigkeit gemessen werden können (z.B. Blichert-Toft et al. 1997; Blichert-Toft 2001), so dass für Hf-Analysen eine externe Reproduzierbarkeit von  $50\ \text{ppm}$  für einen Menge von nur  $5\ \text{ng Hf}$  möglich ist (Münker et al. 2001). Diese verbesserte Genauigkeit erlaubt Lu-Hf-Messungen an denselben geringen Mengen, an denen auch U-Pb-Messungen mit einem TIMS durchgeführt werden können.

## 2.2. Bisherige Abtrennverfahren

Durch die Kombination früherer Abtrennverfahren (z.B. Benedict et al. 1954; Faris 1960) entwickelten Patchett und Tatsumoto (1980) das erste Abtrennprotokoll um Lu und Hf aus verschiedene geologischen Materialien zu trennen. In diesem Verfahren werden drei verschiedene Kationen- und Anionenharze verwendet. In der Folgezeit wurden mehrere Abtrennprotokolle entwickelt (z.B. Salters & Hart 1991; Barovich et al. 1995; Scherer et al. 1995; Blichert-Toft et al. 1997; Kleinhanns et al. 2002), die Kationen- und Anionenaustauscherharze oder TEVA<sup>®</sup>-Harz (Ulfbeck et al. 2003) in zwei bis vier



unterschiedlichen Säulen verwenden. Um U-Pb-Datierungen zusammen mit Hf-Isotopenmessungen mit Hilfe dieser Abtrennverfahren durchzuführen benötigt man mindestens zwei unterschiedliche Säulen, zum Teil ist auch eine Teilung der Probenmenge (Aliquotieren) erforderlich, was die Ausbeute der zu messenden Elemente deutlich verringert. U-Pb-Datierungen zusammen mit Hf-Isotopenbestimmungen wurden bisher an Einzelzirkonen durchgeführt, indem unterschiedliche Abtrennverfahren kombiniert wurden (z.B. Corfu & Noble 1992; Amelin et al. 1999).

Die verwendete und hier vorgestellte Technik basiert auf einer Ein-Säulen-Abtrennchemie für Lu und Hf von Münker et al. (2001) und wurde so modifiziert, dass die Ansprüche einer Einzelkornanalytik erfüllt werden konnten. Diese Ansprüche sind die effektive Trennung von U, Pb, Hf und Lu von der Zirkonmatrix bei gleichzeitiger Minimierung der Blindwerte. Die effektive Trennung der Elemente ist nötig, um eine maximale Ausbeute für die Messungen zu erhalten. Außerdem soll der Einfluss isobarer Interferenzen während der ICP-MS Messung minimiert werden, zum anderen kann die Ionisierung während der TIMS-Messung maximiert werden. Die Ionisierung wird hierbei besonders durch Zr behindert. Bei Pb-Messungen kann das Entfernen des Zr zu einer bis zu fünffachen Erhöhung der Intensität des Pb-Signals führen, so dass Einzelzirkonmessungen im statischen Modus (mit  $^{204}\text{Pb}$  im Ionenzähler) durchgeführt werden können, und die zeitaufwendige Messung durch Abspringen der einzelnen Peaks nicht mehr nötig ist.

Die hier vorgestellte Technik hat außerdem den Vorteil, dass sie innerhalb eines Tages durchgeführt werden kann und dass die Arbeitsschritte, die mit jedem Zirkon durchgeführt werden, auf ein Minimum reduziert wurden.

### **2.3. Probenauswahl und Probenaufbereitung**

Um die Genauigkeit und Präzision der hier beschriebenen Technik zu überprüfen wurden mehrere U-Pb-Lu-Hf-Analysen des Standardzirkons 91500. Obwohl gezeigt wurde, dass die Verteilung der Seltenerdelemente (SEE) in diesem Zirkon heterogen ist, ist er in Bezug auf das U-Th-Pb- und das Lu-Hf-System homogen (z.B. Wiedenbeck et al. 1995). Zudem ist er einer der weltweit am meisten verwendeten Standards für U-Pb-Datierungen und Hf-Isotopenbestimmungen (z.B. Wiedenbeck et al. 1995; Chen et al. 2003) und hat sich besonders als Standard bei Laserablationmessungen bewährt (Griffin et al. 2000; Andersen & Griffin 2004). Vier Fragmente des Zirkons mit einem Gewicht von 1 bis 18 mg wurden dem

ZLG von M. Wiedenbeck zur Verfügung gestellt. Zwei dieser Fragmente (3 und 4) wurden weiter aufgeteilt in 14 Stücke mit einem Gewicht von 1 bis 2 mg.

Metamorphe und sedimentäre Gesteine enthalten üblicherweise mehrere Zirkonpopulationen, die sich in Bezug auf Alter, Herkunft und Entstehung unterscheiden. Bei Multikornanalysen wird deshalb häufig so verfahren, dass diese Populationen getrennt werden, indem die Zirkone nach ihren physikalischen Eigenschaften wie Größe, Form, Farbe und magnetischen Eigenschaften gruppiert werden (z.B. Lopez et al. 2001). Es bleibt aber auch hier die Gefahr bestehen, dass das Separat mehr als nur eine bestimmte Population enthält. Obwohl Einzelkornanalysen, wie hier beschrieben, diese Gefahr ausschließen, können Einzelzirkone interne komplexe Strukturen haben, die dann zu Ergebnissen führen, die Mischwerte der U-Pb- und Lu-Hf-Isotopen der unterschiedlichen Strukturen des Zirkons ergeben.

Nachdem die Zirkone aus ihrem Wirtsgestein mit Standardmethoden (Brechen, Sieben und Schwereretrennung) separiert wurden, werden sie mit dem Binokular auf Anwachsungen und sichtbare Einschlüsse untersucht und aussortiert. Die verbleibenden „homogenen“ Körner werden für Kathodoluminiszenzbilder eingebettet. Dafür wird ein in Aceton lösliches Epoxyharz verwendet. Dies ist wichtig um die Zirkone später wieder aus dem Schliff zu entfernen. Die eingebetteten Zirkone werden so weit abgeschliffen, dass die Internstrukturen zu sehen sind. Dies führt zu einem Materialverlust von etwa 30%. Um Kontaminationen zu vermeiden, müssen für diese Prozedur bleifreie Materialien verwendet werden.

Um die Körner auszuwählen, die die einfachste Geschichte haben und frei von sichtbaren Einschlüssen sind, werden Kathodoluminiszenz (KL)- und Rückstreuелеktronenbilder (BSE) verwendet. Die ausgewählten Zirkone werden mit Hilfe einer Nadel aus dem Schliff entfernt und das überschüssige Epoxyharz durch Aceton entfernt. Detritische Zirkone werden üblicherweise nicht gewogen bevor sie aufgeschlossen werden, um das Probenhandling zu minimieren. Stattdessen wird das Gewicht der Zirkone anhand ihrer Größe, welche aus den KL- und BSE-Bildern ersichtlich ist, abgeschätzt. Aus diesem Grund können die absoluten Gehalte der einzelnen Elemente in den Zirkonen nicht genau ermittelt werden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Elementverhältnisse. Die relativ großen Stücke der Standardzirkone wurden im Gegensatz zu dieser üblichen Prozedur gewogen, um in diesem Fall auch die Elementkonzentrationen genau bestimmen zu können. Des Weiteren wurden von den Standardzirkonen keine KL- und BSE-Bilder im Vorfeld der Analyse angefertigt.

## 2.4. Abtrennverfahren

### 2.4.1. Reagenzien und Blindwerte

Wegen der sehr geringen Gehalte von Pb in einzelnen Zirkonen, ist die Reduzierung der Pb-Blindwerte bei der chemischen Abtrennung von großer Bedeutung. Aus diesem Grunde werden während der gesamten Prozedur Säuren verwendet, die von p.a.(Pro analysis Qualität)-Säuren einmal in einer Zweiflaschen-Teflon<sup>®</sup>- (HF) oder Quarzdestille (HNO<sub>3</sub>, HBr und HCl) destilliert wurden. Alle Savillex<sup>®</sup>-Becher werden in HCl und HNO<sub>3</sub> gereinigt. Zusätzlich werden sie kurz vor dem Gebrauch einen Tag in HF-HNO<sub>3</sub> in einem Druck-Temperatur Aufschluss gereinigt und danach bis zum endgültigen Gebrauch in HBr gelagert.

Die Abtrennchemie basiert auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von Pb, Lu, U und Hf auf Eichrom<sup>®</sup> LnSpec-Harz in HCl-HF Mischungen (Münker et al. 2001). Dieses Harz besteht aus einem HDEHP (di[2-Ethylhexyl]phosphorige Säure)-Überzug auf einem inerten Polymerträger (Amberchrom CG71, 100-150µm). Anders als andere, in vorherigen Methoden verwendeten Harze (z.B. Patchett & Tatsumoto 1980; Blichert-Toft 2001) ist das LnSpec-Harz relativ unempfindlich gegenüber der Probenmatrix oder der auf die Säule gegebenen Probenmenge (Münker et al. 2001). Münker et al. (2001) beschrieben bereits das Verhalten von Lu und Hf auf LnSpec Harz, das Trennverhalten von U und Pb wurde in einer Diplomarbeit (Jacobsen 2002) ermittelt.

Vor dem ersten Gebrauch wird das Harz in einem Teflon<sup>®</sup>-Becher mit 1 M HCl und 1 M HNO<sub>3</sub> über mehrere Tage gereinigt. Danach werden 100-120 µl in Säulen aus Teflon<sup>®</sup>-Schrumpfschlauch gefüllt. Um den Pb-Blindwert niedrig zu halten und eine Kontamination mit anderen Proben, und damit radiogenem Pb, zu verhindern, wird das Harz nach einmaligem Gebrauch verworfen und jede Säule neu befüllt. Der durchschnittliche Pb-Blindwert liegt nach der gesamten Prozedur bei 4.7 pg (3-8 pg), die Lu- und Hf-Blindwerte liegen bei 5 bzw. 10 pg, der U-Blindwert beträgt weniger als 1 pg.

Das Verhältnis von Proben- zu Blindwert-Hf liegt üblicherweise bei über 1000, so dass Blindwertkorrekturen nicht signifikant sind (ein Unterschied von 100 ε-Einheiten zwischen Probe und Blindwert erzeugt weniger als 0.1 ε-Einheiten Unterschied auf dem Hf Isotopenverhältnis). Sogar das niedrigste Proben-Blindwertverhältnis von 300 für den kleinsten analysierten Zirkon resultiert nur in einer Korrektur von 0.35 ε-Einheiten auf das <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf. Das Proben-Blindwertverhältnis von Lu ist üblicherweise 10, da Zirkone extrem wenig Lu enthalten. Für kleine Körner kann dieses Verhältnis auch 1 werden. Der Effekt der

Lu-Blindwertkorrektur auf das initiale Hf-Verhältnis hängt aber auch vom Alter der Zirkone und ihrem Lu/Hf ab. Der Effekt auf das initiale  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  durch den Lu-Blindwert beträgt beispielsweise für einen 2 Ga alten Zirkon mit einem  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von 0.0003 und einem Proben-Blindwertverhältnis von 10 nur 0.04  $\epsilon$ -Einheiten. Dies zeigt, dass die Effekte auf die initiale Hf-Isotopie durch die Blindwertkorrekturen niedriger sind als die Unsicherheit der Hf-Isotopenmessungen. Diese Unsicherheit kann durch die externe Reproduzierbarkeit abhängig von der Signalintensität bestimmt werden.

#### ***2.4.2. Spikezugabe und Aufschlussverfahren***

Jeder Einzelzirkon wird in einen 3-ml Savillex<sup>®</sup>-Becher gegeben (einige Stücke des Standardzirkons 91500 wurden in Parrish (1987)-Teflon<sup>®</sup>-Mikrokapseln aufgelöst). Mit warmer HCl und HNO<sub>3</sub> werden diese Zirkone dann gewaschen. Für die Isotopenverdünnungsanalyse werden  $^{205}\text{Pb}$ - $^{233}\text{U}$  bzw.  $^{205}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  und  $^{180}\text{Hf}$ - $^{176}\text{Lu}$  Lösungen zugegeben. (Diese Spikelösungen wurden mehrere Male gegen Standardlösungen kalibriert. Für Lu und Hf wurden 99.9% reine AMES Standards verwendet, für Pb NBS 982 Metall und für U eine IRMM-056 Standardlösung). Nachdem eine 5:1 Mischung konzentrierter HF und HNO<sub>3</sub> zu jeder Probe gegeben wurde, werden die Zirkone in einem Druck-Temperatur-Aufschluss („Bombenaufschluss“) in Parr<sup>®</sup> Bomben bei 180°C für fünf Tage (die Standardzirkone für jeweils sieben Tage) aufgeschlossen.

Nachdem die Zirkone aufgelöst sind, wird die verbliebene Lösung in einem Abzug mit laminarem Luftfluss eingedampft. In einem weiteren Schritt wird durch die Zugabe von 6 M HCl die vollständige Equilibrierung von Probe und Spikelösung erreicht. Die 6 M HCl verbleibt mit der Probe in den geschlossenen Kapseln bei etwa 80°C über Nacht in den Bechern und wird im Anschluss abgeraucht.

#### ***2.4.3. Ein-Säulen-Abtrennchemie***

Die eingetrocknete Probe wird in ~500  $\mu\text{l}$  1 M HCl aufgenommen und auf die Säule, die wie oben beschrieben präpariert wurde, geladen. Durch diesen Schritt beginnt sofort die Pb-Abtrennung. Durch einen weiteren ml 1 M HCl wird die Pb-Elution mit einer Ausbeute von mehr als 95% abgeschlossen. Mit einer solch hohen Ausbeute ist der Effekt der Massenfraktionierung des Pb auf der Säule etwa 10-40-mal geringer als die Unsicherheit der Massenfraktionierung während der TIMS Messung (Blichert-Toft et al. 2003; Baker et al.

2004). Der Effekt auf die Verhältnisse  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  bei einer Ausbeute von 95% beträgt weniger als 0.1‰ (Blichert-Toft et al. 2003).

Lutetium (+Yb), U und Hf werden nun nacheinander vom Harz gespült. Die Präzision und Genauigkeit der  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ -Messungen wird üblicherweise durch eine gute Trennung von Lu und Yb verbessert, da die Interferenzkorrektur des  $^{176}\text{Yb}$  auf  $^{176}\text{Lu}$  verringert wird. Nach Münker et al. (2001) wird die Trennung zwischen Lu und Yb effektiver mit steigender Molarität der HCl ab 2 bis  $\sim 3.5$ , allerdings auf Kosten der Lu-Ausbeute. Da Zirkone nahezu chondritische Yb-Lu-Verhältnisse aufweisen ( $\sim 6$ ) mit einem Lu-Gehalt von weniger als 50 ppm, enthalten detritische Zirkone von einem durchschnittlichen Gewicht von 5  $\mu\text{g}$  nur etwa 250 pg Lu. Um für eine Messung des Lu genug dieses Elements zur Verfügung zu haben, ist es deshalb für Zirkonanalysen wichtiger die Lu-Ausbeute zu maximieren als eine saubere Trennung zwischen Lu und Yb zu erreichen. Dies wird durch die Elution des Lu mit 8 ml 3 M HCl erreicht. Wie weiter unten noch gezeigt werden wird, ist der Effekt einer erhöhten Yb-Interferenz während der Lu-Messung auf das initiale  $\epsilon_{\text{Hf}}$  insignifikant.

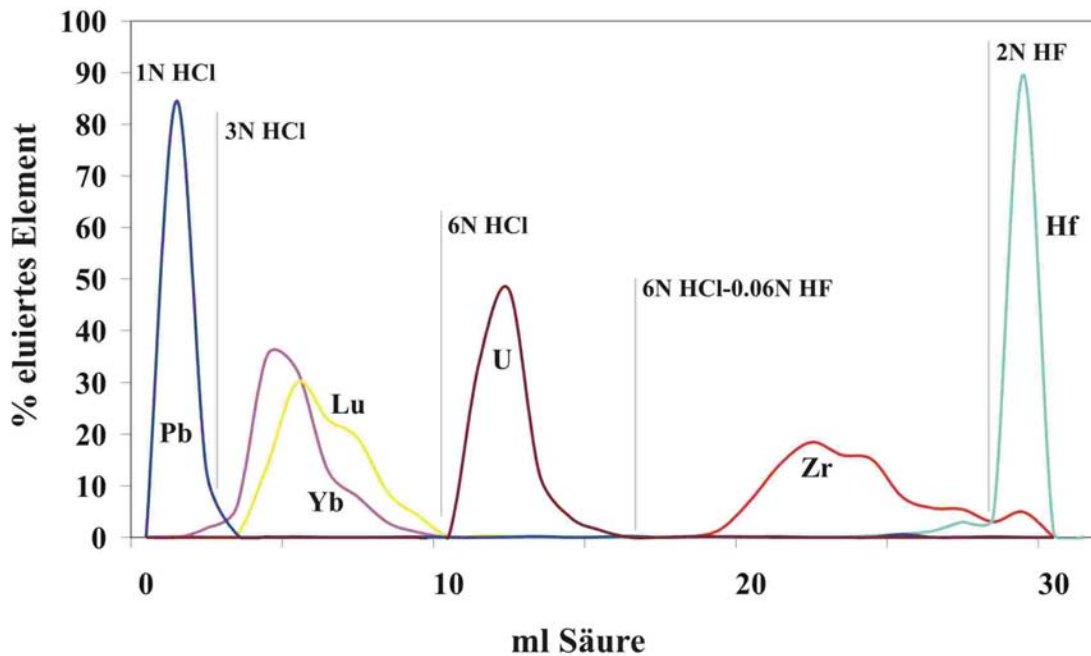
Der Verteilungskoeffizient von U auf Eichrom<sup>®</sup> LnSpec-Harz nimmt mit steigender HCl Molarität bis 6 ab, somit wird U mit 6 ml 6 M HCl eluiert, mit einer Ausbeute von mehr als 95%.

Im Anschluss daran wird Zr, wie bei Münker et al. (2001) beschrieben, mit 12 ml einer 6 M HCl-0.06 M HF-Mischung vom Harz gespült. In dieser Säuremischung verbleibt Hf auf der Säule. Die Trennung von Zr ist für Hf Messungen mit einer ICP-MS (Blichert-Toft et al. 1997; Münker et al. 2001) nicht unbedingt erforderlich. Da die Isoprobe in Münster jedoch auch für Zr-Messungen verwendet wird, sollte die Kontaminierung des Instrumentes mit Zr vermieden werden. Das Zr-Hf-Verhältnis wird durch diesen Schritt von etwa 50 auf weniger als 3 reduziert.

Im letzten Schritt wird Hf mit 2 ml 2 M HF eluiert mit einer Ausbeute von etwa 91 %. Das komplette Verfahren ist in Tabelle 2.1. und Abbildung 2.1. dargestellt. Die Elutionskurve wurde gegen eine synthetische Lösung kalibriert, die in ihrer Zusammensetzung einem Zirkon entspricht.

Schritt	Harzvolumen	Säure
Equilibrieren	20	1 M HCl
Probe, Pb	5	1 M HCl
Pb	10	1 M HCl
Lu	80	3 M HCl
U	60	6 M HCl
Zr herausspülen	120	6 M HCl-0.06 M HF
Hf	20	2 M HF

**Tabelle 2.1.:** Ein-Säulen-Abtrennverfahren für die Trennung von Pb, Lu, U und Hf von einer Zirkonmatrix mit ~100µl Eichrom<sup>®</sup> LnSpec-Harz.



**Abbildung 2.1.:** Eluationskurve für das Ein-Säulen-Abtrennverfahren basierend auf 1-ml-Schritten mit einem Harzvolumen von ~100µl. Für diese Kurve wurde eine synthetische Lösung verwendet, die 50 µg Zr, 10 µg Hf, 1 µg Lu, 100 ng Pb und U und 750 ng Yb enthält.

## 2.5. Hafnium- und Lu-Messungen mittels MC-ICP-MS

Hafnium- und Lu-Messungen werden in Münster mit der Mircomass Isoprobe durchgeführt. Die eingedampften Proben werden in 0.56 M HNO<sub>3</sub>-0.24 M HF für Hf und 0.1 M HNO<sub>3</sub> für Lu aufgenommen. Sie werden dem Instrument durch einen Cetac<sup>®</sup> MCN-

Zerstäuber zugeführt. Da es sich um sehr geringe Elementgehalte handelt wird jede Probe in nur 300 µl der jeweiligen Säure aufgenommen. Dies führt zu Messintensitäten die vergleichbar zu dem eines 24 ppb Laborstandards (~1V auf  $^{177}\text{Hf}$ ) sind. Zwischen den Proben wird das System mit 2 %iger  $\text{HNO}_3$  während der Lu- und 1 M  $\text{HNO}_3$ -0.5 M HF während der Hf-Messungen gespült, um eine Kontamination zwischen den Proben zu vermeiden. Die verwendete Kollektorkonfiguration ist in Tabelle 2.2. zusammengestellt.

Kollektor	L3	L2	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Hf	173	175	176	177	178	179	180	181	182
	Yb	Lu	Hf, Lu, Yb	Hf	Hf	Hf	Hf, Ta, W	Ta	W
Lu	173	175	176	177	178	179	180	185	187
	Yb	Lu	Lu, Hf, Yb	Hf	Hf	Hf	Hf	Re	Re

**Tabelle 2.2.:** Kollektorkonfiguration für die Lu- und Hf-Messungen an der Micromass IsoProbe in Münster (nach Münker et al. 2001).

Die Interferenz- und Massenfraktionierungskorrekturen während der Hf-Messungen werden wie bei Münker et al. (2001) beschrieben durchgeführt. Während der von mir durchgeführten Studie war der  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  Mittelwert für die 24 und 80 ppb Laborstandards  $0.282149 \pm 13$  ( $2 \sigma$ ), was einer externen Reproduzierbarkeit von 46 ppm entspricht. Die Messintensitäten dieser Standards entsprechen der Bandbreite der Messintensitäten der Proben (0.9 bis 3 V auf  $^{177}\text{Hf}$ ). Alle Hf-Werte werden immer relativ zu einem  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von 0.282160 für den Laborstandard angegeben. Bei diesem Standard handelt es sich um den AMES Hf-Standard, der von seiner Isotopenzusammensetzung identisch mit dem häufig verwendeten JMC-475 Hf-Standard ist (Münker et al., 2001).

Für Lu-Isotopenverdünnungs(ID)messungen wird die Massenfraktionierungskorrektur über zugegebenes Re natürlicher Zusammensetzung durchgeführt.  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  wird auf das gemessene  $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$  normiert (Scherer et al. 1999), indem das exponentielle Fraktionierungsgesetz und ein „wahres“  $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$  von 1.6738 (de Bièvre & Taylor 1993) angenommen werden. Auch für die Korrektur der  $^{176}\text{Yb}$  Interferenz auf  $^{176}\text{Lu}$  wird, wie von der Arbeitsgruppe in Lyon vorgeschlagen, das exponentielle Fraktionierungsgesetz angewendet. Das Re-normierte  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  der Yb-Re-Standards liegt bei 0.7939. Während der Lu-Messungen wird aus der Fraktionierung des zugegebenen Re ein

Massenfractionierungsfaktor ermittelt. Dieser als wahr angenommene Wert wird dann verwendet, um ein massenfractionierungskorrigiertes  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  zu errechnen. Dieser Wert wird wiederum mit dem Rohwert von  $^{173}\text{Yb}/^{175}\text{Lu}$  multipliziert, welcher dann wiederum vom gemessenen  $^{176}\text{Lu}(+\text{Yb})/^{175}\text{Lu}$  abgezogen wird, um ein Yb-korrigiertes Lu-Isotopenverhältnis zu erhalten. Dieses Verhältnis wird zum Schluss noch für die Massenfractionierung korrigiert.

Diese Lu-Methode setzt voraus, dass das exponentielle Gesetz die Massenfractionierung von Elementen mit ähnlichen Massen, wie Re, Lu und Yb, genau beschreibt. Obwohl gezeigt wurde, dass diese Annahme im vorliegenden Fall nicht genau zutrifft (z.B. Maréchal et al. 1999; Wombacher & Rehkämper 2003; Albarède et al. 2004), beschreibt das exponentielle Gesetz das Verhalten der Elemente genau genug, um eine analytische Ungenauigkeit von weniger als  $\sim 1\%$  auf das gemessene Lu/Hf von Gesamtgesteinsproben zu erreichen (z.B. Blichert-Toft et al. 1997; Münker et al. 2001). Fügt man noch einen Abtrennschritt mit einem  $\alpha$ HIBA-Harz hinzu (Gruau et al. 1988) um nahezu das gesamte Yb abzutrennen, kann eine externe Reproduzierbarkeit von  $\sim 0.2\%$  erreicht werden (Scherer et al. 1999; 2000). Die Korrektur der isobaren Interferenz von Yb auf Lu ist im vorliegenden Fall signifikanter, da nur eine geringe Trennung von Yb und Lu vorgenommen wird um die Lu-Ausbeute zu maximieren. Die Interferenzkorrektur kann nicht vollständig effektiv durchgeführt werden, da, wie oben bereits beschrieben, das exponentielle Gesetz die Massenfractionierung nicht akkurat beschreibt. Dieser Umstand, zusammen mit den geringen Mengen von Lu, die bei Einzelzirkonmessungen zur Verfügung stehen, resultiert in einer analytischen Unsicherheit von 1-2 % auf die Lu-Hf-Verhältnisse. Aber sogar eine Ungenauigkeit von 10 % hätte nur einen geringen Effekt ( $< 0.1$   $\epsilon$ -Einheiten) auf die Berechnung der initialen Hf-Isotopenzusammensetzung.

Die relativ einfache Methode, die hier für die Lu Messungen angewendet wird, ist damit mehr als ausreichend für die Analyse von Zirkonen. Aber für Analysen, bei denen hochpräzise Lu-Hf-Verhältnisse benötigt werden, wie dies beispielsweise für Gesamtgesteine oder Proben mit hohem Lu/Hf der Fall ist, sind Methoden die das Yb vom Lu entfernen oder eine robustere Korrektur durchführen (z.B. Blichert-Toft et al. 1997; Scherer et al. 1999; Münker et al. 2001; Blichert-Toft et al. 2002; Barfod et al. 2003; Vervoort et al. 2004) empfehlenswert.



## 2.6. Uran und Pb Messungen mit TIMS

Die U und Pb Messungen werden in Münster am VG Sector 54 durchgeführt. Beide Elemente jeder Probe werden nach der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Silikagelmethode (Cameron et al. 1967) auf Re-Filamente geladen. Der Ladeblindwert für Pb beträgt bei dieser Methode weniger als 1 pg. Blei wird im statischen Modus mit Faradaykollektoren für  $^{205}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$ , sowie einem Daly-Ionenzähler für  $^{204}\text{Pb}$  durchgeführt. Uran wird als  $\text{UO}^{2+}$  gemessen, wobei  $^{238}\text{UO}_2$  und  $^{233}\text{UO}_2$  normalerweise durch Abspringen der beiden Peaks mit dem Ionenzähler gemessen werden. Die Standardzirkone können auch im statischen Modus auf Faradaykollektoren gemessen werden.

Die durchschnittlichen Temperaturen waren 1150 bis 1300 °C für Pb und 1200 bis 1370 °C für U. Die Massenfraktionierung wird durch wiederholte Messungen vom NBS-982 Standard für Pb und U-500 Standard für U festgestellt. Sie wurden mit  $0.10 \pm 0.05$  % pro amu für Pb und  $0.04 \pm 0.02$  % pro amu für U ermittelt.

## 2.7. Standard Zirkon 91500

### 2.7.1. Bisherige Studien

Der Standard Zirkon 91500 wurde bereits von vielen verschiedenen Laboren im Hinblick auf U-Pb, Lu-Hf und andere Spurenelemente untersucht. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse ist in Tabelle 2.3. dargestellt.

Die ersten Ergebnisse wurden von Wiedenbeck et al. (1995) veröffentlicht. In dieser Untersuchung führten drei verschiedene Labore (Ottawa, Toronto und Zürich) Analysen durch. Jedes Labor hatte 10 mg des Standards zur Verfügung, woraus 3-4 TIMS-Analysen erstellt wurden. Das mittlere  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter dieser 11 Analysen liegt bei  $1965.4 \pm 0.6$  Ma, das  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter bei  $1062.4 \pm 0.8$  Ma. Das zugehörige  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Verhältnis liegt bei  $0.17917 \pm 16$  (2 s.d.). Zusätzlich dazu nahm das Labor in Toronto ein Aliquot von 2 % für eine Lu-Hf ID-Messung mit TIMS, die anderen 98 % wurden für die U-Pb Analysen und Hf IC-Messungen verwendet. Ihr mittlerer  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Wert liegt bei  $0.282284 \pm 6$  (2 s.d.), relativ zu ihrem angenommenen Wert für den JMC-475 Standard von 0.282142 (Wiedenbeck et al. 1995). Um diesen Wert besser mit neueren Daten vergleichen zu können, wird der Wert hier im Folgenden relativ zu dem heute akzeptierten Wert von 0.282160 angegeben, womit sich ein  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von  $0.282302 \pm 6$  (2 s.d.) für den Zirkon ergibt.

Autor	Methode	ppm U	ppm Pb	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Alter [Ma]	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Alter [Ma]	ppm Hf	ppm Lu	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
Wiedenbeck et al. 1995	TIMS	81.2	14.8	0.07488±2	1.8502±16	0.17917±16	1065.4±0.6	1062.4±0.8	5895	12	0.28228±6 0.282302±6 <sup>1</sup>
Nesbitt et al. 1997	LA-ICPMS	130	-	-	-	-	-	-	5960	-	-
Horn et al. 2000 <sup>2</sup>	LA-ICPMS	-	-	0.07523±32	1.844±15	0.179±1	1074±5	1064±4	-	-	-
Amelin et al. 2000	MC-ICPMS	-	-	-	-	-	-	-	6247	13.3	0.282320±28
Griffin et al. 2000	LA-ICPMS	-	-	-	-	-	-	-	-	13.9	0.282297±44
Paquette & Pin 2001	TIMS	76.5	14	0.07492±4	1.8537±39	0.1795±3	1066.5±1.1	1064±1.5	-	-	-
Lopez et al. 2001	TIMS	80	15	0.07494±7	1.8585±75	0.17990±62	1066.6±1.4	1066.3±3.1	-	-	-
Machado & Simonetti 2001	LA-ICPMS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.282270±123
Chen et al. 2002	TIMS	79	14	0.0750±1	1.846±3	0.1787±17 <sup>3</sup>	1067±1.0	1060 <sup>4</sup>	-	-	-
Amelin & Zaitsev 2002	TIMS	77	-	0.07488±7	1.8428±131	0.17849±128	1065.3±2.0	1058.7±7.0	-	-	-
Goelaerts et al. 2004	MC-ICPMS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.282302±8
Nebel-Jacobsen et al. 2005	TIMS & MC-ICPMS	82.83	15.15	0.07473±16	1.8539±155	0.17991±118	1061.3±4.3	1066.5±6.4	6525	15.1	0.282305±12
(diese Arbeit)											

**Tabelle 2.3.:** Publizierte Daten für Lu-Hf und U-Pb des Standardzircons 91500. Die Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten beiden signifikanten Stellen.

1 Dieser Wert wurde auf den heute akzeptierten  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Wert für den JMC 475-Standard von 0.282160 korrigiert. 2 Gewichteter Mittelwert 3 Fehler basiert auf in-run-Fehler 4 Kein Fehler angegeben.

Paquette und Pin (2001) verwendeten den Zirkonstandard um ihr Extraktionsschema für U-Pb-Analysen zu testen. Das  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter aus den Analysen von sechs Stücken von 0.2 bis 0.8 mg ist  $1066.5 \pm 1.1$  Ma, das  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter ist mit  $1064.0 \pm 1.5$  Ma angegeben. Das zugehörige  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  beträgt  $0.1795 \pm 3$  (2 s.d.) und liegt somit innerhalb des Fehlers des von Wiedenbeck et al. (1995) angegebenen Verhältnisses. Lopez et al. (2001) verwendeten den Standardzirkon als Standard während ihrer U-Pb-Analysen und ermittelten ein  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  von  $0.17990 \pm 62$  (2 s.d.). Dieser Wert ist etwas höher als die vorher veröffentlichten, die Reproduzierbarkeit dieses Wertes liegt jedoch bei 0.3%. Ebenso verwendeten Amelin & Zaitzev (2002) Zirkon 91500 als Standard und geben ein  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  von  $0.17849 \pm 128$  (2 s.d.) an. Dieser Wert beruht auf 8 Messungen. Chen et al. (2002) untersuchten mit Hilfe dieses Zirkons und eines Phalaborwa Zirkons das Verhalten von U und Pb und die Fraktionierung der Isotope während HF-Ätzungen. Zwei ungeätzte Fragmente des Zirkons 91500 resultieren in einem  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  von  $0.1787 \pm 17$  (dieser Fehler basiert auf den internen Messfehlern) und einem  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von  $1060 \pm 10$  Ma.

Nesbitt et al. (1997) präsentierten die ersten mit Laserablation gewonnenen Daten für Spurenelemente des Zirkons und gaben die Konzentrationen für Hf und U an, jedoch keine Isotopendaten. Horn et al. (2000) bestimmen die Pb-Isotopenzusammensetzung und das U/Pb des Zirkons durch Messung von 49 verschiedenen Punkten. Die Messungen ergaben ein  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter von  $1074 \pm 5$  Ma (2 s.d.) und ein  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von  $1061 \pm 4$  Ma (2 s.d.). Die ersten Hf-Isotopendaten mit der Laserablationstechnik stammen von Griffin et al. (2000). Die Analyse von 60 unterschiedlichen Punkten ergaben ein  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von  $0.282297 \pm 44$  (2 s.d.). Mit der gleichen Technik arbeiteten auch Machado & Simonetti (2001) und geben für fünf Ablationspunkte ein  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von  $0.282270 \pm 123$  (2 s.d.) an.

Amelin et al. (2000) präsentierten die ersten Isotopenverdünnungsanalysen für Hf und Lu für den Standardzirkon. Sechs Analysen ergaben ein  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von  $0.282320 \pm 28$  (2 s.d.). Außerdem fanden diese Autoren eine Variation im  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  zwischen unterschiedlichen Fragmenten, die außerhalb analytischer Fehler liegen. Eine kürzliche von Goolaerts et al. (2004) präsentierte Studie beinhaltet 59 Analysen von vier unterschiedlichen Fragmenten. Das gemittelte  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  liegt hierbei bei  $0.282302 \pm 8$  (2 s.d.).

Alle bisher veröffentlichten Daten ergeben eine maximale Variation des  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von 177 ppm und eine maximale Variation des  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alters von 7.6. Millionen Jahren, wobei sich alle angegebenen Alter im Fehler überschneiden. Elementkonzentration reichen von 76.5 bis 130 ppm für U und von 5894 bis 6247 für Hf.

### ***2.7.2. Ergebnisse und Diskussion***

Zwei Fragmente (3 und 4) des Standardzirkons wurden in insgesamt 14 Stücke gebrochen. Die zehn Stücke des Fragmentes 3 (A-J) wurden auf U-Pb untersucht, alle 14 Stücke (Fragment 3, A-J und 4, A-D) auf Lu-Hf. Auf alle Werte wurden die Korrekturen für Massenfraktionierung, Blindwerte und Interferenzen angewendet wie sie oben beschrieben wurden. Das gewöhnliche Blei wurde nach dem Modell von Stacey und Kramers (1975) korrigiert, mit einem angenommenen Alter von 1065 Ma. Alle Ergebnisse sind in den Tabellen 2.4. (U-Pb) und 2.5. (Lu-Hf) zusammengestellt.

Probe	Gewicht [mg]	U [ppm]	Pb [ppm]	comm. Pb [pg] <sup>1</sup>	roh <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb <sup>2</sup>	Verhältnisse			Alter				
						<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		
91500, Fragment													
3													
A	1.11	65.91	11.74	77	10,439	0.17906±42	1.8438±46	0.07468±6	1061.8±2.3	1061.2±1.6	1059.9±1.6		
B	1.24	92.95	16.97	164	7,596	0.17035±42	1.8595±45	0.07478±4	1068.9±2.3	1066.8±1.6	1062.6±1.1		
C	2.14	80.84	14.79	114	16,536	0.18052±21	1.8602±23	0.07473±4	1069.8±1.2	1067.0±0.8	1061.4±1.1		
D	1.27	73.94	13.39	75	13,778	0.17975±20	1.8514±23	0.07470±4	1065.6±1.1	1063.9±0.8	1060.5±1.1		
E	1.20	73.32	13.10	80	11,988	0.17920±21	1.8425±23	0.07457±4	1062.6±1.2	1060.7±0.8	1056.9±1.1		
F	1.10	88.34	16.22	73	14,685	0.18037±20	1.8598±23	0.07478±4	1069.0±1.1	1066.9±0.8	1062.6±1.1		
G	1.26	78.98	14.43	64	17,221	0.18042±21	1.8613±23	0.07482±4	1069.3±1.2	1067.4±0.8	1063.7±1.1		
H	1.67	99.13	18.08	138	13,074	0.17988±21	1.8549±24	0.07479±4	1066.3±1.2	1065.2±0.9	1062.8±1.1		
I	1.16	79.98	15.11	749	1,358	0.17916±35	1.8445±39	0.07467±6	1062.4±2.0	1061.5±1.4	1059.6±1.6		
J	1.47	95.92	17.63	78	19,723	0.18043±20	1.8610±23	0.07481±4	1069.3±1.1	1067.4±0.8	1063.4±1.1		
Mittelwert		82.83	15.15	161	12,640	0.17991	1.8539	0.07473	1066.5	1064.8	1061.3		
2 s.d.		21.43	4.15			0.00118	0.0155	0.00016	6.4	5.5	4.3		

Tabelle 2.4.: Ergebnisse der U-Pb-Messungen des Standardzirrkons 91500.

Die Fehler (2 σ) beziehen sich auf die letzten beiden signifikanten Stellen. Die Daten wurden mit PBDAT (Ludwig 1993) ausgewertet. Es wurden die Zerfallskonstanten nach Jaffey et al. (1971) verwendet:  $\lambda^{238}\text{U}=1.55125\pm 0.00166 \times 10^{10} \text{ a}^{-1}$  und  $\lambda^{235}\text{U}=9.8485 \pm 0.0134 \times 10^{10} \text{ a}^{-1}$ . Das natürliche  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  wird mit 137.88 angenommen.

1 Gewöhnliches Pb beinhaltet auch Blindwert-Pb

2 Das  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ist für Blindwert, Spike und Massenfraktionierung korrigiert.

Probe	Gewicht [mg]	t	Lu [ppm]	Hf [ppm]	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$	$\epsilon$ Hf	$\epsilon$ Hf <sub>initial</sub>
<b>91500,</b>									
<b>Fragment 3</b>									
A	1.11		10.6	6150	0.000243	0.282307±7 0.28	2302	-16.5	6.9
						0.282307±7	0.282301	-16.5	6.8
B	1.24		16.6	6247	0.000378	0.282302±5 0.28	2294	-16.6	6.7
C	2.14		15.5	6253	0.000351	0.282297±5 0.28	2290	-16.8	6.5
						0.282297±5	0.282297	-16.8	6.5
D	1.27		15.0	6260	0.000339	0.282302±6 0.28	2295	-16.6	6.7
E	1.20		13.2	6296	0.000297	0.282300±6 0.28	2294	-16.7	6.5
F	1.10		24.1	6452	0.000531	0.282310±10	0.282300	-16.3	6.9
G	1.26		49.8	6608	0.00107	0.282306±8 0.28	2284	-16.5	6.3
H	1.67		13.5	8232	0.000233	0.282315±6 0.28	2311	-16.2	7.2
						0.282315±6	0.282310	-16.2	7.2
I	1.16		11.1	6807	0.000232	0.282301±5 0.28	2296	-16.7	6.6
J	1.47		29.2	6212	0.000668	0.282306±7 0.28	2293	-16.5	6.6
<b>Fragment 4</b>									
A	1.13		11.9	29748	0.0000567	0.282314±7 0.28	2313	-16.2	7.3
B	1.02		11.6	29657	0.0000555	0.282251±22 0.28	2250	-18.4	5.1
C	1.04		13.3	5991	0.000316	0.282295±6 0.28	2288	-16.9	6.5
D	1.14		10.9	6788	0.000227	0.282311±6 0.28	2306	-16.3	7.1
<hr/>									
Mittelwert <sup>1</sup>			15.1 <sup>a</sup>	6525 <sup>b</sup>		0.282305 <sup>c</sup>	0.282297 <sup>c</sup>	-16.5 <sup>c</sup>	6.7 <sup>c</sup>
2 s.d.			10.7	1136		0.000012 0.00	0016	0.4	0.6

**Tabelle 2.5.:** Ergebnisse der Lu-Hf-Messungen des Standardzircons 91500.

Die Fehler (2  $\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten beiden signifikanten Stellen. Für die Berechnung des initialen  $\epsilon$  Hf wurden die Werte von Blichert-Toft & Albarede (1997)  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.0332$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282772$ , sowie die Zerfallskonstante von Scherer et al. (2001), Scherer et al. (2003) und Söderlund et al. (2004)  $\lambda^{176}\text{Lu}=1.867 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$  verwendet.

<sup>1</sup> Die Mittelwerte beinhalten nicht die Replikatmessungen. Einige Werte wurden im Mittelwert nicht berücksichtigt (2  $\sigma$  Filter, siehe a-c).

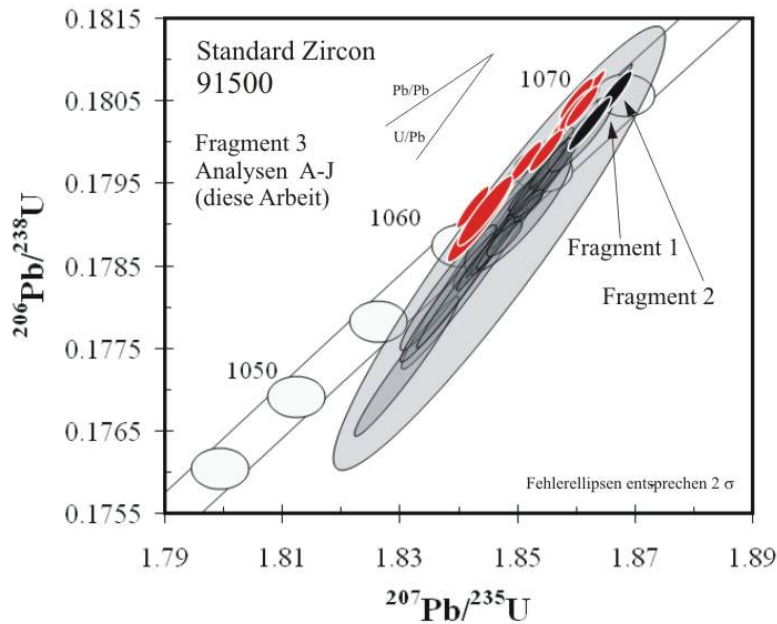
a ohne 3G

b ohne 4A und 4B

c ohne 4B

Der Mittelwert der zehn Analysen des Fragmentes 3 (A-J) ergibt ein  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von  $1066.5 \pm 6.4$  Ma. Dieser Wert liegt innerhalb des Fehlers bisher publizierter Ergebnisse für diesen Standard. Das  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter liegt bei  $1061.3 \pm 4.3$  Ma. Die einzelnen Werte sind konkordant oder ganz leicht überdiskordant (Abbildung 2.2.). Es können keine leicht normal diskordanten Werte beobachtet werden, wie sie von Wiedenbeck et al. (1995) beschrieben werden. Diese argumentierten mit einem leichten Pb-Verlust für diese Stücke, der entlang von Rissen stattgefunden haben muss. Alle zehn Werte liegen entlang eines Trends und weisen  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter auf, die etwas niedriger sind als die, die bisher veröffentlicht wurden. Diese niedrigen Pb-Alter können nicht auf eine ungenaue Kalibrierung des Spikes oder unvollständige Equilibrierung von Probe und Spike zurückgeführt werden. Um konkordante Daten zu überdiskordanten Werten durch Fraktionierung zu verschieben, wäre es nötig, dass unnatürlich hohe Grade von Pb-Pb- und/oder U-Pb-Fraktionierung in einigen Teilen des Fragmentes 3 aufgetreten sind, nicht aber in den Fragmenten 1 und 2. Diese Fragmente wurden von E. Scherer analysiert, wobei derselbe Spike und dieselbe TIMS Prozedur benutzt wurde wie in dieser Studie. Die Werte dieser beiden Fragmente sind konkordant und liegen auf dem Trend der bisher publizierten Werte (Abbildung 2.2.). Daher wird angenommen, dass die unterschiedlichen Pb-Isotopien die in Fragment 3 beobachtet werden, ein tatsächliches Charakteristikum des Zirkons sind da sie nicht auf Analysefehler zurückgeführt werden können.

Die Mittelwerte der Elementkonzentrationen sind  $83 \pm 21$  ppm für U und  $15.1 \pm 4.2$  ppm für Pb. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den anderen publizierten Werten, außer den Werten, die von Nesbitt et al. (1997) angegeben werden. Da die Konzentrationen von 99.1 bis 65.9 ppm für U und von 18.1 bis 11.7 ppm für Pb schwanken, scheint der Zirkon heterogen zu sein, was diese Elemente angeht. Die Pb-Pb- und U-Pb-Verhältnisse jedoch überlappen mit den bisher veröffentlichten Ergebnisse, außer dem  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  von Horn et al. (2000) und Chen et al. (2002), die etwas höher sind.



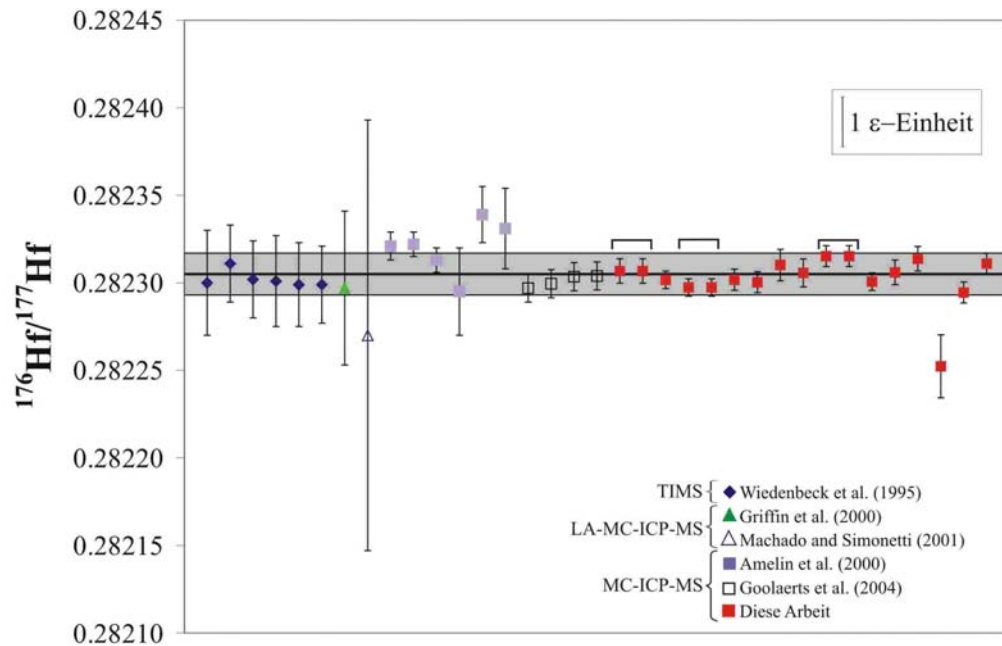
**Abbildung 2.2** : U-Pb-Konkordiadiagramm für den Standardzirkon 91500. In rot sind die in dieser Studie gewonnenen Daten aufgetragen, in schwarz zwei frühere Analysen des Zirkons am ZLG durch E.E. Scherer. Zum Vergleich sind in grau die im Text erwähnten bisherigen TIMS-Messungen eingezeichnet.

Die Linien „Pb/Pb“ und „U/Pb“ zeigen die mögliche Verschiebung der Datenpunkte im Diagramm an, wenn 1) Pb-Fraktionierung oder 2) U/Pb-Ungenauigkeiten (verursacht beispielsweise durch eine Ungenauigkeit der Spikekalibration oder einem ungewöhnlich hohen Anteil an U-Pb-Fraktionierung vorliegt) vorkommt. Die Fehlerellipsen beinhalten bereits die angenommene Auswirkung dieser Effekte. Die Daten werden mit Isoplot 2.49 von Ludwig (2001) dargestellt.

Mit einer Ausnahme (4B, Tabelle 2.5., Abbildung 2.3.), liegen die  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  zwischen 0.282295 und 0.282315. Diese Werte ergeben ein  $\varepsilon\text{Hf}$  von -16.9 bis -16.2 und initiale  $\varepsilon\text{Hf}$  von 6.3 bis 7.3 (mit den chondritischen Werten für  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0332$  und  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282772$  von Blichert-Toft & Albarède (1997) und  $\lambda^{176}\text{Lu} = 1.867 \times 10^{-11}$  von Scherer et al. (2001), Scherer et al. (2003) und Söderlund et al. (2004)). Die  $^{176}\text{Lu}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Werte variieren mit einem Faktor 19 von 0.0000555 bis 0.00107. Dies ist eine weitaus größerer Variation als bisher festgestellt wurde. Amelin et al. (2000) gaben schon eine Variation von ~10% an. Auch die absoluten Konzentrationen von Lu und Hf zeigen große Variationen: Lu-Gehalte reichen von 10.9 bis 29.2 ppm, außer einem Stück (3G), welches einen Gehalt von 50 ppm aufweist. Hafniumgehalte reichen von 5991 bis 8232 ppm, mit zwei extrem hohen Werten von etwa 29700 ppm (4A und 4B). Mögliche Erklärungen für solche hohen Ausreißer sind Einschlüsse im Zirkon, unvollständige Equilibrierung von Probe und Spike oder Heterogenitäten im Zirkon selbst. Wie vorher schon erwähnt, beeinflussen hohe



Fehler im Lu/Hf das initiale  $\epsilon_{\text{Hf}}$  eines Zirkons nur gering. Aus diesem Grund kann dieser Wert nicht dazu benutzt werden, die Equilibrierung von Probe und Spike zu beurteilen. Da die beiden Stücke mit den erhöhten Hf-Gehalten Stücke desselben Fragmentes sind und ihre Lu/Hf innerhalb von 2.1% liegen, sind die erhöhten Hf-Gehalte wahrscheinlich auf die Beschaffenheit des Zirkons zurückzuführen und nicht auf Analysefehler. Am wahrscheinlichsten sind Zonierungen im Zirkon. KL Bilder des Zirkons zeigen, dass er zwar hauptsächlich unzoniert ist, jedoch auch Bereiche aufweist, die eine deutliche Zonierung zeigen (Wiedenbeck et al. 2004). Trotzdem wurden bisher keine anormalen Hf-Gehalte in diesem Zirkon gefunden. Die Ursache für das ungewöhnlich hohe  $\epsilon_{\text{Hf}}$  von Stück 4B ist unklar, eine uneffektive Equilibrierung von Probe und Spike kann jedoch nicht die Ursache sein.



**Abbildung 2.3.:**  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  des Standardzirkons der Analysen dieser Studie im Vergleich zu anderen bisher veröffentlichten Daten. Die Daten von Wiedenbeck et al. (1995) wurden an den heute akzeptierten Wert für den JMC-475-Standardwert von 0.282160 angepasst. Für die LA-ICPMS-Studien sind jeweils nur die Mittelwerte angegeben (Griffin et al. 2000 n=60; Machado & Simonetti 2001 n=5). Die horizontale Linie und der graue Balken zeigen den aus dieser Studie gewonnenen Mittelwert und 2 s.d. Reproduzierbarkeit (0.282305±12). Die Klammern zeigen Doppelmessungen derselben Lösung an.

## 2.9. Zusammenfassung

Die neue Technik, die hier beschrieben wurde, erlaubt die Bestimmung von U-Pb Altern und Hf-Isotopien einzelner Zirkone. Somit sind umfassende Informationen verfügbar, die äußerst nützlich für Liefergebietsanalysen und Krustenwachstumsstudien sind.

Nachdem die Zirkone mithilfe von KL- und BSE-Bildern untersucht wurden, wurden einzelne Zirkone aufgelöst. Die Trennung der vier Elemente erfolgte mit einer Ein-Säulen-Abtrennprozedur, ohne dass die Zirkonlösung aliquotiert wurde. Durch die gute Ausbeute auf dem LnSpec Harz ist nahezu die gesamte Menge jedes Elements für eine Analyse verfügbar. Die Blindwerte für alle Elemente waren niedrig (weniger als 10 pg), so dass genaue Isotopenanalysen möglich sind. Messungen von weniger als 100 pg Pb konnten mit einem TIMS im statischen Modus durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Methode ist die präzise Messung von  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , Lu/Hf und U/Pb mit Isotopenverdünnung möglich. Für diese Messungen wurde TIMS und MC-ICPMS verwendet. Die Methode ist anwendbar für Zirkone bis zu einer minimalen Größe von nur 50  $\mu\text{m}$ .

Analysen mehrerer Fragmente des Standardzirkons 91500 stimmen mit bisher veröffentlichten Ergebnissen für U/Pb überein. In Bezug auf U und Pb Konzentrationen deutet sich jedoch ein heterogener Charakter an. Vierzehn Analysen der heutigen Hf-Isotopie stimmen, bis auf eine Ausnahme, im Fehler mit den Werten anderer Autoren überein. Außerordentlich hohe Hf-Gehalte in einigen Stücken des Zirkons legen die Vermutung nahe, dass im Zirkon Hf-reiche Zonen vorkommen. Des Weiteren deutet auch die große Variation im gemessenen Lu/Hf auf eine heterogene Verteilung von Lu und Hf hin, wie es auch bereits von Amelin et al. (2000) vermutet wurde. Der Standardzirkon 91500 ist ein geeigneter Standard für Hf Isotopenanalysen mit der Laserablationstechnik, aufgrund der homogenen  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  (innerhalb von 0.7 %), scheint aber nicht für Lu/Hf Bestimmungen geeignet zu sein.

## KAPITEL 3:

### LU-Hf UND U-Pb ALS TRACER FÜR PROVENANZSTUDIEN: PALÄOZOISCHE SEDIMENTE DES SE-RANDES GONDWANAS

#### 3.1. Einleitung

Kontinentale Sedimente enthalten wichtige Informationen über die Zusammensetzung und das Alter der Krustendomänen aus denen sie entstanden sind

Aus diesem Grund kommt der Untersuchung dieser Sedimente in Studien, die die geologische Entwicklung und Prozesse in der Kruste rekonstruieren, eine besondere Bedeutung zu. Neben klassischen Mitteln zur Provenanzanalyse (z.B. Korngröße, Kathodoluminiszenz, Schwerminerale) haben isotopengeochemische Methoden die Möglichkeiten der Liefergebietsanalyse erheblich erweitert (z.B. Patchett et al. 1999). Dazu trägt auch die Weiterentwicklung analytischer Methoden maßgeblich bei.

Häufig benutzte geochemische Parameter sind beispielsweise Nd-Modellalter von Gesamtgesteinen und Pb-Isotopenzusammensetzung von Feldspäten (z.B. Patchett et al. 1999, Hemming et al. 1998). Bei Untersuchungen von Gesamtgesteinen erhält man jedoch jeweils Mischdaten, die die Zusammensetzung der unterschiedlichen Liefergebiete reflektieren.

U-Pb-Datierungen von Zirkonen sowie K-Ar-Datierungen von Glimmern sind häufig verwendete Methoden bei der Einzelmineralanalyse (z.B. Ireland et al. 1998). Die Kombination dieser beiden Methoden ermöglicht es beispielsweise auch, unterschiedliche Quellen eines Sedimentes zu untersuchen. Da jedoch diese beiden Systeme gegen thermische Prozesse nicht resistent sind, reichen solche Daten nur bis zum letzten thermischen Ereignis wie Metamorphose oder Wiederaufschmelzungen zurück. Einzig das Lu-Hf System in Zirkonen ist in Bezug auf solche Prozesse robust. Somit ist es besonders geeignet, die geologische Entwicklung einer Probe nachzuvollziehen.

Zirkone können bis zu 1% Hf in ihr Kristallgitter einbauen, enthalten jedoch nur etwa 100 ppm Lu. Dies führt zu extrem niedrigen Lu-Hf-Verhältnissen, und dadurch nur zu einer geringen Änderung der Hf-Isotopie über die Zeit. Im Gegensatz dazu ist das U-Pb-Verhältnis

eines Zirkons sehr hoch. Diese Eigenschaft macht Zirkone besonders geeignet für präzise Altersbestimmungen mit diesem Isotopensystem.

Kombiniert man nun diese beiden Systeme, indem man mit Hilfe des U-Pb-Systems das Kristallisationsalter eines Zirkons bestimmt und in demselben Korn die Hf-Isotopie bestimmt, ist es möglich Informationen über das Liefergebiet dieses Zirkons wie thermische Ereignisse (Magmatismus, Metamorphose), Krustenverweildauer oder Anteil an juvenilem Material in der Krustenprovinz zu erhalten (vgl. Abbildung 1.1., Amelin et al. 1999). Da man diese Informationen von jedem einzelnen Korn erhalten kann, ist es möglich nahezu jede Quelle eines Sedimentes durch mehrere Parameter zu charakterisieren und damit eventuell zu identifizieren. In der hier vorliegenden Studie sollen auf diese Weise die Liefergebiete von unterschiedlichen Sedimenten zweier paläozoischer Terrane Neuseelands (SE-Rand Gondwanas) identifiziert und miteinander verglichen werden.

Paläozoische neuseeländische Sedimente zeigen beispielsweise in Bezug auf Zirkonaltersverteilungen deutliche Korrelationen mit Sedimenten Australiens (z.B. Ireland 1992; Jongens et al. 2003; Turner et al. 1993; Wombacher & Münker 2000). Die Sedimentationsgeschichte dieser Sedimente scheint also ähnlich verlaufen zu sein. Ein Problem hierbei ist das Vorkommen von Zirkonen mit Altern von  $\sim 1.0 - 1.2$  Ga in Gondwana-Sedimenten. Für diese Zirkone konnte bisher keine Quellregion eindeutig identifiziert werden.

### **3.2. Geologischer Überblick**

Die Südinsel Neuseelands ist aus mehreren Terranen aufgebaut, die im Laufe der Zeit aneinander geschweißt wurden, als das Gebiet noch zum SE-Rand Gondwanas gehörte (z.B. Moores 1991). Diese Terrane werden in die Eastern und Western Province unterteilt, die durch die Median Tectonic Zone getrennt werden. Die paläozoischen und damit ältesten Gesteine der Südinsel werden durch das Buller und Takaka Terran im Norden beziehungsweise den Fjordland Komplex im Süden repräsentiert und bilden die Western Province (Abbildung 3.1.).

Der Fjordland Komplex im Süden der Südinsel ist stark deformiert, so dass die Stratigraphie des Paläozoikums Neuseelands anhand der beiden nördlichen Terrane festgemacht wird (Rattenbury et al. 1998). Beide bildeten, zusammen mit E-Australien und Teilen der Antarktis, den pazifischen SE-Rand Gondwanas, der sich im späten Proterozoikum durch das Auseinanderbrechen Rodinias formte („SWEAT-Hypothese“, Moores 1991; Dalziel

1991; „AUSWUS-Hypothese“, Burret & Berry 2000), bevor der Krustenblock durch die Öffnung der Tasmanischen See in der Oberkreide wegdriftete. Sie werden deshalb auch als „Proto-Neuseeland“ bezeichnet (Rattenbury et al., 1998). Paläozoische Terrane in Australien und der Antarktis zeigen aus diesem Grund auch starke Ähnlichkeiten mit den beiden neuseeländischen Terranen (z.B. Cooper & Grindley 1982; Cooper & Tulloch 1992). Von der Oberkreide bis ins Tertiär bildeten sich viele Sedimentbecken, die sich infolge der beginnenden konvergenten Bewegungen im Miozän zum Teil hoben. Die bei dieser Konvergenz entstandene Alpine Fault, eine T-T-Transformstörung, die die Südsinsel in NE-SW-Richtung durchläuft, ist immer noch aktiv. Die im Paläozoikum gebildete und im Tertiär reaktivierte Anatoki Fault trennt Takaka und Buller Terran (Jongens 1996; 1997) (Abbildung 3.1.).

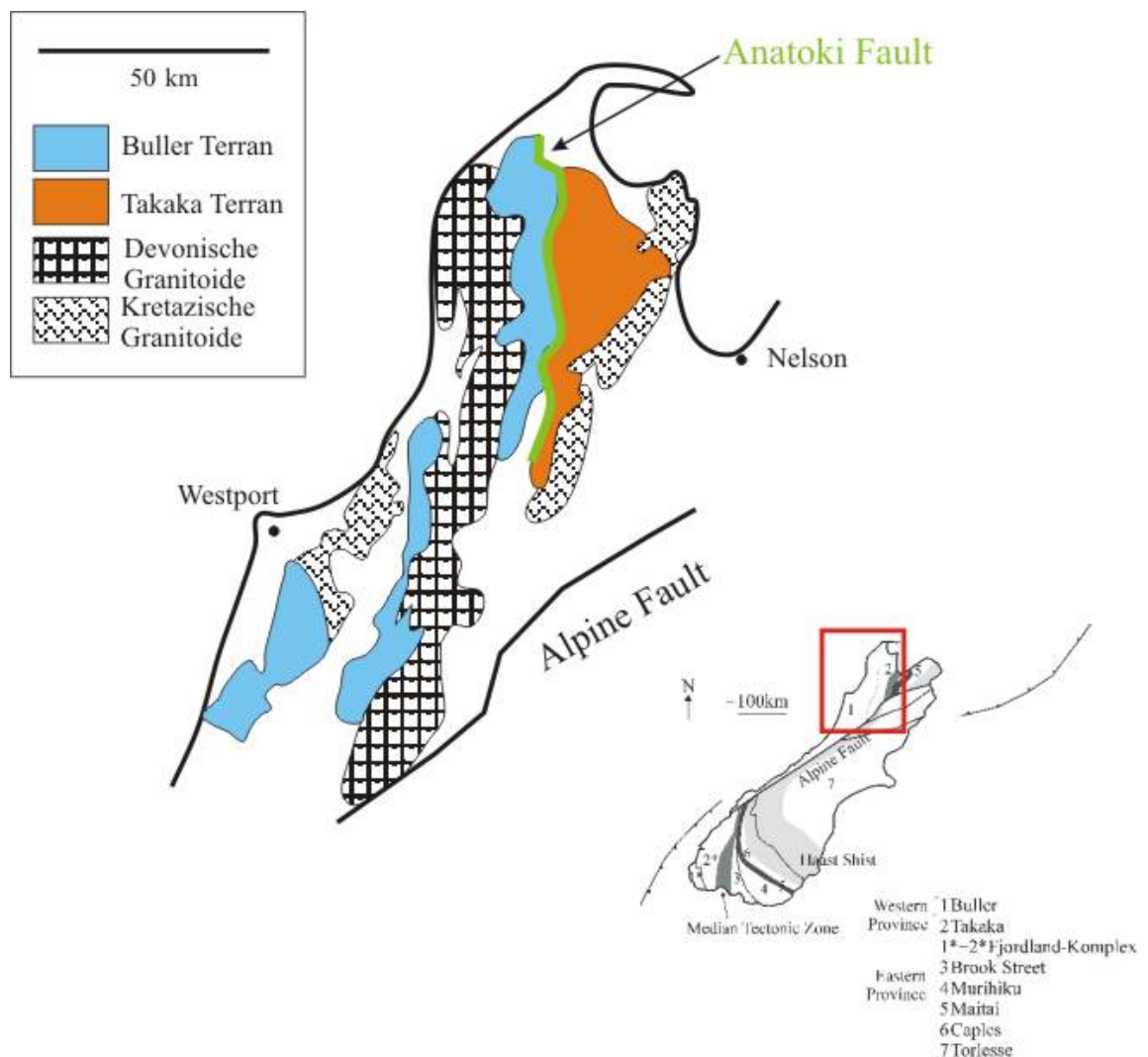


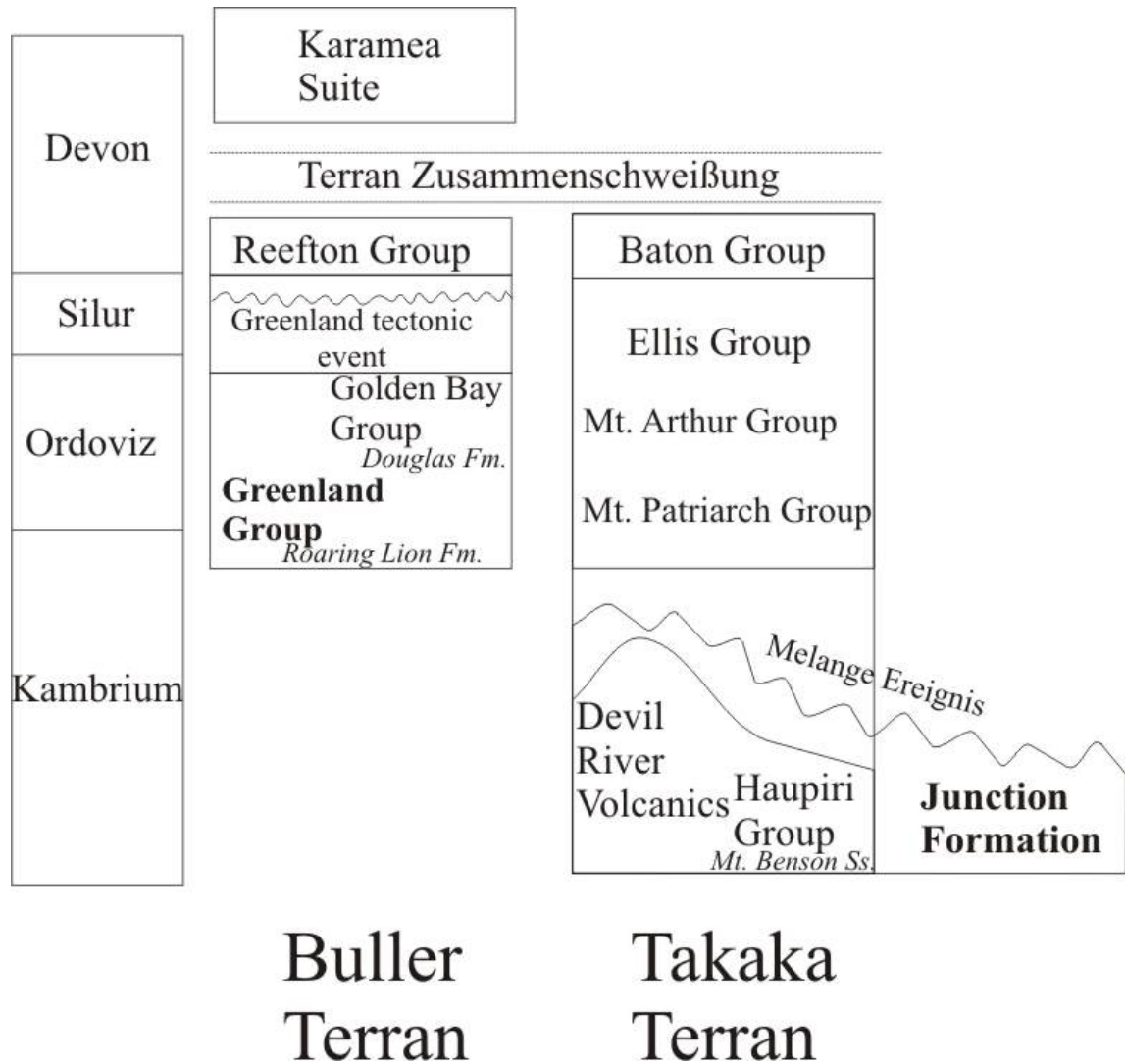
Abbildung 3.1.: Übersichtskarte des Buller und Takaka Terran (nach Cooper & Tulloch 1992).

### ***3.2.1. Geologie des Buller Terrans***

Westlich der Anatoki Fault befindet sich das ordovizische Buller Terran. Es besteht aus zwei großen Einheiten, der durch kontinentalen Detritus und quarzreiche Turbidite beherrschten Greenland Group und der silt- und sandsteinreichen jüngeren Golden Bay Group. Die Gesteine repräsentieren Ablagerungen eines passiven Kontinentalrands (Rattenbury et al. 1998).

Die undifferenzierte Greenland Group liegt westlich des Karamea Batholiths, einer devonischen Intrusion. Mit ihren gut geschichteten Turbiditen, Sand- Silt- und Tonsteinen repräsentiert die Greenland Group eine submarine Deltaablagerung mit einer Mächtigkeit von mehr als 5000m. Charakteristisch ist für die Gesteine außerdem ein niedriges  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (Laird 1972; Laird & Shelley 1974; Nathan 1977). Graptolithen in Gesteinen dieser Formation bei Reefton deuten auf unteres Ordoviz. Eine Rb-Sr-Gesamtgesteinsisochrone ergibt mit  $495\pm 11$  Ma ein ähnliches Alter (Adams et al., 1975). Östlich des Karamea Batholiths findet sich ebenfalls die Greenland Group, wird aber hier in Roaring Lion und Webb Formation unterteilt (Bishop 1968; Grindley 1980), die wiederum von der Wakamarama Fault unterteilt werden (Rattenbury et al. 1998).

In der Wakamarama Range geht die Greenland Group fließend in die Golden Bay Group über. Diese wird in die basale Aorangi Mine Formation (Quarzite, Sandsteine und Schwarzschiefer), die Leslie und Slaty Creek Formation (Turbidite, Sand- und Siltsteine sowie Schwarzschiefer) und die Douglas und Peel Formation (abwechselnde Sandstein- und Quarzitlagen; Grindley 1971; 1980) im Hangenden der Gruppe unterteilt. In der gesamten Gruppe findet man Graptolithen, die eine zeitliche Einordnung vom unteren Frühordoviz bis zum unteren Spätordoviz zulassen (Cooper 1979). In einigen Gebieten (Mount Olympus und Aorere Valley) sind die Formationen der Golden Bay Group metamorph überprägt (Bay Shist, Rattenbury et al. 1998).



**Abbildung 3.2.:** Hauptgesteinseinheiten des Buller und Takaka Terrans. Es sind jeweils die original englischen Bezeichnungen gewählt (vereinfacht nach Rattenbury et al. 1998). Die untersuchten Proben sind fett bzw. kursiv geschrieben. Bei den kursiv geschriebenen handelt es sich um Untergruppen der jeweiligen Gesteinseinheiten. Nähere Beschreibung siehe Text.

Während eines tektonischen Ereignisses, welches als „Greenland tectonic event“ (Abbildung 3.2.) bezeichnet wird, wurden die Gesteine des Buller Terrans gefaltet und grünschieferfaziell überprägt (Cooper 1989). Zeitlich lässt sich dieses Ereignis nicht gut eingrenzen, sicher ist nur dass es vor der Intrusion des Karamea Batholiths und der Entstehung der devonischen Reefton Group (Abbildung 3.2.) stattgefunden hat.

### 3.2.2. *Geologie des Takaka Terrans*

Im Gegensatz zum Buller Terran besteht das Takaka Terran aus einer größeren Vielfalt an Gesteinen und ist strukturell komplexer aufgebaut. Man unterscheidet zwei Hauptzyklen der Ablagerung, wobei die älteren (kambrischen) Gesteine im Zusammenhang mit einem vulkanischen Inselbogen stehen, und die jüngeren (kambrischen bis ordovizischen) Formationen auf einen passiven Kontinentrand hindeuten (Münker & Cooper 1995; Roser et al. 1996). Der Inselbogen kann als intraozeanischer Bogen aufgefasst werden, der in der Nähe eines Kontinentalrandes gelegen hat. Der älteste, mittelkambrische Teil wird als „pre-Devil River arc“ bezeichnet (Münker & Cooper, 1999). Im mittleren Kambrium begann das Auseinanderdriften dieses Inselbogens, gleichzeitig begann ein Backarcspreading, assoziiert mit boninitischen Vulkanismus (Mataki Volcanics und Cobb Igneous Complex). Vor etwa 510 Ma endete der Inselbogenvulkanismus und wurde vom Backarcvulkanismus abgelöst, wobei es auch zur Intrusion von Boniniten kam. Vor etwa 505-490 Ma beginnt erneut eine Phase des Inselbogenvulkanismus (Benson Volcanics). Zum Ende des Kambriums kommt es zum Erliegen des Inselbogenvulkanismus, zeitgleich kommt es zu einer Phase der Deformation (Ross-Delamerian Deformation). Anschließend setzt im Ordoviz noch mal Vulkanismus ein, der diesmal riftgebunden ist (Gendarme Dolerites) (Münker & Cooper 1999).

Die beiden Hauptteile des Terrans werden durch die Devil River Fault getrennt. Der westliche, ältere Teil, der den Inselbogen repräsentiert, wird aus der Haupiri Group und den Devil River Vulkaniten aufgebaut, der östliche, welcher die passiven Kontinentalrandablagerungen umfasst, durch Mount Patriarch, Mount Arthur und Ellis Group.

Tektonisch gesehen besteht das Terran aus 13 verschiedenen tektonischen Schuppen (Cooper & Tulloch 1992), von denen alleine elf aus den kambrischen Serien aufgebaut werden (Rattenbury et al. 1998). Durch geochemische und petrographische Untersuchungen kann die Stratigraphie jeder einzelnen Schuppe gut mit denen der anderen korreliert werden. Die Schuppen werden untereinander hauptsächlich durch N-S-streichende listrische Störungen abgegrenzt. Die Tektonik des Takaka Terrans ist im Wesentlichen durch Bruchtektonik gekennzeichnet. Die oben erwähnten drei Deformationsphasen lassen sich hier besser nachvollziehen als in den Gesteinen des Buller Terrans.

Die Haupiri Group umfasst alle kambrischen sedimentären Einheiten des Takaka Terrans (Rattenbury et al. 1998). Sie besteht im Wesentlichen aus Siltsteinen, Sandsteinen und Konglomeraten. Wichtige Einheiten sind die Tasman Formation, das Lockett



Konglomerat, das Christmas Konglomerat, das Salisbury Konglomerat, der Mount Benson Sandstone, sowie die Lake Peel Formation und der Wakamarama Schiefer (Rattenbury et al., 1998). Die Tasman Formation besteht im Wesentlichen aus Siltsteinen und feinlaminierten Sandsteinen. Durch Trilobitenfaunen kann diese Formation auf das Mittelkambrium datiert werden. Das darüber liegende Lockett Konglomerat ist ein polymiktes Konglomerat, das bis zu 500 m mächtig sein kann. Die Klasten bestehen außer aus ultramafischen Gesteinen auch aus Sandsteinen der Junction Formation, einer Formation die ebenfalls zur Haupiri Group gehört, deren Stellung aber noch nicht hinreichend geklärt ist. Lange wurde sie als exotisches Terrane bezeichnet, heute sieht man sie eher als ältestes Sediment im Takaka Terran. Dafür sprechen geochemische Daten wie Pb-Isotope (z.B. Wombacher & Münker 2000). Mittelkambrische turbiditische Arkosen, Siltsteine und Konglomerate als Rinnenfüllungen (Münker & Cooper 1999) bauen die Junction Formation auf. Teilweise können auch Sandsteine eingeschaltet sein, die reich an vulkanoklastischen Komponenten sind. Als einzige Einheit im gesamten Terrane enthält die Junction Formation primäre detritische Glimmer. Das Christmas und Salisbury Konglomerat wurden früher zum Lockett Konglomerat hinzugerechnet (Grindley 1971; 1980), werden aber mittlerweile als eigenständige Einheiten angesehen (Rattenbury et al. 1998). Das Christmas Konglomerat enthält Klasten von Sandsteinen und Vulkaniten (McLean 1994), während das Salisbury Konglomerat Klasten von Sandsteinen, Mataki Vulkaniten (Devil River Vulkanite) und wenigen Gabbros enthält (Pound 1993). Der 800m mächtige Mount Benson Sandstone besteht fast ausschließlich aus gradierten Sandsteinen. Er wird als proximales Äquivalent zur Tasman Formation angesehen (Münker & Cooper 1995). Die unteren Lagen enthalten Brachiopoden, die eine Datierung auf spätes Mittelkambrium zulassen (MacKinnon 1983). Die Lake Peel Formation, ebenfalls vornehmlich aus Sandsteinen bestehend, erreicht eine Mächtigkeit von etwa 360m und stellt das laterale Gegenstück zum Lockett Konglomerat dar (Rattenbury et al. 1998). Im nördlichen Teil sind die Gesteine der Haupiri Group metamorph überprägt und werden hier unter der Bezeichnung Wakamarama Shist zusammen gefasst.

Die Gruppe der Devil River Volcanics umfasst alle vulkanischen und plutonischen Gesteine, die kambrisch bis unterordovizisch einzustufen sind. In früheren Stratigraphien bezeichnete man alle kambrischen Gesteine als Haupiri Group, also auch die magmatischen (Grindley 1971; 1980). Diese Unterteilung rührt zum Teil wohl auch daher, dass die beiden Gruppen räumlich nicht voneinander zu trennen sind. Die magmatischen und sedimentären Gesteine komme vielmehr in Wechsellagerungen vor, besonders ausgeprägt ist dies im Mount Benson Sandstone und der Peel Formation (Rattenbury et al. 1998). Durch die räumliche

Nähe zu fossilführenden Sedimenten kann die zeitliche Einteilung über diese erfolgen, zudem stützen Datierungen an Zirkonen (z.B. Münker 1997) diese Zeiteinteilung.

Einige Gesteine des westlichen Takaka Terrans sind tektonisch überprägt und lassen sich deshalb nicht eindeutig den bisher genannten Gruppen zuordnen. Die Balloon Mélange kommt in mehreren der tektonischen Schuppen vor und enthält eindeutig Klaster fast aller anderen kambrischen Einheiten. Sie wird als tektonische Mélange interpretiert, die im Zusammenhang mit der Ross-Delamerischen Überprägung steht (z.B. Jongens et al. 2003). In der Nähe der Devil River Fault findet sich die Waingaro Shist Zone, einer hauptsächlich aus Grünschiefer und geschieferten Sandsteinen und Konglomeraten aufgebauten Zone. Es finden sich Reste der aller kambrischen Sedimente in dieser Zone.

Der östliche, jüngere Teil des Terrans wird zum größten Teil aus Sedimenten aufgebaut. Die spätkambrisch bis frühordovizische Mount Patriarch Group enthält hauptsächlich Sand-, Silt- und Kalksteine (Rattenbury et al. 1998). Die zeitliche Einteilung erfolgt durch Trilobiten und Conodonten, die vorwiegend in der mittleren Einheit zu finden sind. Der Übergang zur Mount Arthur Group markiert einen Wechsel der Ablagerungsbedingungen. Vorwiegend sind die Gesteine nun karbonatisch, zum Teil sind sie zu Marmoren umgewandelt worden. Im oberen Teil werden die Gesteine wieder etwas silikatreicher und enthalten hier auch ordovizische Graptolithen (Rattenbury et al. 1998). Die jüngste Gruppe, die Ellis Group, besteht aus quarzitischen Sand- und Siltsteinen. Im oberen Teil findet man Brachiopoden (Cooper & Wright 1972) und Brachiopoden-Korallen Faunen (Wright 1967), die silurisches Alter anzeigen. Auch im östlichen Teil sind einige Gesteine metamorph überprägt und werden als eigene Formationen kartiert.

Die devonische Baton Formation besteht im Wesentlichen aus Tonsteinen und feinen Sandsteinen. Sie enthält Brachiopoden, Bivalven, Korallen und Trilobiten (Shirley 1938). Der basale Kontakt kann als Diskontinuität verstanden werden (Willis 1965; Colema 1981), wird in jüngeren Arbeiten aber als gradueller Übergang der Ellis Group zu Baton Group interpretiert (Bradshaw 1997).

### **3.2.3. *Terran Amalgamierung***

Beide altpaläozoischen Terrane Neuseelands werden von verschiedenen spätdevonischen Intrusiva durchschlagen, die auch zur zeitlichen Eingrenzung des Dockingereignisses beitragen. Besonders im Buller Terran fällt der voluminöse Karamea

Batholith auf. Es handelt sich um einen granitischen Körper mit kaliumreichen Feldspäten als Einsprenglinge. Durch U-Pb Datierungen von Zirkonen konnte ein Kristallisationsalter von 358-388 Ma festgestellt werden (Muir et al. 1996a). Im Takaka Terran durchschlägt der Riwaka Complex Gesteine des Onekaka Shist, der Baton Formation und der Mount Arthur Group. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um mafische und ultramafische Gesteine. U-Pb und Ar-Ar Alter ergeben mit 362-383 Ma (Harrison & McDougall 1980; Muir et al. 1994) ein Intrusionsalter das dem des Karamea Batholiths recht ähnlich ist.

#### **3.2.4. Korrelation mit anderen Terranen**

Beide neuseeländischen Terrane gehörten zum SE-Rand Gondwanas und ihre Ähnlichkeiten zu anderen Terranen dieses Kontinentalrandes sind erheblich. Die großen Ähnlichkeiten in der sedimentologischen, tektonischen und magmatischen Entwicklung der beiden Terrane mit Gesteinen des Lachlan Fold Belts in Australien, führten Cooper & Tulloch (1992) zu dem Schluss, dass die neuseeländischen Provinzen eine südöstliche Verlängerung des Lachlan Fold Belt darstellen. Zusammen mit Northern Victoria und Marie Byrd Land in der Antarktis werden sie zu einer Zone zusammengefasst, die als „erweiterter Lachlan Fold Belt“ beschrieben wird. Während des frühen Devon und mittleren Mesozoikum kam es dann zu mehreren lateralen Versätzen der einzelnen Krustenblöcke.

Pankhurst et al. (1998) postulieren eine Korrelation von Buller und Takaka Terran mit der antarktischen Provinz Marie Byrd Land. Dieser Vermutung liegt die Beobachtung zugrunde, dass die prä-mesozoischen Gesteine dieser Provinz in zwei Gürtel und die kretazischen in zwei Mikroplatten zu unterscheiden sind, die wiederum eine große Ähnlichkeit zu den beiden neuseeländischen Terrane aufweisen (Pankhurst et al. 1998). Besonders deutlich wird diese Korrelation zwischen der Ross Provinz im westlichen Marie Byrd Land und den Gesteinen von Takaka und Buller, also der gesamten Western Province Neuseelands, ähnlich wie bereits von Bradshaw et al. (1997) vorgeschlagen. Während des Paläozoikums kam es zu zwei größeren plutonischen Ereignissen, die in beiden Regionen gleichermaßen auftreten. Der Karamea Batholith und der Ford Granodiorit sind etwa 375 Ma alt (Muir et al. 1996a) und zeigen beide eine I-Typ Signatur (z.B. Muir et al. 1996b). Eine zweite magmatische Phase ereignete sich vor etwa 340-320 Ma. In dieser bildeten sich vor allem S-Typ Granite, Aplite und Pegmatite in Marie Byrd Land, sowie S-Typ Granitoide in der Western Province (Muir et al. 1994; Pankhurst et al. 1998).

Die Swanson Formation in Mary Byrd Land wurde auch schon von Cooper et al. (1982) aufgrund lithologischer Gesichtspunkte und einer Metamorphose um 430 Ma, die in beiden Formationen auftritt, mit der Greenland Group des Buller Terrans verglichen. Der Mount Murphy Marmor, der aufgrund seines U-Pb-Histogramms zur Ross Provinz gezählt wird, weist eine Ähnlichkeit mit Gesteinen des Takaka Terrans auf (Pankhurst et al. 1998). Die jüngeren Regionen im östlichen Marie Byrd Land werden hingegen mit der Median Tectonic Zone in Neuseeland verglichen (Pankhurst et al. 1998).

Die früh- bis mittelkambrischen Sequenzen Tasmaniens und Neuseelands, insbesondere des Takaka Terrans zeigen ebenfalls starke Ähnlichkeiten. Nach Münker & Crawford (2000) sind die kambrische Inselbogensequenz des Takaka Terrans und Tasmaniens Teil eines orogenen Zyklus, der etwa 30-40 Ma anhielt und am SE-Rand Gondwanas lag. Zusammen mit kambrischen Einheiten Australiens (Lachlan Fold Belt) und der Antarktis (Bowers Terran) bildeten sie einen zusammenhängenden Plattenrand. Dafür sprechen magmatische Ereignisse und eine in allen Gesteinsserien nachzuweisende Deformation während der Ross-Delamerischen Orogenese. Regionale Unterscheide in den Gesteinen werden hauptsächlich mit einem Wechsel im Basement, der Subduktionspolarität und dem zeitlich versetzten Einsetzen der tektonischen Überprägung während der Ross-Delamerischen Orogenese gedeutet.

### **3.3. Proben und Analytik**

#### ***3.3.1. Probenbeschreibung***

Bei den hier untersuchten Proben handelt es sich jeweils um quarzreiche Sandsteine der Junction Formation und des Mount Benson Sandstone des Takaka Terrans, sowie der Greenland Group, Roaring Lion Formation und Douglas Formation des Buller Terrans.

Die Probe der Junction Formation und des Mount Benson Sandstone stammen von den Typlokalitäten dieser Einheiten, die am Takaka River bzw. auf dem Mount Benson liegen. Der Sandstein ist hier vorwiegend mittel-körnig, zum Teil finden sich auch feine Lagen.

Der feine Sandstein der Douglas Formation wurde im Chaffrey Stream beprobt. Am Cobb Lake wurde eine Probe der Roaring Lion Formation ausgewählt. Die Probe der undifferenzierten Greenland Group stammt aus einer Lokalität 14 km von Bluff entfernt.

Von allen Zirkonen wurden KL- und BSE-Bilder angefertigt. Insgesamt zeigen die Bilder keine signifikanten Unterschiede in der Struktur und der Morphologie der Zirkone

zwischen den einzelnen Sedimenten. Die meisten Zirkone besitzen, wie nicht anders zu erwarten, eine komplexe Internstruktur, Einschlüsse sind jedoch selten. Für die vorliegende Studie wurden solche Körner ausgewählt, die frei von Einschlüssen sind und eine möglichst einfache Internstruktur aufweisen. Einige Zirkone zeigen eine Zonierung (z.B. 502a 3-29, 516 2-03), bei dieser handelt es sich jedoch um oszillierende Zonierung, bei der man davon ausgehen kann, dass sie während ein und derselben Wachstumsphase entstanden ist. Alle Zirkone sind gut gerundet, aufgrund der Rundungsgrade sind keine Aussagen über mögliche Transportmechanismen abzuleiten.

### **3.3.2. Probenaufbereitung und Analytik**

Die Proben wurden wie in Kapitel 2.3. beschrieben aufbereitet. Die nasschemische Trennung der Elemente von der Zirkonmatrix erfolgte nach Nebel-Jacobsen et al. (2005) wie in Kapitel 2 beschrieben. Für alle Proben wurden ein  $^{176}\text{Lu}/^{180}\text{Hf}$ - („Lu-Hf-3“) sowie ein  $^{205}\text{Pb}/^{233}\text{U}$ - („Mainz1“) beziehungsweise  $^{205}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ -Spike („Potsdam1“) verwendet. Alle Hf-Werte sind relativ zu einem  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von 0.282160 für den AMES-Standard angegeben. Der Hf-Blindwert liegt durchschnittlich bei 10pg, der Lu-Blindwert bei 5 pg. Die externe Reproduzierbarkeit beträgt 1  $\epsilon$ -Einheit. Die Massenfraktionierung für U und Pb wurden mit  $0.10 \pm 0.05$  % pro amu für Pb und  $0.04 \pm 0.02$  % pro amu für U ermittelt. Der Pb-Blindwert beträgt 10 pg.

Für die Sm-Nd-Analysen wurden die Gesamtgesteine mit einem Backenbrecher zerkleinert und in einer Achatmühle ein Gesteinspulver hergestellt. Von jeder Probe wurden etwa 100 mg Gesteinspulver in Savillex<sup>®</sup>-Becher eingewogen und mit einem  $^{149}\text{Sm}$ - $^{150}\text{Nd}$ -Mischspike versetzt. Im Anschluss daran wurden sie in mit konzentrierter HF-HNO<sub>3</sub> in einem Druck-Temperatur-Aufschluss bei 180°C einen Tag aufgelöst. Anschließend wurde die Probe eingeraucht und dreimal mit konzentrierter HNO<sub>3</sub>-0.05M HCl versetzt um mögliche Fluoridprecipitate zu zersetzen. Seltenerdelemente wurden von der Gesteinmatrix mit einem konventionellen Kationenaustauscherharz getrennt. Anschließend wurden Sm und Nd aus der SEE-Fraktion mit einem HDEHP-Harz nach der Methode von Richard et al. (1976) getrennt.

Sm-Nd-Konzentrationen und die Nd-Isotopen wurden mit einer TIMS (Finnigan Triton) auf Doppelrheniumfilamenten im statischen Modus gemessen. Die externe Reproduzierbarkeit liegt hierbei bei 0.1% für das Sm/Nd und bei 50 ppm für das  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Hierbei wurde zur Massenfraktionierungskorrektur ein  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  von 0.7219 (DePaolo & Wasserburg 1979) und das exponentielle Fraktionierungsgesetz verwendet. Blindwerte von

Sm und Nd waren jeweils  $< 200$  pg und sind daher im Verhältnis zu Elementkonzentrationen von 1-30 ppm bei  $\sim 100$  mg Probeeinwaage vernachlässigbar. Im Rahmen dieser Studie wurde ein Labordurchschnitt des  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  von  $0.511868 \pm 14$  für den La Jolla-Standard bestimmt.

### 3.4. Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit erfassten Messdaten wurden wie in Kapitel 2 beschrieben für Massenfraktionierung, Interferenzen und Spikezugaben korrigiert. Für die U-Pb-Auswertung wurde dafür das Programm „PBDAT“ (Ludwig 1993) verwendet.

#### 3.4.1. U-Pb

Die U-Pb-Daten der Zirkone für die fünf untersuchten Proben sind in Tabelle 3.1. und den Abbildungen 3.3. und 3.4. zusammengefasst. Die gemessenen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse variieren stark von 17.94 bis 959.7. Dabei weisen jedoch 25 der insgesamt 48 gemessenen Zirkone Verhältnisse von  $< 100$  auf, von diesen haben 10 ein  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  von weniger als 30. Niedrige Pb-Verhältnisse in detritischen Zirkonen sind nicht unüblich, denn sie weisen auf einen geringen ursprünglichen U-Gehalt der Zirkone hin. Da die Gitterstruktur solcher Körner durch den radioaktiven Zerfall von U zu Pb weniger stark zerstört ist, sind sie gegenüber Verwitterung und Transport noch weit aus resistenter als Körner mit einem hohen U-Gehalt. Für Zirkone, die ein  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  von  $< 30$  aufweisen, lassen sich jedoch keine zuverlässigen Alter mehr berechnen, da dieser Wert nah an dem Wert des initialen Pb liegt.

Eine Vielzahl der Zirkone weist diskordante Alter auf. Das heißt, dass sie durch spätere thermische Ereignisse einen Pb-Verlust erlitten haben. Für diese Zirkone wird bei der weiteren Interpretation das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter als Minimalalter angenommen. Bei den konkordanten Körnern wird üblicherweise das  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Alter verwendet.

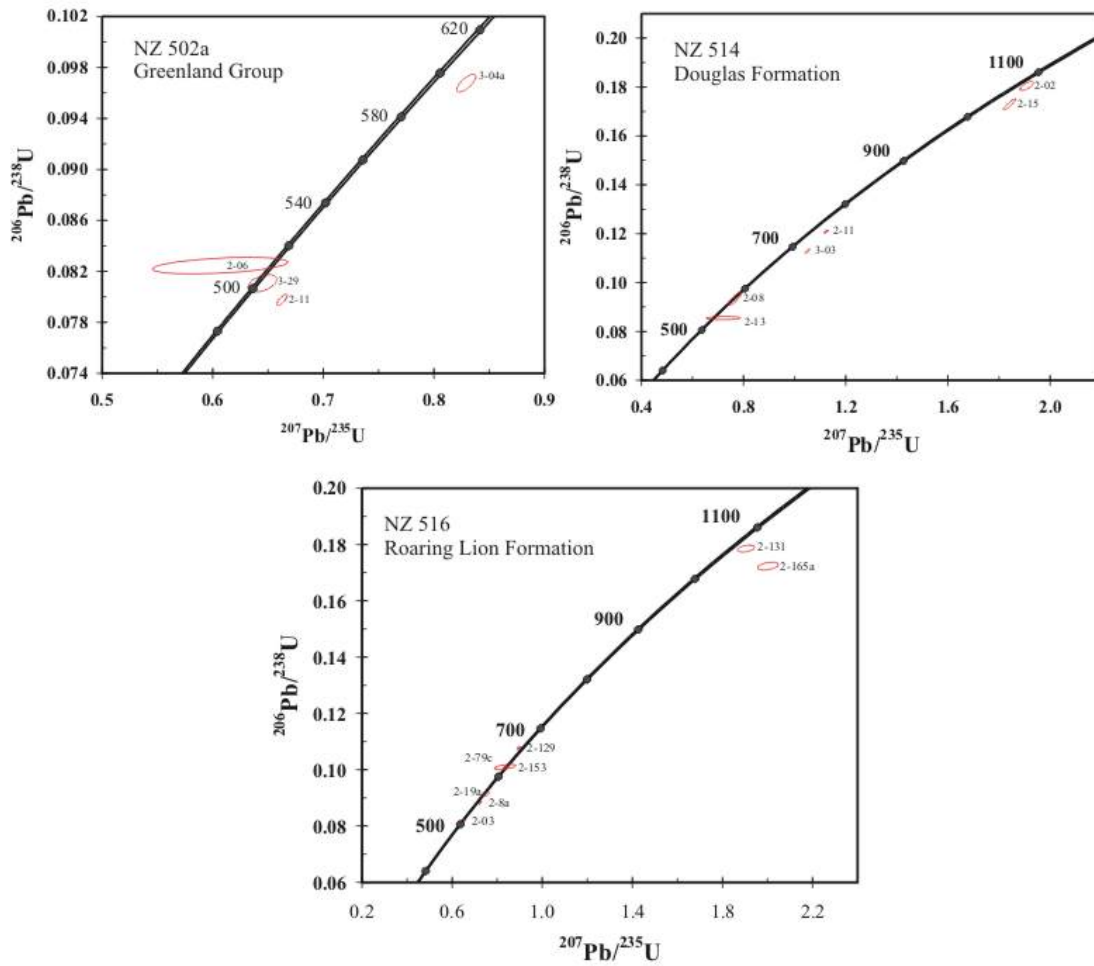


Abbildung 3.3.: Konkordiadiagramme der Zirkone des Buller Terrans. Fehlerellipsen  $2\sigma$ .

Probe und Zirkon	Konzentration		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ radiogene Verhältnisse				Alter	
	Gewicht [mg]	ppm U	ppm Pb	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ [Ma]	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ [Ma]
NZ 409								
Junction Fm.								
2-21e	0.001	311	47	0.07436±50	1.2366±111	0.12062±67	817.3	734.1
2-6d	0.005	16.8	4.5	0.1101±6	3.2231±268	0.21230±127	1463	1241
2-1a	0.003	61.6	21	0.07724±94	1.7534±257	0.16464±94	1028	982.5
2-10a	0.003	89.7	22	0.07679±88	1.6491±542	0.15575±474	989.2	933.1
2-19b	0.004	68.5	7.0	0.06632±210	0.86428±3303	0.094512±1757	1427	582.2
2-12a	0.001	17.9	14	0.07371±88	3.8904±591	0.38293±238	1611	2090
2-17b	0.004	347	7.1	0.05870±31	0.16514±132	0.020405±100	632.5	130.2
3-15b	0.016	30.2	2.6	0.05923±18	0.76391±382	0.093538±332	155.2	576.4
3-18a	0.016	52.0	12	0.07280±89	1.0813±168	0.10772±65	576.3	659.5
4-02	0.003	494	119	0.07265±35	1.6610±96	0.16581±53	993.7	989.0
NZ 502a								
Greenland Group								
3-04a	0.001	548.0	64.8	0.06216±36	0.82933±702	0.096770±570	613.2	595.5
3-29	0.002	332.8	37.3	0.05770±85	0.64494±1058	0.081076±546	505.4	502.5
2-06	0.002	297.6	71.1	0.05337±426	0.60673±4993	0.082452±529	481.5	510.7
2-11	0.001	6221	492.6	0.06026±21	0.66269±382	0.079766±368	516.3	494.7
NZ 514								
Douglas Fm.								
2-02	0.001	7856	207.6	0.07673±57	1.9094±214	0.18046±150	1084	1070
2-08	0.001	3669	327.7	0.05952±85	0.76726±2018	0.093492±2076	578.2	576.2
2-13	0.002	202.5	47.1	0.06128±461	0.72198±5458	0.085443±527	551.8	528.5
2-11	0.001	912.3	153.3	0.06740±29	1.1235±64	0.12090±43	764.7	735.7
2-15	0.001	285.4	90.0	0.07724±32	1.8416±204	0.17292±178	1060	1028
3-03	0.001	1589	227.9	0.06748±25	1.0498±80	0.11283±74	728.8	689.1

Tabelle 3.1 - fortgesetzt auf nächster Seite

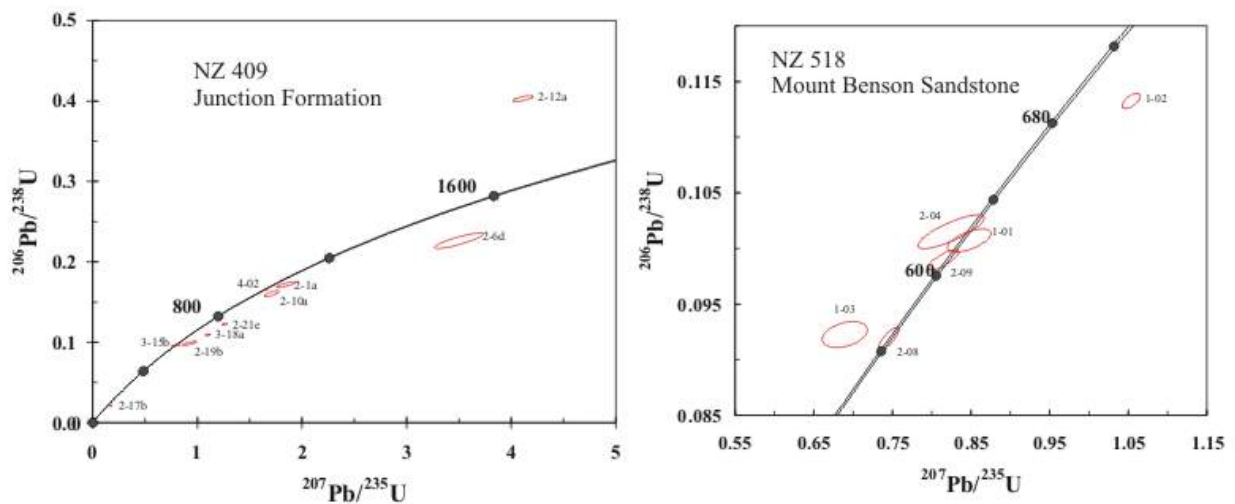


Tabelle 3.1 - fortgesetzt

Probe und Zirkon	Konzentration		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	radiogene Verhältnisse		Alter	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ [Ma]	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ [Ma]	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ [Ma]
	Gewicht [mg]	ppm U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$				
NZ 516									
Roaring Lion									
Fm.									
2-79c	0.002	154.2	49.3	0.05996±264	0.83518±3984	602.1	616.5	620.4	
2-8a	0.002	4171	388.5	0.05961±18	0.72492±457	589.4	553.6	544.9	
2-131	0.001	444.7	161.6	0.07738±116	1.9049±309	1131	1083	1059	
2-153	0.001	1002	152.3	0.06025±30	0.83678±567	612.5	617.4	618.7	
2-03	0.002	896.6	93.5	0.05796±17	0.65280±281	528.2	510.2	506.2	
2-19a	0.002	229.1	39.8	0.05972±62	0.75285±919	593.5	569.9	564.0	
2-165a	0.002	98.2	52.2	0.08424±144	2.0017±374	1298	1116	1025	
NZ 518									
Mt. Benson									
Ss.									
1-02	0.001	538.4	100.6	0.06748±48	1.0537±93	852.5	730.7	691.7	
1-03	0.002	92.3	31.0	0.05419±172	0.68935±2351	379.1	532.4	568.9	
2-04	0.001	160.0	17.9	0.05892±193	0.82457±3448	564.1	610.6	623.2	
1-01	0.001	79.8	16.7	0.06105±139	0.84779±2277	641.0	623.4	618.6	
2-09	0.004	83.0	8.0	0.05970±87	0.81471±1604	592.9	605.1	608.4	
2-08	0.003	261.4	25.9	0.05884±51	0.74533±1042	561.4	565.1	566.5	

**Tabelle 3.1.** U-Pb-Daten der Zirkone der untersuchten Proben. Die Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten signifikanten Stellen. Die Gewichte der Zirkone wurden nur geschätzt (vgl. Nebel-Jacobsen et al. 2005). Die ppm-Gehalte beruhen auf diesen Schätzungen und sind deswegen möglicherweise ungenau. Die fett gedruckten Alter sind jeweils die, die für die weitere Berechnung der initialen Hf-Werte verwendet wurden. Für konkordante Zirkone wurde hierbei das  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Alter und für diskordante Zirkone das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter gewählt

Die Zirkone der drei Proben aus dem Buller Terran (516, 502a und 514) weisen lediglich eine Alterspopulationen ~500-600 Ma („ross-delamerisch“) auf, die Douglas Formation (514) und der Roaring Lion Formation (516) außerdem noch eine „grenvillische“ Population (~ 1000-1200 Ma; die Bezeichnung grenvillisch bezieht sich hierbei lediglich auf das Alter der Zirkone, sie hat keine regionalgeologische Bedeutung). Die Douglas Formation weist zusätzlich eine Population mit einem Alter von etwa 800 Ma auf. Alle Zirkone weisen bis auf einen nur schwache Diskordanz auf. Ein Zirkon aus der Greenland Group ist stark diskordant (9.3% Konkordanz), und weist ein  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter von >4.6 Ga auf. Dieser Zirkon wird für die weitere Interpretation nicht berücksichtigt.



Abbildungen 3.4.: Konkordia-Diagramme der Zirkone des Takaka Terrans. Fehlerellipsen  $2\sigma$ .

Auch die Zirkone der Takaka-Sedimente (518 und 409) zeigen eine ~0.5-0.6 Ga Alterspopulation. Die Zirkone des Mount Benson Sandstone sind bis auf zwei Körner konkordant. Die konkordanten Zirkone weisen nur auf die Alterspopulation um 0.5-0.6 Ga hin. Das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter eines revers diskordanten Zirkons weist ebenfalls auf eine Zugehörigkeit zu dieser Population hin, während ein diskordantes Korn ein Minimalalter von 825.5 Ma aufweist, und so auf das Vorhandensein einer weiteren Alterspopulation in diesem Sediment hinweist. Die meisten unterschiedlichen Alterspopulationen zeigen die Zirkone der Junction Formation. Hier sind sowohl die ross-delamerische als auch die grenvillische Population enthalten, zudem gibt es auch einige Körner mit Altern >1800 Ma. Auch in diesem Sediment kommt die Population mit ~800 Ma vor, ähnlich wie im Mount Benson Sandstone und der Douglas Formation des Buller Terrans. Ein revers diskordanter Zirkon ist mit Hilfe des  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alters der grenvillischen Population zuzuordnen.

### 3.4.2. Lu-Hf

Die Lu-Hf-Daten sind in Tabelle 3.2. und Abbildung 3.5. zusammengestellt. Da das Lu-Hf System thermischen Überprägungen gegenüber sehr viel resistenter ist als das U-Pb System, können auch die Lu-Hf-Daten der diskordanten Zirkone berücksichtigt werden. Von einigen Zirkonen der Proben 502a, 514 und 516 konnte kein Hf gemessen werden. Dies könnte daran liegen, dass Hf während des Abtrennverfahrens verloren ging, oder es könnte sich um Zirkone mit so niedrigen Hf-Gehalten handeln, dass diese unter der analytischen Nachweisgrenze liegen. Es handelt sich ausschließlich um Zirkone, die zudem unradiogene Pb-Isotopenverhältnisse aufweisen ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 20$ ). Ein Zusammenhang zwischen Diskordanz, dem U-Pb-Verhältnis oder dem Hf-Gehalt und der Struktur kann nicht hergestellt werden.

Probe und Zirkon	Gewicht [mg]	Lu [ppm]	Hf [ppm]	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$	Hf- Modellalter [Ga]	$\epsilon$ Hf <sub>initial</sub>
<b>NZ 409</b>								
<b>Junction Fm.</b>								
2-21e	0.001	28.5	7550	0.000536	0.282143±19	0.282132	1.7	0.6
2-6d	0.005	12.9	1574	0.00117	0.281641±20	0.281601	2.4	-1.3
2-1a	0.003	19.7	2629	0.00106	0.281592±20	0.281569	2.7	-17.6
2-10a	0.003	35.5	4033	0.00125	0.281717±18	0.281691	2.5	-13.6
2-19b	0.004	9.70	2402	0.000573	0.282277±18	0.282268	1.5	0.2
2-12a	0.001	7.15	5816	0.000174	0.282284±18	0.282282	1.6	-5.1
2-17b	0.004	15.7	2860	0.000779	0.282454±12	0.282446	1.3	0.7
3-15b	0.02	13.6	2726	0.000709	0.282146±10	0.282138	1.8	-9.7
3-18a	0.02	0.60	1976	0.0000392	0.282564±07	0.282563	0.9	14.9
4-02	0.003	53.1	10210	0.000739	0.282247±10	0.282233	1.5	3.0
<b>NZ 502a</b>								
<b>Greenland Group</b>								
3-04a	0.001	51.41	31730	0.0230	0.282366±109	0.282073	1.9	-9.8
2-29	0.002	76.4	5838	0.00186	0.282359±29	0.282334	1.5	-4.2
2-06	0.002	16.5	14077	0.000166	0.282343±13	0.282341	1.5	-4.0
2-11	0.001	197	14700	0.00191	0.282464±15	0.282442	1.3	1.8
<b>NZ 514</b>								
<b>Douglas Fm.</b>								
2-02	0.001	34.6	20860	0.000236	0.282177±24	0.282172	1.6	3.4
2-08	0.001	151	27742	0.000775	0.282360±15	0.282352	1.4	-2.2
2-13	0.002	33.8	10175	0.000471	0.282477±19	0.282472	1.2	1.0
2-11	0.001	169	22283	0.00107	0.282296±15	0.282279	1.5	1.3
2-15	0.001	18.8	12221	0.000218	0.281689±24	0.281685	2.5	-13.5
3-03	0.001	164	9708	0.00240	0.281499±32	0.281461	3.0	-27.6

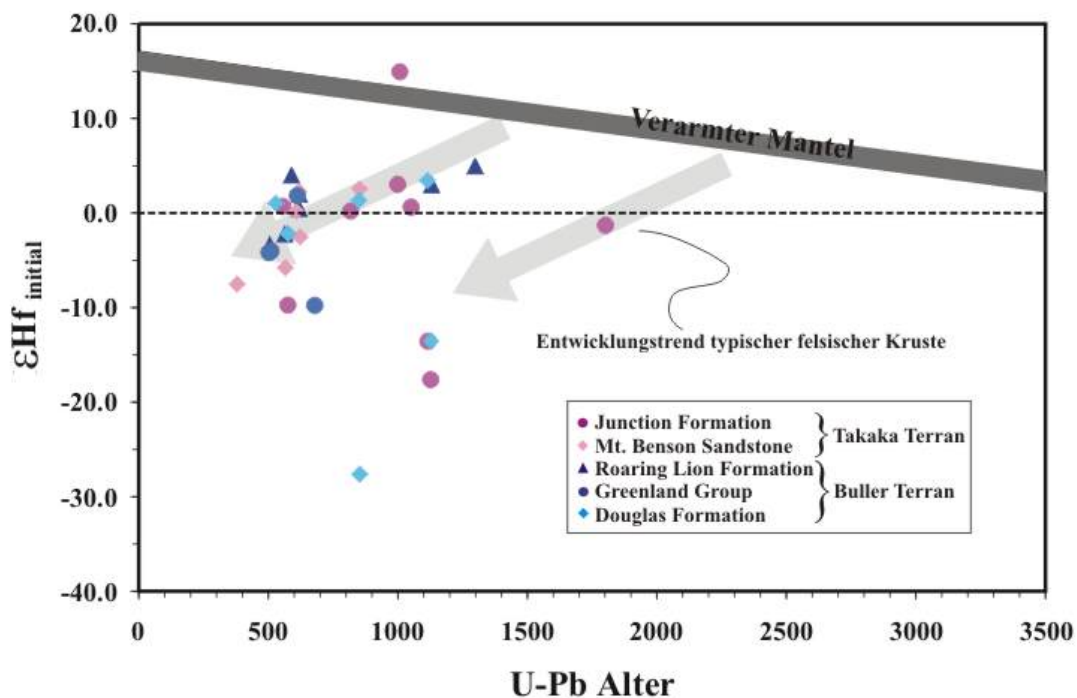
Tabelle 3.2 – fortgesetzt auf nächster seite

Tabelle 3.2. fortgesetzt

Probe und Zirkon	Gewicht [mg]	Lu [ppm]	Hf [ppm]	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$	Hf- Modellalter[Ga]	$\varepsilon_{\text{Hf}}^{\text{initial}}$
<b>NZ 516</b>								
<b>Roaring Lion Fm.</b>								
2-79c	0.002	58.4	9420	0.000880	0.282452±14	0.282442	1.3	2.0
2-8a	0.002	269	14073	0.00271	0.282549±11	0.282519	1.1	4.0
2-131	0.001	44.8	7891	0.000806	0.282166±11	0.282149	1.6	3.0
2-153	0.001	72.8	16726	0.000618	0.282408±14	0.282401	1.3	0.5
2-03	0.002	106	7922	0.00190	0.282380±27	0.282362	1.4	-3.4
2-19a	0.002	75.5	7380	0.00145	0.282374±15	0.282359	1.4	-2.2
2-165a	0.02	107	30164	0.0000502	0.282100±22	0.282099	1.7	5.0
<b>NZ 518</b>								
<b>Mt. Benson Ss.</b>								
1-02	0.001	155	10802	0.00203	0.282369±23	0.2823118	1.4	2.5
1-03	0.002	148	5247	0.00401	0.282353±37	0.2823242	1.5	-7.5
2-04	0.001	49.4	10744	0.000654	0.282320±22	0.2823128	1.5	-2.5
1-01	0.001	155	10802	0.00203	0.282476±23	0.2824524	1.2	2.3
2-09	0.004	28.6	9953	0.000408	0.282403±08	0.2823987	1.3	0.2
2-08	0.003	13.2	10120	0.000186	0.282258±11	0.2822564	1.6	-5.8

**Tabelle 3.2.:** Lu-Hf Daten der analysierten Zirkone. Die Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten signifikanten Stellen. Die Berechnung des  $\varepsilon_{\text{Hf}}^{\text{initial}}$  erfolgte wie im Text beschrieben. Die Gewichte der Zirkone wurden geschätzt (vgl. Nebel-Jacobsen et al., 2005). Die ppm-Gehalte beruhen auf diesen Schätzungen und sind deshalb möglicherweise ungenau. Für das  $\varepsilon_{\text{Hf}}^{\text{initial}}$  und das Modellalter wurde bei konkordanten Zirkonen das  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Alter, bei diskordanten das  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter verwendet (siehe Text, vgl. Tabelle 3.1.). Für die weiteren Parameter zur Berechnung des Hf-Modellalters siehe Text.

Der  $\epsilon_{\text{Hf}}$ -Wert gibt die relative Abweichung der Hf-Isotopie des Zirkons von der heutigen Isotopie eines Bezugsreservoirs in 10000el wieder. Als Bezugsreservoir wird üblicherweise das „Chondritic Uniform Reservoir“ (CHUR) angenommen ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282772$  und  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0332$ , nach Blichert-Toft & Albarède 1997). Die  $\epsilon_{\text{Hf}_{\text{initial}}}$ -Werte der Greenland Group (NZ-502a) liegen zwischen -9.8 und +1.8 in der einzigen Alterspopulation (ross-delamerisch) die diese Probe aufweist. Die Werte für Zirkone der Douglas Formation variieren zwischen -27 und +3.4, sind jedoch innerhalb der Altersgruppe  $\sim 0.5$ - $0.6$  Ga recht homogen. In den anderen beiden Altersgruppen streuen die Werte stärker, so dass in jeder Altersgruppe mindestens zwei Gruppen von Zirkonen mit unterschiedlichen initialen Hf Isotopien ausgemacht werden können. Die  $\epsilon_{\text{Hf}_{\text{initial}}}$ -Werte innerhalb der beiden Altersgruppen der Roaring Lion Formation sind in sich recht homogen und variieren insgesamt nur von -3.4 bis +5.0.



**Abbildung 3.5.:** Das Kristallisationsalter der Zirkone gegen  $\epsilon_{\text{Hf}_{\text{initial}}}$ . Das  $\epsilon_{\text{Hf}_{\text{initial}}}$  wurde berechnet wie im Text beschrieben. Für typische felsische Kruste wurde ein  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von 0.0093 angenommen (Patchett & Vervoort 1996).

Die Zirkone aus Sedimenten des Takaka Terrans sind innerhalb der Altersgruppen etwas homogener in Bezug auf ihre initiale Hf-Zusammensetzung als die des Buller Terrans. Lediglich die grenvillischen Zirkone der Junction Formation zeigen deutlich mindestens zwei,

wahrscheinlich jedoch drei unterschiedliche Populationen. Die  $\varepsilon\text{Hf}_{\text{initial}}$  liegen insgesamt zwischen -17.9 bis +14.9.

Die  $\varepsilon\text{Hf}_{\text{initial}}$ -Werte aller Zirkone deuten außerdem darauf hin, dass die Krustendomänen in denen sie gewachsen sind keinen juvenilen Charakter haben. Bei einer juvenilen Krustendomäne würden die  $\varepsilon\text{Hf}_{\text{initial}}$  sehr nahe an der Entwicklungslinie des verarmten Mantels liegen. Typische felsische Kruste entwickelt sich im  $\varepsilon\text{Hf}$  wie die grauen Pfeile im Diagramm andeuten. Hierfür wurde ein Lu/Hf von 0.0093 angenommen (Vervoort & Patchett 1996).

Ein weiteres geeignetes Mittel, Hf-Daten darzustellen ist die Berechnung von Modellaltern. Ein Modellalter beschreibt den Zeitpunkt in der Erdgeschichte, an dem Probe und Bezugsreservoir dieselbe Isotopie besaßen. Besonders im Sm-Nd-System ist die Verwendung von Modellaltern häufig. Für Provenanzstudien sind Modellalter deshalb besonders geeignet, da sich an ihnen leicht die Krustenverweildauer des Herkunftsgesteins eines Zirkons ablesen lässt. Für die Berechnung von Hf-Modellaltern von Zirkonen muss ein Zwei-Stufen-System angenommen werden, in dem zunächst die Hf-Isotopie zum Zeitpunkt der Zirkonbildung errechnet wird. Dieses initiale Hf-Verhältnis wird dann mit typischen krustalen Lu-Hf-Werten auf den Zeitpunkt zurückgerechnet, an dem die Krustenprovinz sich vom verarmten Mantel trennte. Auf der Grundlage einer Berechnung für Nd-Modellalter nach Milisenda et al. (1994) und der allgemeinen Zerfallsgleichung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$T_{DM} = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[ \frac{\left( \frac{{}^{176}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}_{DM} - \left[ \left( \frac{{}^{176}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}_{\text{Zirkon}} - (e^{\lambda \times T} - 1) \right) \times \left( \frac{{}^{176}\text{Lu}}{{}^{177}\text{Hf}}_{\text{Zirkon}} - \frac{{}^{176}\text{Lu}}{{}^{177}\text{Hf}}_{\text{Kruste}} \right) \right] \right)}{\frac{{}^{176}\text{Lu}}{{}^{177}\text{Hf}}_{DM} - \frac{{}^{176}\text{Lu}}{{}^{177}\text{Hf}}_{\text{Kruste}}} + 1 \right]$$

**Gleichung 1:** DM = verarmter Erdmantel (depleted mantle); T = Alter in Ma,  $\lambda = {}^{176}\text{Lu}$  Zerfallskonstante

Für den verarmten Mantel wird ein  ${}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf}$  von 0.038 und ein  ${}^{176}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$  von 0.283223 angenommen (Vervoort & Blichert-Toft 1999). Da sich die  ${}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf}$  für mafische und felsische Kruste stark unterscheiden und nicht bekannt ist, um was für einen Krustentyp es sich bei den Gesteinen handelt, werden für beide Fälle Modellalter errechnet. Dabei wird das  ${}^{176}\text{Lu}/{}^{177}\text{Hf}$  von felsischer Kruste mit 0.0093 (Vervoort & Patchett 1996) und von mafischer Kruste mit 0.022 (Amelin et al. 1999) angenommen. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 3.2. zusammengefasst.

Wird die Kruste als eher mafisch angesehen, ergeben sich immer höhere Modellalter, als wenn felsische Kruste angenommen wird. So liegen die Modellalter für die Zirkone des Buller Terrans bei 1.1 bis 3.0 Ga wenn angenommen wird, dass sie in einer felsischen Kruste gewachsen sind und bei 1.5 bis 4.5 Ga wenn angenommen wird, dass sie in einer mafischen Kruste gewachsen sind. Zirkone des Takaka Terrans ergeben Modellalter von 0.9 bis 2.7 Ga (felsisch) beziehungsweise 1.7 bis 4.1 Ga (mafisch). Da die mafischen Modellalter in der Regel bei den Zirkonen recht nah am Bildungsalter der Erde sind, ist die Annahme felsischer Kruste für alle Zirkone sinnvoll.

### 3.4.3. Sm-Nd

Die Ergebnisse der Sm-Nd-Gesamtgesteinsanalysen sind in Tabelle 3.3. zusammengestellt. Alle Proben zeigen Elementgehalte von etwa 6ppm für Sm und etwa 30ppm für Nd. Lediglich die Probe des Mt. Benson Sandstone zeigt deutlich niedrigere Gehalte von 2.3 bzw. 7.6 ppm. Das  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  der Proben liegt zwischen 0.51180 und 0.512534 und zeigt somit bei allen Proben typisch krustale Werte an.

Probe	Formation	Sm [ppm]	Nd [ppm]	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon \text{Nd}_{500\text{Ma}}$	$T_{\text{DM}}$ [Ma]
NZ409 Ju	nction	5.166	27.76	0.1125	0.511820±11	-10.6	1933
NZ502a Gree	nland Group	6.043	29.75	0.1228	0.512042±10	-6.9	1788
NZ514 D	ouglas	5.670	27.75	0.1235	0.511998±11	-7.8	1873
NZ516 R	oaring Lion	6.352	34.30	0.1120	0.512069±09	-5.7	1565
NZ518 Mt	. Benson	2.283	7.633	0.1808	0.512534±27	-1.0	2583

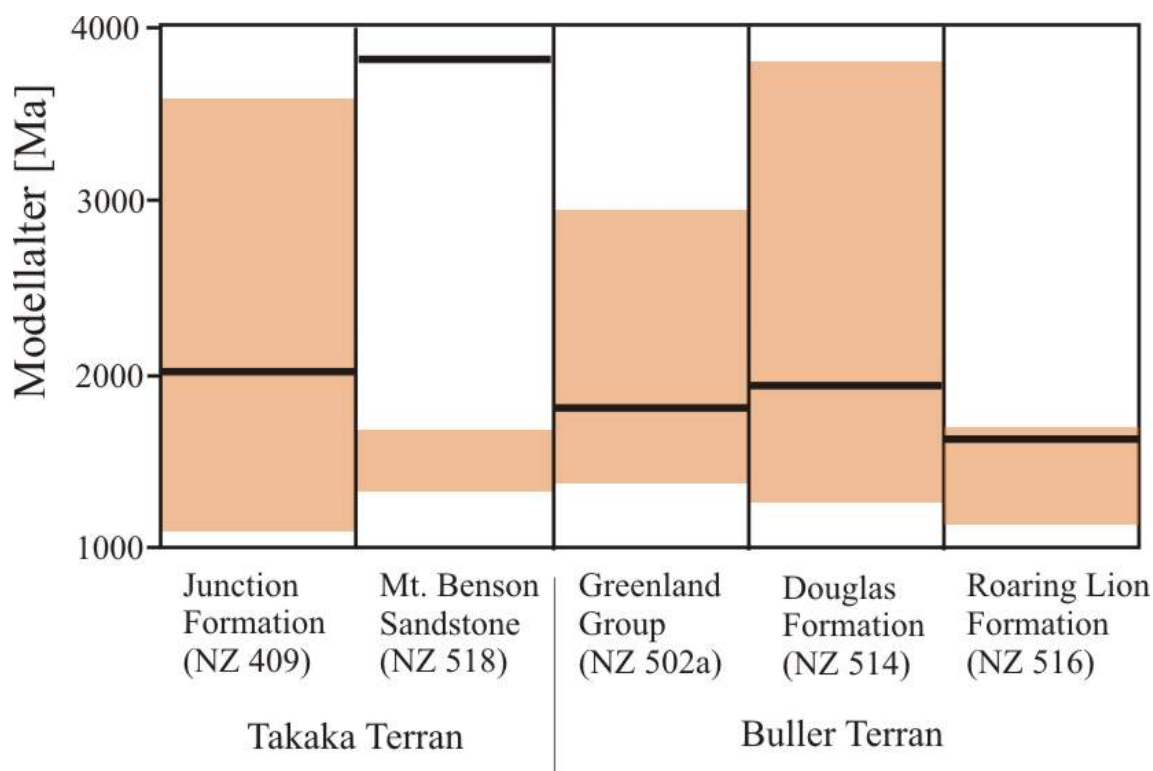
**Tabelle 3.3.:** Sm-Nd Werte der Gesamtgesteinsproben. Die Berechnung der Modellalter erfolgt wie im Text beschrieben.

Auch für das Sm-Nd-System lassen sich Modellalter errechnen. In diesem Fall werden sie so berechnet, dass sie den Zeitpunkt angeben, an dem die Proben und der verarmte Mantel dieselbe Isotopie hatten. Dafür wird für  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  ein Wert von 0.214 und für  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  von 0.51316 (beide nach Jacobsen & Wasserburg 1980) angenommen. Somit ergeben sich Nd-Modellalter von 1565 bis 2583 Ma.



### 3.5. Diskussion

Nd-Modellalter der Gesamtgesteine ergeben für die Sedimente beider Terrane Alter von etwa 1.6-1.9 Ga, lediglich das Modellalter des Mount Benson Sandstone liegt deutlich höher bei etwa 2.6 Ga. Für die Sedimente des Takaka Terrans ermittelten bereits Wombacher & Münker (2000) Nd-Modellalter. Zwei unterschiedliche Proben der Junction Formation ergaben Modellalter von 2.0-2.1 Ga, welche mit dem hier ermittelten Alter von 2004 Ma gut übereinstimmt. Eine Probe des Mount Benson Sandsteins ergab in jener Studie ein Modellalter von 1.9 Ga, das in der hier vorliegenden Studie (NZ 518) Modellalter liegt mit 2.6 Ga deutlich höher. Probe NZ 518 weist mit 0.1808 ein deutlich höheres  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  auf als die anderen Proben. Diese Erhöhung ist wahrscheinlich auf den Eintrag von vulkanoklastischen Komponenten mit einem deutlich höheren Sm/Nd zurückzuführen (Wombacher & Münker 2001). Diese Hypothese wird durch den Vergleich mit den Hf-Modellaltern der detritischen Zirkone noch unterstützt: Abbildung 3.6. zeigt die Hf-Modellalter der Zirkone im Vergleich zu den Nd-Modellaltern der Gesamtgesteine. Bei allen Proben liegen die Modellalter der Gesamtgesteine innerhalb der Spannweite der Modellalter der Zirkone. Einzig das Modellalter des Mount Benson Sandsteins liegt deutlich über den Modellaltern der Zirkone. Durch den Eintrag vulkanoklastischen Komponenten mit einem höheren Sm/Nd wird das Sm/Nd der Probe „künstlich“ erhöht. Da dieser Parameter aber entscheidend für die Berechnung des Nd-Modellalters ist, wird auch dieses durch einen solchen Eintrag erhöht, d.h. man erhält ein Modellalter, welches älter ist als das „wirkliche“ Modellalter dieser Probe. Die Hf-Modellalter der Zirkone werden durch einen solchen Eintrag nicht beeinflusst. In diesem Falle ist das Nd-Modellalter des Gesamtgesteins nicht aussagekräftig in Bezug auf eine Herkunftsanalyse.



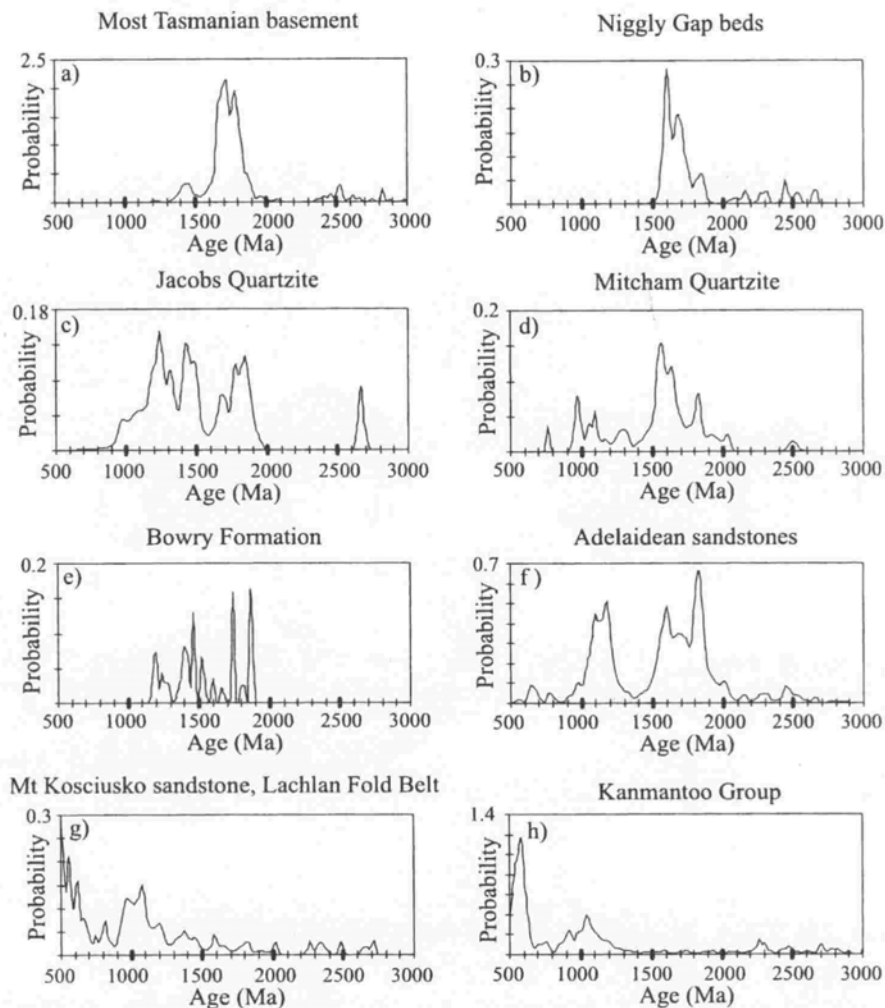
**Abbildung 3.6.:** Sm-Nd-Modellalter (schwarzer Strich) und Hf-Modellalter der Zirkone (orangener Balken) der fünf untersuchten Proben des Buller und Takaka Terrans.

Eine andere Erklärung für die Diskrepanz der Modellalter ist, dass im Sediment Zirkone vorhanden sind, die deutlich höhere Modellalter haben, diese jedoch in der hier getroffenen Auswahl nicht beprobt wurden. Da jedoch bereits Wombacher & Münker (2000) die erste Erklärung für die abnormen Modellalter des Mount Benson Sandsteins nachweisen, ist diese Hypothese wahrscheinlicher. Dies zeigt außerdem, dass Nd-Modellalter von Gesamtgesteinen in Bezug auf Provenanzanalysen nur eine sehr begrenzte Aussagekraft besitzen.

Der Vorteil einer Provenanzstudie mit Hilfe von U-Pb- und Lu-Hf-Daten, die aus Einzelkörnern gewonnen werden, besteht darin, dass im Idealfall jedem Zirkon ein Liefergebiet zugeordnet werden kann.

Die Zirkon-U-Pb-Altersspektren der Proben zeigen nicht untypische Verteilungen für Sedimente des SE-Randes Gondwanas (z.B. Ireland et al. 1994). Die ross-delamerische sowie die grenvillische Population kommen in diesen Sedimenten häufig vor. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.7. einige Altersverteilungen australischer, tasmanischer und neuseeländischer Sedimente gezeigt. Die tasmanische Sedimente (a, c und e) zeigen keine Zirkone, die jünger als etwa 800 Ma Jahre sind, da diese Sedimente vor dem Kambrium abgelagert wurden. Grenvillische Körner und eine Vielzahl mit einem Alter von >1500 Ma sind vorhanden.

Sedimente des Adelaidean Foldbelts (AFB; b, d und f) wurden spät-neoproterozoisch bis kambrisch abgelagert (Ireland et al. 1998) und zeigen mit abnehmendem Alter einen zunehmenden Alterspeak um 500-600 Ma. Auffällig ist auch hier das häufige Vorkommen von Zirkonen mit Altern von über 1500 Ma. Die Kanmantoo Group (h) und Sedimente des Lachlan Foldbelts (LFB; g) zeigen die deutlichste Ähnlichkeit mit den hier untersuchten Proben. Es dominieren ross-delamerische und grenvillische Zirkonen. Besonders der LFB zeigt einen deutlichen Peak bei ~800 Ma. Spätproterozoische und archaische Zirkone kommen nur vereinzelt vor. Für die kambrische Junction Formation ermittelte Fowler (2000) bereits ein Alterspektrum, das dem in der vorliegenden Studie ermittelten sehr ähnlich ist und somit unterstreicht, dass die ermittelten Altersdaten repräsentativ sind.



**Abbildung 3.7.:** Altersspektren verschiedener Sedimente des SE-Rand Gondwanas (a-h aus Berry et al. 2001: a und c: Black et al. 1997; b, d, f, g und h: Ireland et al. 1998; e: Turner et al. 1998)

Legt man für die Provenanzstudie nur die Altersverteilung der Zirkone zugrunde, so haben die Sedimente des Buller Terrans die größte Ähnlichkeit mit Sedimenten des LFB und der Kanmantoo Group, es ließe sich somit vermuten, dass Sedimente des LFB, Kanmantoo Group und Sedimente des Buller Terrans ähnliche Liefergebiete besitzen. Für die Sedimente des Takaka Terrans gilt ähnliches. Der deutliche Unterschied zwischen Takaka und Buller Terran ist das Vorkommen spätproterozoischer und archaischer Zirkone, welche ausschließlich auf die Sedimente des Takaka Terrans beschränkt ist.

Um Aufschluss über die möglichen Liefergebiete der Zirkone zu erhalten, kann man die Hf-Modellalter der Zirkone mit Modellaltern der möglichen Liefergebiete vergleichen. Hier bieten sich Nd-Modellalter von Gesamtgesteinen an, die in zahlreichen Publikationen zu finden sind. Der Vergleich von Hf- und Nd-Modellaltern ist deshalb gut möglich, da sich beide Isotopensysteme in Bezug auf Kompatibilität und Mobilität der Elemente sehr ähnlich verhalten (z.B. Vervoort & Blichert-Toft 1999) und nur in Extremsituationen voneinander entkoppelt werden.

Bei der Auswahl der möglichen Liefergebiete muss die paläogeographische Situation zum Zeitpunkt der Ablagerung berücksichtigt werden. Der Sedimentationsraum des Buller und Takaka Terrans lag vermutlich vor der Küste der heutigen Antarktis und Australiens (Wombacher & Münker 2000), wie in Abb. 3.8. gezeigt. Zum Zeitpunkt der Ablagerung im Ordoviz und Kambrium begann sich zwischen Laurentia und Gondwana eine divergierende Plattengrenze auszubilden. Diese zeigt den Beginn der Bildung des Pazifiks an und bewirkte, dass Laurentia und Gondwana sich voneinander entfernten (vgl. Abb. 3.8.; Dalziel et al. 1994). Die Liefergebiete in Laurentia können somit als mögliche Liefergebiete für Sedimente des SE-Rand Gondwanas ausgeschlossen werden, da kein Transport über die Plattengrenze hinweg stattgefunden haben kann.

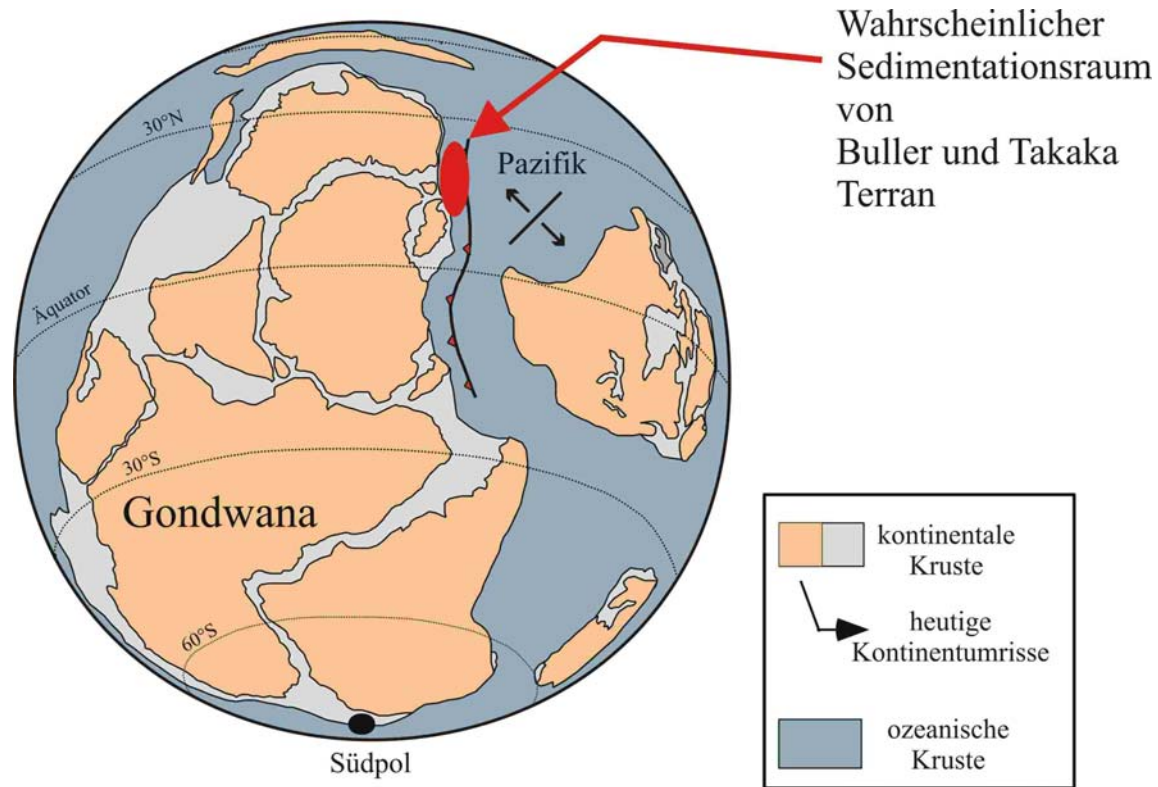


Abb.3.8.: Paläogeographische Karte vor etwa 500 Ma, nach Dalziel et al. 1994

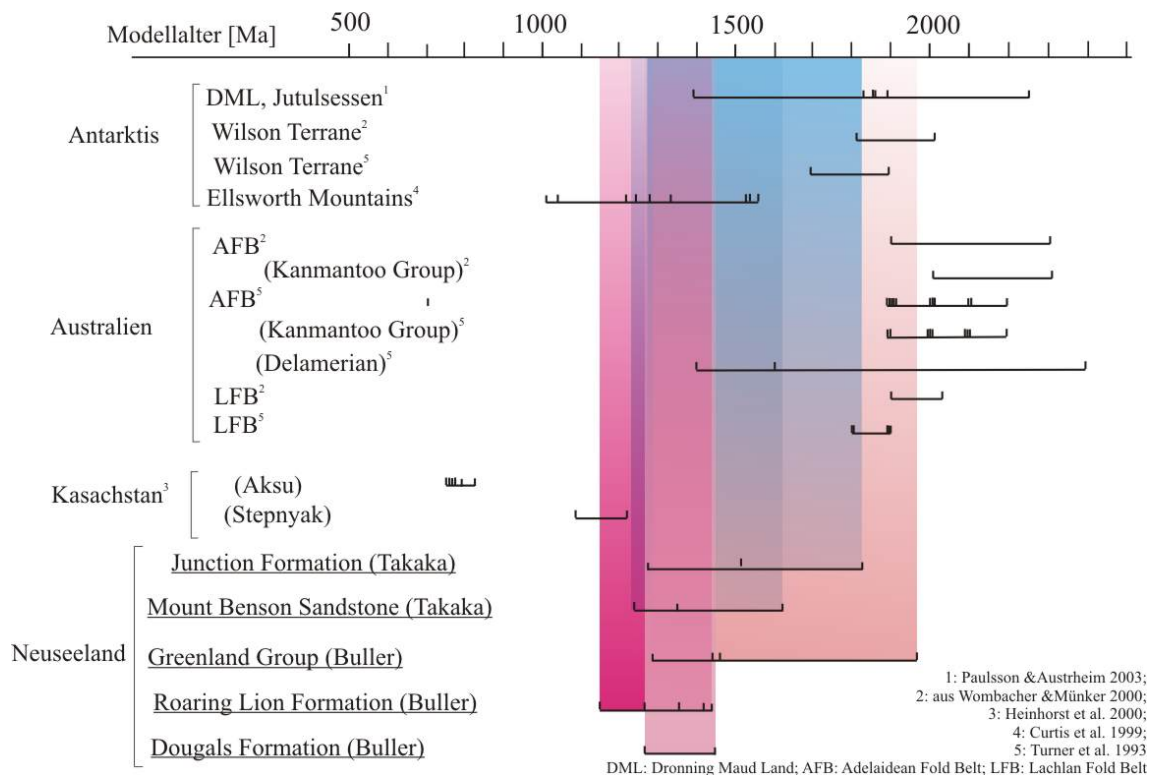
Im Folgenden werden die möglichen Liefergebiete jeder einzelnen Alterspopulation der Zirkone diskutiert. In den Abbildungen 3.09.-3.12. sind die Hf-Modellalter der Zirkone und die Nd-Modellalter der möglichen Liefergebiete dargestellt.

### 3.5.1. Population 0.5-0.6 Ga („ross-delamerisch“)

Die Hf-Modellalter der Zirkone mit Kristallisationsaltern von ~0.5-0.6 Ga reichen von 1.3-1.8 Ga für die Sedimente des Takaka Terrans und von 1.2-1.9 Ga für die des Buller Terrans. Dabei sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Sedimenten eines Terrans nicht zu erkennen, außer dass nur die Zirkone der Greenland Group auch zu höheren Modellaltern tendieren.

Mögliche Liefergebiete für die Population sind in geographischer Nähe zum Ablagerungsraum recht zahlreich, da die ross-delamerische Orogenese am SE Rand Gondwanans stattgefunden hat. Somit finden sich mögliche Liefergebiete in der heutigen Antarktis und Australien. Des Weiteren befinden sich im heutigen Kasachstan Provinzen mit einem Alter von etwa 500 Ma, für die außerdem Nd-Modellalter vorliegen.

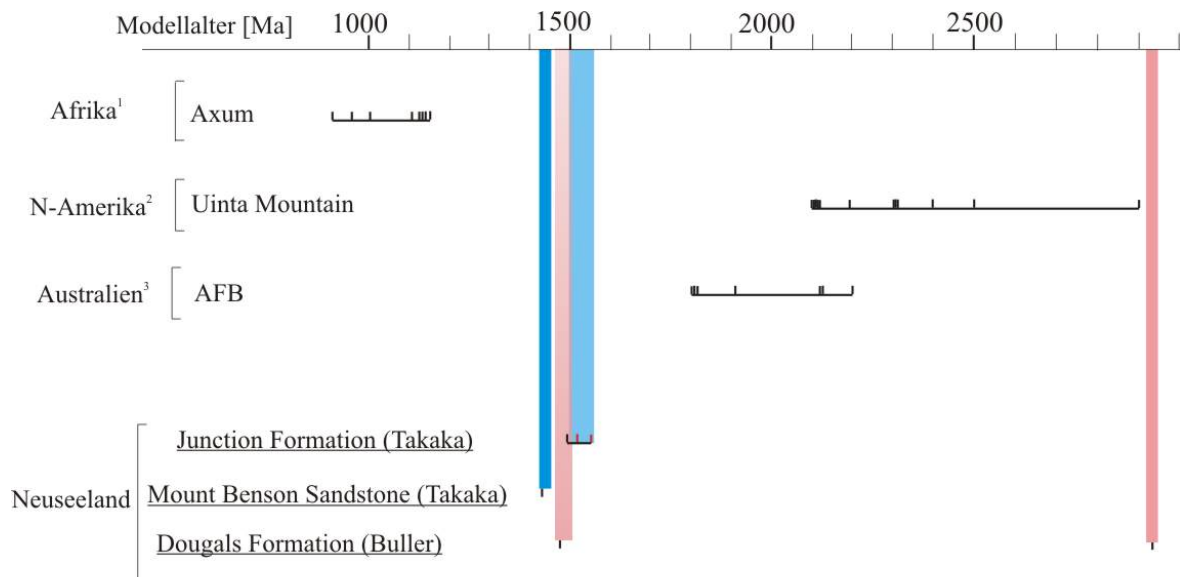
Die Nd-Modellalter möglicher Liefergebiete in der Antarktis liegen zwischen 1400-2230 Ma für Dronning Maud Land (Paulsson & Austrheim 2003), 1700-2000 Ma für das Wilson Terran (Turner et al. 1993) und 980-1550 Ma für die Ellsworth Mountains (Curtis et al. 1999). Australische Krustenprovinzen ross-delamerischen Alters weisen Modellalter von 1400-2400 Ma für den Adelaidean Fold Belt (AFB) und 1800-1900 Ma für den Lachlan Fold Belt (beides Turner et al. 1993) auf. In diesem Fall weist aber nur das Delamerian des AFB eine so große Spanne auf, die Modellalter für den übrigen Gürtel und die Kanmantoo Group zeigen lediglich Modellalter von 1900-2200 Ma an. Die Modellalter für einige Provinzen in Kasachstan zeigen deutlich niedrigere Modellalter von 750-830 Ma und 1100-1200 Ma an (Heinhorst et al., 2000). Eine deutliche Übereinstimmung in den Modellaltern besteht zwischen den antarktischen Provinzen und dem Delamerian des Adelaidean Fold Belts für alle Sedimente. Lediglich die Zirkone der Greenland Group können auch mit den übrigen australischen Provinzen korreliert werden (Abb. 3.9.). Die Stepnyak Provinz in Kasachstan überlappt in ihren Modellaltern zwar auch mit denen der Roaring Lion Formation, aufgrund ihrer extrem großen geographischen Entfernung zum Ablagerungsort des Buller Terrans ist sie als mögliches Liefergebiet eher auszuschließen.



**Abbildung 3.9.:** Hf-Modellalter der analysierten Zirkone mit U-Pb-Altern von ~0.5-0.6 Ga im Vergleich mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete.

### 3.5.2. Population ~0.8 Ga

Für die Altersgruppe um 0.8 Ga ergibt sich ein völlig anderes Bild (Abb. 3.10.). Diese Altersgruppe ist nicht in allen Sedimenten vertreten, sondern findet sich lediglich in der Junction Formation und dem Mount Benson Sandstone des Takaka Terrans sowie der Douglas Formation des Buller Terrans. In der Junction Formation wurde nur ein Zirkon mit einem Kristallisationsalter von ~0.8 Ga gefunden, zieht man jedoch Daten von Jacobsen (2002) hinzu, so ergibt sich aus insgesamt drei Körnern eine Zeitspanne von 1500-1550 Ma.



1: Tadesse et al. 2000; 2: Condie et al. 2001; 3: Turner et al. 1992  
 AFB: Adelaidean Fold Belt

**Abb. 3.10.:** Hf-Modellalter der analysierten Zirkone mit U-Pb-Altern von ~0.8 Ga im Vergleich mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete.

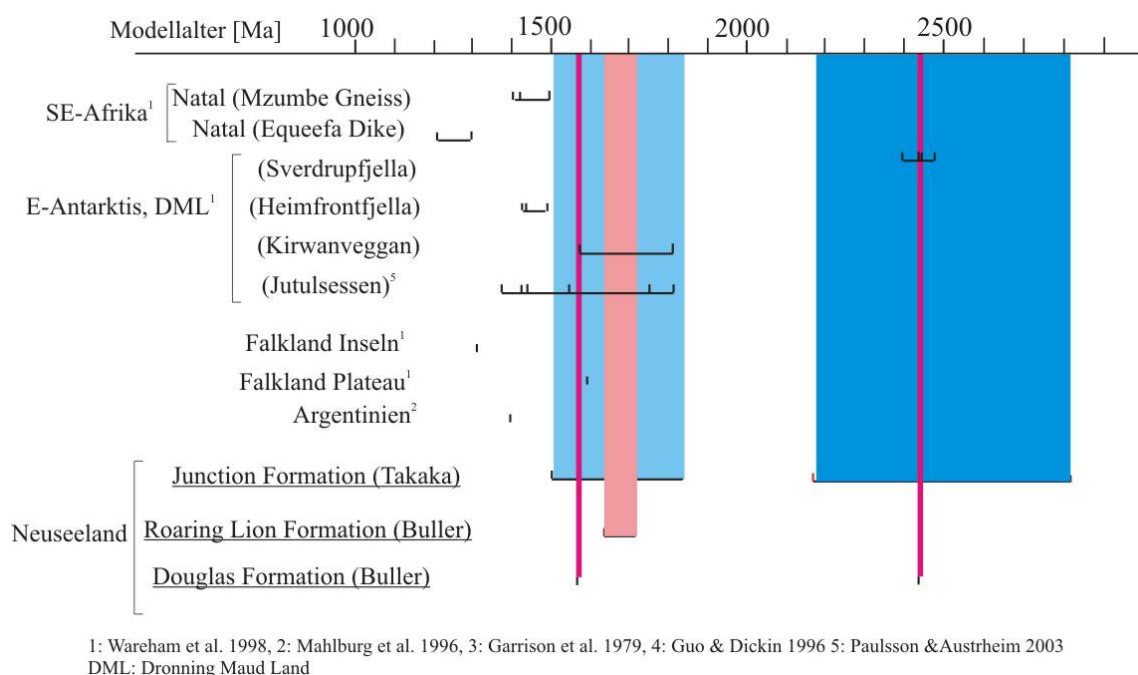
Auch der Mount Benson Sandstone weist nur einen Zirkon in dieser Altersgruppe vor, der jedoch ähnlich wie die Zirkone der Junction Formation bei einem Modellalter von 1420 Ma liegt. In der Douglas Formation finden sich zwei Zirkone in dieser Altersspanne, deren Modellalter mit 1480 und 3000 Ma jedoch so weit auseinander liegen, dass von zwei unterschiedlichen Liefergebieten ausgegangen werden muss. Da der Alterspeak um 800 Ma nicht mit einer größeren Orogenese korreliert, ist es relativ schwierig mögliche Liefergebiete auszumachen, da es keine größeren Krustenprovinzen gibt, die ein ähnliches Bildungsalter aufweisen. In der Literatur finden sich zudem kaum Hinweise auf Nd-Modellalter von Gesteinen die etwa 800 Ma alt sind. Lediglich in Afrika (800-1150 Ma, Tadesse et al. 2000),

dem nördlichen Amerika (2100-2900 Ma; Condie et al. 2001) und dem Adelaidean Fold Belt in Australien (1700-2200 Ma; Turner et al. 1992) sind solche Daten belegt. Diese Modellalter korrelieren jedoch nicht mit den Modellaltern der Zirkone Neuseelands, so dass für diese Altersgruppe kein Liefergebiet bestimmt werden kann.

### **3.5.3. Population 1.0-1.2 Ga („grevillisch“)**

Zirkone mit Kristallisationsaltern von ~1.0-1.2 Ga finden sich in beiden Terranen aber nicht in allen Sedimenten. Auch bei dieser Altersgruppe sind zumindest in je einem Sediment jedes Terrans deutlich zwei Gruppen von Zirkonen mit verschiedenen Modellaltern voneinander zu unterscheiden. Die Modellalter für Zirkone der Junction Formation zeigen eine Gruppe von 1500-1680 Ma und 2680-2800 Ma. Nimmt man hier noch Zirkone aus einer früheren Studie hinzu (Jacobsen 2002), so erweitern sich diese Gruppen auf 1500-1760 Ma und 2160-2800 Ma (Abb. 3.11.). In der Douglas Formation des Buller Terrans finden sich zwei Zirkone mit grevillischen Kristallisationsaltern, deren Modellalter so weit auseinander liegen, dass man auch hier von zwei Gruppen sprechen kann. Sie liegen bei 1600 und 2500 Ma. Die Roaring Lion Formation repräsentiert nur die jüngere dieser beiden Altersgruppen mit Modellaltern von 1620-1660 Ma. Mögliche Liefergebiete in SE-Afrika weisen niedrigere Modellalter von 1200-1480 Ma auf (Wareham et al. 1998) und kommen somit als Liefergebiete nicht in Frage. Eine deutliche Übereinstimmung in den Modellaltern mit beiden Gruppen zeigen auch in dieser Altersgruppe Provinzen in der Antarktis mit Altern von 1380-1800 Ma und 2400-2500 Ma (Wareham et al. 1998; Paulsson & Austrheim 2003)(Abbildung 3.11.). Von Provinzen in Südamerika liegen nur wenige Daten vor, diese liegen aber auch im Allgemeinen niedriger als die Modellalter der Zirkone Neuseelands (Wareham et al. 1998; Mahlburg et al. 1996).



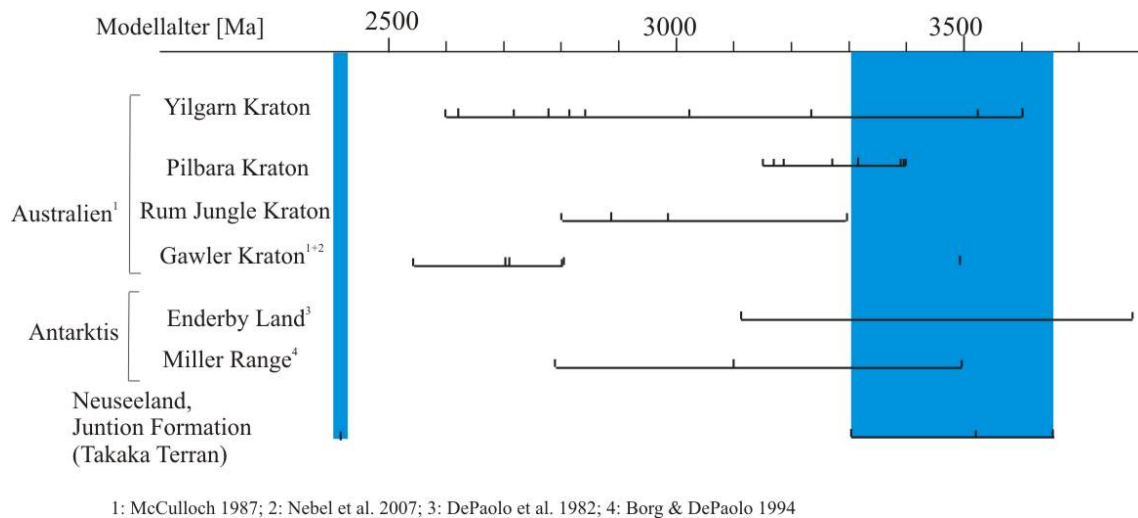


**Abb. 3.11.:** Hf-Modellalter der analysierten Zirkone mit U-Pb-Altern von 1.05-1.2 Ga im Vergleich mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete.

### 3.5.4. Population >1.5 Ga

Zirkone mit Kristallisationsaltern >1500 Ma finden sich nur in der Junction Formation des Takaka Terrans, in den übrigen Sedimenten fehlen sie. In dieser Studie wurden zwei Zirkone gefunden mit U-Pb-Altern von ~1800 und 2400 Ma. Der Zirkon mit einem Alter von ~2400 Ma hat allerdings ein extrem hohes  $\epsilon_{\text{Hf}}$ , und ein Modellalter, das niedriger ist als das Kristallisationsalter. Da dieser Zirkon außerdem stark diskordant ist, könnte hier auch das Hf-System gestört worden sein, eventuell durch in den KL- und BSE-Bildern nicht sichtbare große Einschlüsse. Durch das Hinzunehmen von Daten aus einer früheren Studie (Jacobsen 2002) können für die Junction Formation insgesamt vier Zirkone ausgemacht werden, die Kristallisationsaltern von >1500 Ma aufweisen, die meisten dieser Zirkone sind sogar archaisch. Die Modellalter der Zirkone reichen von 3300-3660 Ma (Abb. 3.12.). Ein Zirkon liegt mit einem Modellalter von 2.4 Ga deutlich niedriger als die übrigen. Archaische Provinzen finden sich mit dem Yilgarn, Pilbara, Rum Jungle und Gawler Kraton in Australien, sowie in der Antarktis mit dem Miller Range und Enderby Land repräsentiert. Der Yilgarn Kraton weist mit einer Spanne von 2600-3600 Ma einen sehr breiten Bereich in den Modellaltern auf, der in den höheren Modellaltern mit den Zirkonen der Junction Formation

überlappt. Auch der Pilbara Kraton kann mit Modellaltern von 3150-3400 Ma mit der Junction Formation korreliert werden, so dass diese beiden australischen Provinzen als Liefergebiet in Frage kommen. Im Gawler Kraton liegen die meisten Modellalter niedriger (2500-2800 Ma), es gibt jedoch auch eins bei etwa 3500 Ma. Der Rum Jungle Block besitzt jüngere Modellalter von 2800-3300 Ma und wird somit als Liefergebiete ausgeschlossen. Der antarktische Miller Range weist Nd-Modellalter von 2800-3500 Ma (Borg & DePaolo 1994) auf und kann somit auch mit den Zirkonen der Junction Formation korreliert werden. Dies trifft auch auf Enderby Land zu (Nd-Modellalter von 3100 bis 3800 Ma, DePaolo et al. 1982)

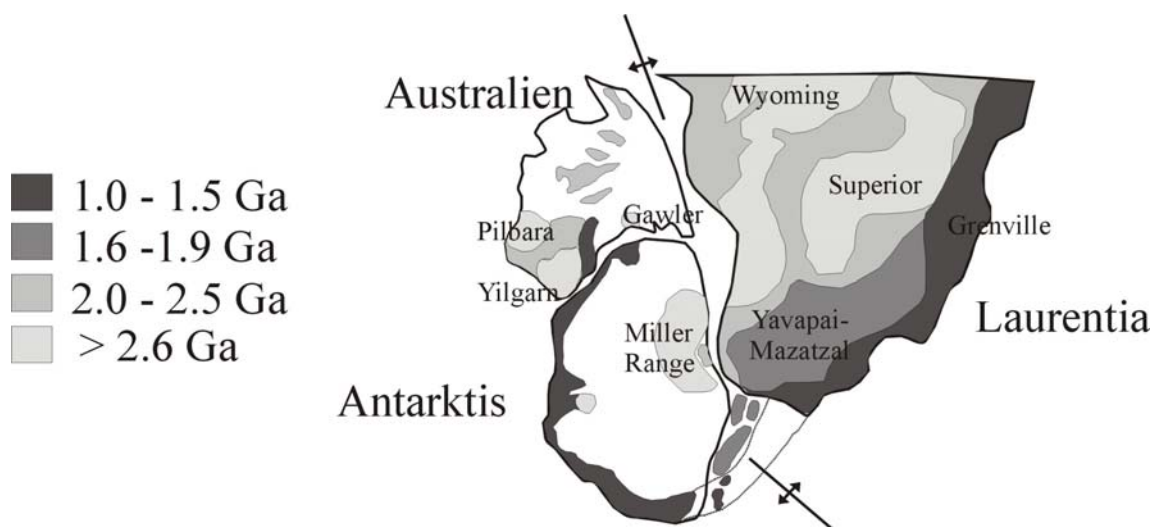


**Abbildung 3.12.** : Hf-Modellalter der analysierten archaischen Zirkone im Vergleich mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete.

### 3.5.5. Mögliche Liefergebiete

Nach der Auswertung der Modellalter kommen vor allem australische und antarktische Provinzen als Liefergebiete in Frage. Die grenvillischen Provinzen Laurentias wurden aufgrund der paläogeographischen Rekonstruktion, die eine Riftzone zwischen Gondwana und Laurentia zeigt, als mögliche Liefergebiete ausgeschlossen. Nach Borg & DePaolo (1994) kam es jedoch beim Auseinanderbrechen Rodinias vor mehr als 750 Ma durch die dabei erfolgende Rotationsbewegung Laurentias zu einem Aufbrechen einiger grenvillischer Provinzen Laurentias. Diese Fragmente verblieben beim Auseinanderdriften der beiden Kontinentteile am antarktischen Kontinentalrand (Abbildung 3.13.). Diese laurentisch-grenvillischen Provinzen könnten also aus geographischer Sicht als Liefergebiet in Frage

kommen. Da jedoch die grenvillischen Provinzen Laurentias ausschließlich juvenile Kruste enthalten, und die  $\epsilon_{\text{Hf}}$ -Werte der hier analysierten Zirkone keinen Hinweis auf juvenile Krustenprovinzen als Liefergebiete liefern, können diese Provinzen aus isotopengeochemischer Sicht als Liefergebiete ausgeschlossen werden.

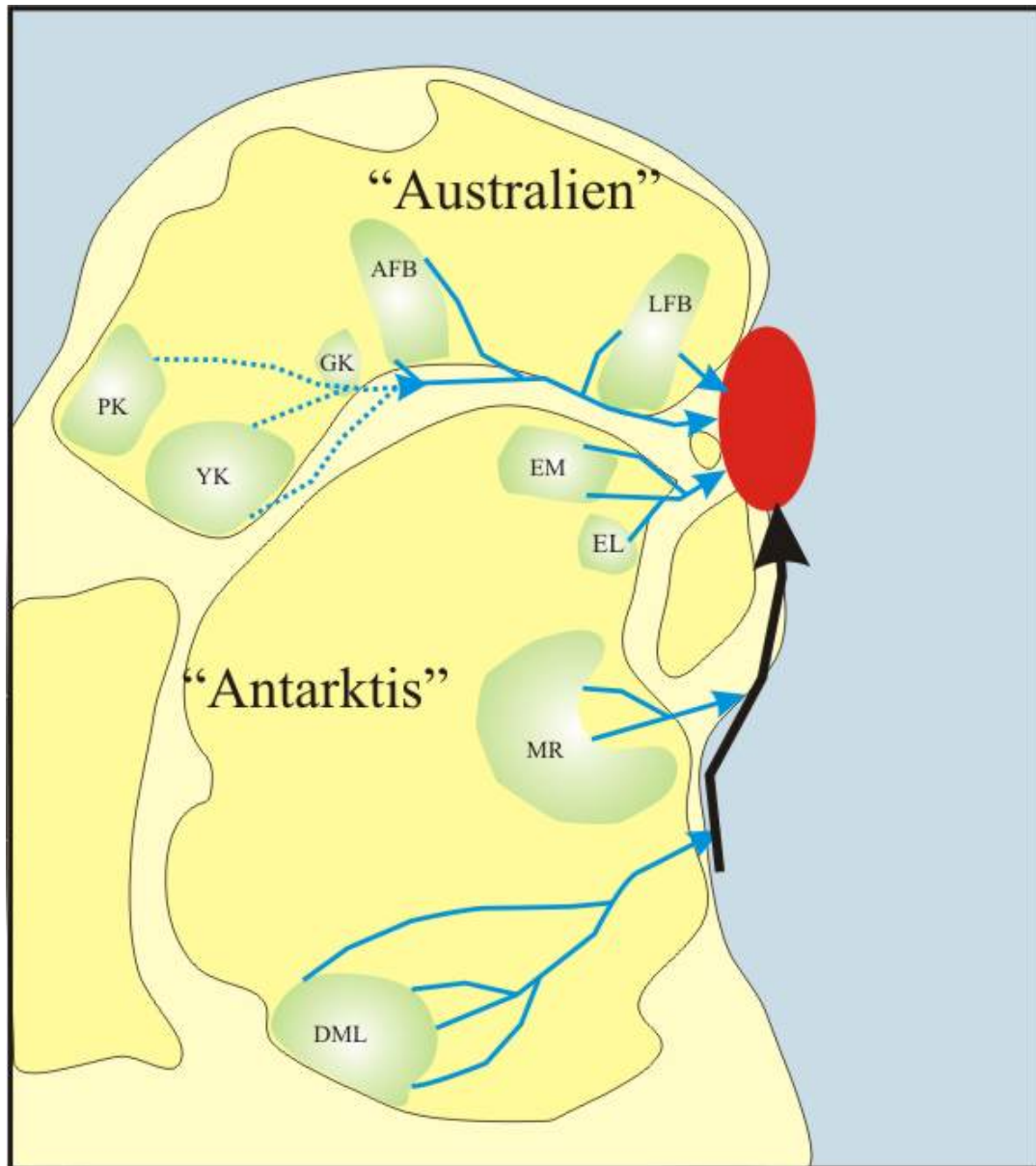


**Abbildung 3.13.:** Auseinanderbrechen Rodinias, nach Borg & DePaolo 1994

Abbildung 3.14. zeigt die Lage der möglichen Liefergebiete zum Zeitpunkt der Ablagerung. Zum Teil liegen diese Liefergebiete geographisch gesehen recht weit vom Ablagerungsort der Sedimente entfernt. Für die antarktischen Provinzen ist ein Transport der Zirkone aus Dronning Maud Land über ein großes Flusssystem vorstellbar. Erfolgt hier der Transport über den Kontinent hinweg in östliche Richtung und dann lateral zum Kontinentrand nach Norden, so bindet dies auch die anderen antarktischen Provinzen Miller Range und Ellsworth Mountains mit ein. Bereits Flöttman et al. (1998) und Wombacher & Münker (2000) zeigten, dass nach isotopengeochemischen Gesichtspunkten Dronning Maud Land als Liefergebiet für Sedimente des Takaka Terrans in Frage kommen würde. Aufgrund der großen Distanz zum Ablagerungsgebiet postulierten Flöttmann et al. (1998) Provinzen in der Antarktis, die ähnliche isotopische Signaturen wie Dronning Maud Land aufweisen, aber näher zum Ablagerungsraum lagen. Diese Provinzen wären heute unter dem Eis verborgen und somit nur schwer zugänglich. Der Transport zum Ablagerungsraum soll dabei trenchparallel erfolgt sein. Wombacher & Münker (2000) nehmen Dronning Maud Land selbst als Liefergebiet an. Der Transport über den Kontinent hinweg wird dabei mit ausgedehnten Flusssystemen erklärt, ähnlich wie sie heute beispielsweise auf dem

südamerikanischen Kontinent zu finden sind. Durch die in dieser Studie erfolgte Identifizierung weiterer möglicher Liefergebiete, lassen sich beide Theorien zu dem vorgeschlagenen Transportmodell vereinen. Die Zirkone selber geben aufgrund ihrer Morphologie keinen weiteren Aufschluss über ihren Transportweg.

Von den australischen Provinzen, die als Liefergebiete in Frage kommen, liegen lediglich die für die archaischen Zirkone der Junction Formation weit entfernt (Abb.3.14.). Erklärt man auch hier den Transport über große Flusssysteme (Abbildung 3.14.), kann so auch das Vorkommen der archaischen Zirkone ausschließlich in der Junction Formation erklärt werden. Denn da es sich bei der Junction Formation um das älteste Sediment handelt, ist es vorstellbar, dass die Flusssysteme zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr existierten, oder in andere Richtungen entwässerten und so kein Transport archaischen Materials zum Ablagerungsraum gegeben war. Die Ellsworth Mountains in der Antarktis, die ebenfalls ein Liefergebiet für die archaischen Zirkone darstellen können, können auch für die jüngeren Sedimente noch als Liefergebiet in Frage kommen. Es ist jedoch vorstellbar, dass aufgrund der geringen Menge an Zirkonen, die aus diesem Gebiet möglicherweise geliefert wurde, durch den Verdünnungseffekt keine in den jüngeren Sedimenten gefunden wurden.



**Abbildung 3.14.:** Mögliche Transportwege der vermuteten Liefergebiete zum Ablagerungsort von Buller und Takaka Terran (rote Ellipse). In blau sind mögliche Flusssysteme, in schwarz sonstiger Sedimenttransport eingezeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen an, dass diese Transportwege möglicherweise nur im frühen Kambrium aktiv waren. PK: Pilbara Kraton, YK: Yilgarn Kraton, GK: Gawler Kraton, AFB: Adelaidean Fold Belt, LFB: Lachlan Fold Belt, EM: Ellsworth Mountains, EL: Enderby Land, MR: Miller Range, DML: Dronning Maud Land.

### 3.6. Zusammenfassung

Die Provenanzanalyse mit Hilfe von detritischen Einzelzirkonen bietet gegenüber herkömmlichen Methoden einige Vorteile. Die Feststellung des Kristallisationszeitpunktes des Zircons durch das U-Pb-System gekoppelt mit Informationen über die Krustenverweildauer desselben Korns mit Hilfe des Lu-Hf-Systems ermöglichen die Rekonstruktion der Geschichte der dazugehörigen Krustenprovinz. Dadurch dass diese Informationen von einem einzelnen Korn erhalten werden, können nahezu alle Liefergebiete eines Sedimentes identifiziert werden. Die Identifizierung erfolgt beispielsweise über den Vergleich der Nd-Modellalter möglicher Liefergebiete mit den Hf-Modellaltern der Zirkone.

In der hier vorliegenden Studie sollten die Liefergebiete verschiedener paläozoischer Sedimente des heutigen Neuseelands rekonstruiert werden. Besonderes Interesse galt dabei den in vielen Sedimenten des ehemaligen SE-Rand Gondwanas vorkommenden grenvillischen Peak in Zirkon-Histogrammen, ohne dass grenvillische Provinzen in dieser Region vorhanden sind.

Die U-Pb-Histogramme der fünf untersuchten Proben von Buller und Takaka Terran zeigen die für die SE-Rand Gondwanas typischen Altersverteilungen. Neben Zirkonen mit ross-delamerischen (500-600 Ma) Altern, Zirkonen um 800 Ma und den bereits erwähnten grenvillischen Zirkonen zeigt insbesondere die Junction Formation des Takaka Terrans Zirkone mit Altern  $>1500$  Ma. Der Vergleich der Hf-Modellalter der Zirkone mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete ergibt, unter Berücksichtigung der paläogeographischen Rekonstruktion, Krustenprovinzen in Australien und der Antarktis als wahrscheinlichste Quellen der Sedimente (Abb. 3.14.). Die Bestimmung der Nd-Modellalter der Gesamtgesteine von Buller und Takaka Terran führt zu dem Schluss, dass die Modellalter von Sedimenten nicht immer für eine Herkunftsanalyse geeignet ist. Der Einfluss von vulkanogenem Material im Sediment kann zu abnorm hohen Modellaltern führen (wie beispielsweise beim Mount Benson Sandstone), die für eine Provenanzanalyse keinerlei Aussagekraft mehr besitzen. Die Kombination von Sm-Nd-Gesamtgesteinsmodellaltern und Lu-Hf-Modellaltern von Zirkonen kann aber sinnvoll sein, um eine Beurteilung über die Repräsentativität der ausgewählten Zirkondaten zuzulassen. Wenn beispielsweise die Nd-Modellalter sich nicht mit der Spanne der Modellalter der Zirkone überlappen und eine Beeinflussung durch vulkanogene Materialien ausgeschlossen werden kann, kann dies ein Hinweis auf eine unrepräsentative Zirkonauswahl für diese spezielle Gesteinsprobe sein.

**KAPITEL 4. :****Hf-ISOTOPE IN ZIRKONEN DES NARRYER GNEISS TERRANES: IMPLIKATIONEN FÜR FRÜHE KRUSTENGENESE****4.1. Einleitung**

Auf der Erde sind keine Gesteine erhalten, die älter als 4 Milliarden Jahre sind. Die ältesten bisher bekannten Gesteine sind etwa 3800-4000 Ma alt (z.B. Isua Provinz, Grönland mit bis zu 3.8 Ga (Baadsgaard et al. 1984) und Acasta Gneis, Superior Provinz, Kanada mit 3.9 Ga (Bowring et al. 1989)). Jedoch gibt es einzelne detritische Zirkone aus archaischen Gesteinskomplexen, die mit der U-Pb Methode auf Alter von  $> 4.0$  Ga datiert wurden. Entsprechende Gesteine, die diese seltenen Minerale führen, treten vor allem im Narryer Gneis Komplex im Norden des Yilgarn Kraton in Australien auf (z.B. Froude et al. 1983; Compston & Pidgeon 1986; Amelin et al. 1999) wobei diese Zirkone wahrscheinlich die einzigen Relikte der ersten 500 Ma der Erdgeschichte sind. Der älteste bisher bekannte Zirkon der Erde stammt aus einem Metasediment des Narryer Gneis Komplexes und ist auf  $4404 \pm 6$  Ma datiert (Wilde et al. 2001). Früharchaische Zirkone repräsentieren somit das älteste erhaltene Krustenmaterial. Neben der zeitlichen Eingrenzung bieten diese Minerale weiterhin einzigartige Informationen über Krustenwachstumsprozesse auf der frühen Erde durch ihre Hf-Isotope, die sich seit ihrer Kristallisation kaum geändert hat. Die Beschaffenheit und Genese der ältesten, heute nicht mehr erhaltenen Kruste, und ihrem Bildungsalter können durch Studien von alten Zirkonen entschlüsselt werden. So bieten Zirkone momentan das einzige Werkzeug um Prozesse und Zeitabläufe der ersten 500 Ma der frühen Erdgeschichte und der Krustengenese direkt an altem Material zu studieren.

Um Krustenwachstumsprozesse im Vorarchaikum (Hadaikum) und frühe Prozesse der Mantel-Krustengendifferenzierung zu studieren, wurden Zirkone des Narryer Gneis Komplexes (Metasedimente sowie Meeberrie Gneises) und Zirkone des Jack Hills Metasediments zur U-Pb-Datierung und Hf-Isotopenuntersuchung ausgewählt. Mit Hilfe von Laser-ICPMS-Messungen wurden in einer Voruntersuchung die hadeische Alterspopulationen des Metasediments (mit Altern  $> 4.0$  Ga) von der jüngeren Population (3.1-4.0 Ga) selektiert, da die hadeischen Zirkone allgemein nur etwa 1% bis max. 12% (z.B. Maas & McCulloch

1991; Amelin 1998) der Gesamtpopulation ausmachen. Im Anschluss daran wurden mit der in Kapitel 2 beschriebenen nasschemischen Methodik U-Pb- und Lu-Hf-Messungen durchgeführt. Die LA-ICPMS-Datierung zusätzlich zur nasschemischen Bestimmung der U-Pb-Alter ist sinnvoll um die Homogenität jedes Zirkons in Bezug auf die Altersstruktur zu gewährleisten. Zonierungen oder andere Inhomogenitäten eines Zirkons würden sich bei U-Pb-Datierungen beispielsweise in stark diskordanten Altern niederschlagen (vgl. auch Amelin et al. 2000). Die gemessene Hf Isotopie würde in einem solchen Fall eine Mischisotopie verschiedener Alterspopulationen darstellen.

#### ***4.1.1. Regionale Geologie***

Der Narryer Gneis Komplex (früher: Western Gneiss Terrane; z.B. Myers und Williams 1985) gehört zum australischen Yilgarn Kraton im Westen Australiens. Im Gegensatz zum übrigen Yilgarn Kraton kommen im Narryer Gneis Komplex keine Metavulkanite vor (Myers und Williams 1985), sondern ausschließlich metamorph überprägte Intrusiva und einige metasedimentäre Einheiten. Die beiden größten Einheiten sind der Meeberrie und Dugal Orthogneis. Beim Meeberrie Gneis handelt es sich um metamorph überprägte porphyrische Granite und Pegmatite, deren U-Pb-Zirkonalter zwischen 3680-3300 Ma liegen. Sm-Nd-Modellalter ergeben einen Zeitraum von  $3630 \pm 40$  Ma (DeLaeter et al. 1981), was darauf hinweist, dass die Gesteine mehr oder weniger juvenil sind. Die Protolithe des Dugal Gneises werden als leukokrate, syenogranitische Gesteine interpretiert. Etwas jüngere Sm-Nd-Modellalter von  $3510 \pm 50$  Ma (DeLaeter et al. 1981) des Dugal Gneis gegenüber dem Meeberrie Gneis deuten auf eine spätere Bildung hin. Der Kontakt zwischen beiden Einheiten ist im Gelände nicht eindeutig nachzuweisen und häufig durch spätere Intrusionen und Faltungen überprägt. Einzelne kleinmaßstäbliche Kontakte sind jedoch erhalten und mitunter scharf begrenzt (Myers und Williams 1985). Eine weitere Gneis-Einheit stellt der Eurada Gneiss dar, der granitisch bis tonalitischen Ursprungs ist und mit 3490-3440 Ma die jüngste Gneis-Einheit darstellt (Maas & McCulloch 1991).

Alle Gneise werden durch basaltische Gänge und granitische Intrusionen durchschlagen. Myers (1997) unterscheidet hierzu zwei Deformationsphasen, eine prograde granulitfazielle ( $\sim 2680$  Ma) und eine retrograde amphibolitfazielle ( $\sim 2620$  Ma), während derer es auch zu Mineralrekristallisationen gekommen ist. Zu diesen Deformationen kam es nach Myers (1990) während der Kollision des Krustenblocks, den die archaischen Gneise



aufbauen („Narryer Terrane“) und einem anderen, exotischen Krustensegment („Murchinson Terrane“).

Eine weitere Einheit neben dem Narryer Gneis Komplex ist der Manfred Komplex. Dieser beinhaltet suprakrustales Material und kommt u.a. als Einschluß in einer Größenordnung von einigen cm bis zu mehreren m in den Dugal und Meeberrie Gneisen vor. Es handelt sich bei den Gesteinen des Manfred Komplexes um Gabbros und Anorthosite (Myers & Williams 1985). Zirkone aus den Anorthositen ergeben ein  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  Minimalalter von  $3730\pm 6$  Ma (Kinny et al. 1988). Der Narryer Gneis Komplex und der Manfred Komplex werden von großen Graniten durchschlagen, die wahrscheinlich spätarchaischen Alters sind (z.B. DeLaeter et al. 1985; Kinny et al. 1990).

Die metasedimentären Einheiten des Narryer Gneis Komplex treten vor allem als Gürtel auf, die z.T. als tektonische Einschuppungen in Kontakt mit den verschiedenen Gneisen stehen (Nutman et al. 1991). Der Deformationsgrad dieser Gesteine ist unterschiedlich stark. Meist nimmt er nach Süden zu und ist auch in den Kontaktzonen zu den Gneiseinheiten stärker. Zum Teil ist die Deformation jedoch so gering, dass ursprüngliche Sedimentstrukturen wie Schrägschichtung oder gradierte Schichtung noch zu erkennen sind (Myers & Williams 1985). Heute liegen die Gesteine vorwiegend als Quarzite vor, ursprünglich handelt es sich wohl vorwiegend um fein- bis grobkörnige Sedimente, die eine schwache Schichtung aufweisen. Es kommen auch Konglomerathorizonte vor, die als Schuttströme gedeutet werden (Maas & McCulloch 1991). In diesen Konglomeraten treten vor allem Quarzgerölle, BIFs und pelitische Gesteine als Klasten auf. Es ist kein, oder nur sehr wenig vulkanisches Material in den Sedimenten zu finden. Durch die noch vorhandenen Sedimentstrukturen und das Vorhandensein der Konglomerathorizonte wird auf ein fluviatiles Ablagerungsmilieu geschlossen (Williams & Myers 1987).

Die Metasedimente machen nur ~10% der Gesteine des Narryer Gneis Terranes aus, ihnen kommt jedoch eine besondere Bedeutung zu. In diesen Sedimenten wurden die bisher ältesten Zirkone der Erde gefunden. Die meisten detritischen Zirkone dieser Einheiten weisen U-Pb- und Pb-Pb-Alter zwischen 3300 und 3750 Ma auf. Zwei weitere kleinere Populationen umfassen 3100-3050 Ma und 2650-2700 Ma, wobei die Zirkone der letzten Gruppe wahrscheinlich während einer Metamorphose neu gewachsen sind (Kinny et al. 1990). Das Ablagerungsalter der Sedimente wird somit auf 3050-2700 Ma eingegrenzt (Kinny et al. 1990). An einigen Lokalitäten kommen Linsen von Metasedimenten vor, die z.T. von früharchaischen Gneisen durchschlagen werden und die ältesten Sedimente im Narryer Gneis Komplex darstellen. Da in diesen Sedimenten, die als Mindle Metasedimente bezeichnet

werden (Williams & Myers 1987), jedoch keine Zirkone gefunden wurden, können sie nicht absolut datiert werden. In den beiden größten Einheiten der Metasedimente, Jack Hills und Mt. Narryer, wurden in der gesamten Sedimentfolge 3-12% Zirkone gefunden, deren U-Pb-Alter >4000 Ma sind. Der bisher älteste Zirkon der Welt wurde im Jack Hills Metasediment gefunden und auf  $4404 \pm 8$  Ma datiert (Wilde et al. 2001).

#### ***4.1.2. Bisherige Arbeiten***

Detritische Zirkone aus Gesteinen des Narryer Gneis Komplexes waren Gegenstand einer ganzen Reihe von Untersuchungen, insbesondere mit Hinblick auf frühe Krustenentwicklung. Die ersten Untersuchungen an Zirkonen des Narryer Gneis Komplexes, vormals als Narryer Terrane bezeichnet, stammen von Froude et al. (1983). In dieser Arbeit wurden detritische Zirkone des Mt. Narryer Metasedimentes mit Hilfe der SHRIMP Ionensonde datiert. Von 98 untersuchten Körnern fand man 4 hadeische Zirkone (4180-4110 Ma), also etwa 4%. Etwa 12% (17 von 142 Zirkonen) mit Altern >3900 Ma fanden Compston & Pidgeon (1986) in einem Konglomerathorizont der Jack Hills Metasedimente. Die Zirkone werden alle als groß, U-arm (~100 ppm), transparent und ohne Einschlüsse beschrieben. Obwohl sich die unterschiedlich alten Zirkone der Jack Hills Metasedimente morphologisch nicht voneinander unterscheiden lassen, weisen Zirkone der Mt. Narryer Metasedimente in Bezug auf diese Kriterien erhebliche Unterschiede auf. Aus diesem Grund nehmen Compston & Pidgeon (1986) an, dass diese beiden Sedimente unterschiedliche geologische Liefergebiete haben müssen. Des Weiteren wird aufgrund der Ähnlichkeiten der Jack Hills Zirkone zu Zirkonen aus Pyroxen-Granuliten eine mafische Quelle angenommen.

An der selben Probe wie Compston & Pidgeon (1986) untersuchten auch Maas & McCulloch (1991) detritische Zirkone, diese fanden jedoch, dass nur 3% aller Zirkone Alter von über 3900 Ma (12 von 400) aufweisen. Aufgrund von Seltenerdgehalten und der Altersverteilung werden die Gneise des Narryer Gneis Komplexes als Liefergebiet für die „alten“ Zirkone dieses Sediments ausgeschlossen.

In einer weiteren Arbeit von Maas et al. (1992) wurden Proben der Lokalitäten von Maas & McCulloch (1991) und von Froude et al. (1983) bearbeitet. Untersuchungen der Seltenerdmuster ergaben, dass alleine dadurch die Liefergebiete der Zirkone nicht eindeutig zu bestimmen sind. Im Zusammenhang mit Sc-Gehalten, Zr/Hf, der Zusammensetzung und Form der Einschlüsse und der Morphologie der Körner konnten für die Zirkone beider Metasedimente eine Quelle mit felsischer Zusammensetzung nicht vollkommen

ausgeschlossen werden, wie dies vorher für die Jack Hills Metasedimente postuliert wurde. Die Unterschiede der Zirkonpopulationen wurden nun so erklärt, dass als Liefergebiet eine differenzierte, kontinentale und vorwiegend granitoide Krustenprovinz angenommen wird, die eine große Ausdehnung besaß. Die Vermutung, die zuvor von Compston & Pidgeon (1986) aufgestellt wurde, dass es sich bei der Quelle um eine geringmächtige felsische Krustenprovinz handelte, die mit ultramafischer ozeanischer Kruste interagiert, wird nicht bestätigt.

Gegen eine mafische Quelle für die Zirkone des Jack Hill Metasediments sprechen Th-U-Untersuchungen an Zirkonen der Probe von Compston & Pidgeon (1986) mithilfe von TIMS-Messungen von Amelin (1998). Zirkone mit  $\text{Th/U} > 1$  sind typischerweise in einem mafischem Milieu gewachsen. Nur wenige Zirkone der Gneise des Narryer Gneiskomplexes (1 Korn) weisen solche Verhältnisse auf.

Den bisher ältesten Bereich in einem Zirkon identifizierten Wilde et al. (2001) mithilfe einer Ionensonde im Jack Hills Metasediment mit einem Alter von  $4404 \pm 8$  Ma umgeben von Bereichen mit Altern von  $4364 \pm 6$  bis  $4289 \pm 7$  Ma. Weitere Untersuchungen von Wilde et al. ergaben, dass die  $>4000$  Ma alten Zirkone der Jack Hills Metasedimente in einem granitischen Magma gewachsen sein müssen, z.B. in Äquivalenten zu heutigen Plagiograniten, welches mit suprakrustalen Material interagiert, wie es auch schon von Mojzsis et al. (2001) und Peck et al. (2001) angenommen wurde. Gründe hierfür sind das Vorhandensein von Quarzeinschlüssen, angereicherte leichte Seltene Erden, negative Eu-Anomalien und ein hohes  $\delta^{18}\text{O}$ .

In Bezug auf die Untersuchungen der Seltenerdmustern in Zirkonen geben Whitehouse & Kamber (2002) den Hinweis, dass diese Untersuchungen keinen Aufschluss über Mineralwachstum in granitischen Laven geben können, da Zirkone die leichten Seltenen Erden gegenüber dem Muttergestein anzureichern scheinen (auch Coogan & Hinton 2006).

Im Hinblick auf Altersverteilung, Morphologie, Zonierungen, Spurenelementkonzentrationen und die Art der Einschlüsse finden auch Crowley et al. (2005) signifikante Unterschiede in den Zirkonen der beiden Metasedimente von Jack Hills und Mt. Narryer. Aufgrund der Ähnlichkeiten von Zirkonen aus typischen archaischen granitischen Gesteinen und den Zirkonen des Mt. Narryer Sedimentgürtels, schließen diese Autoren auf eine granitische Quelle für diese Zirkone.

Eine der ersten Hf-Isotopenuntersuchungen an Zirkonen des Jack Hills Metasedimentes führten Amelin et al. (1999) durch. Die initialen  $\epsilon\text{Hf}$ -Werte gekoppelt mit den Kristallisationsaltern (U-Pb) lassen mehrere Schlüsse über die frühe Kruste zu: Viele der

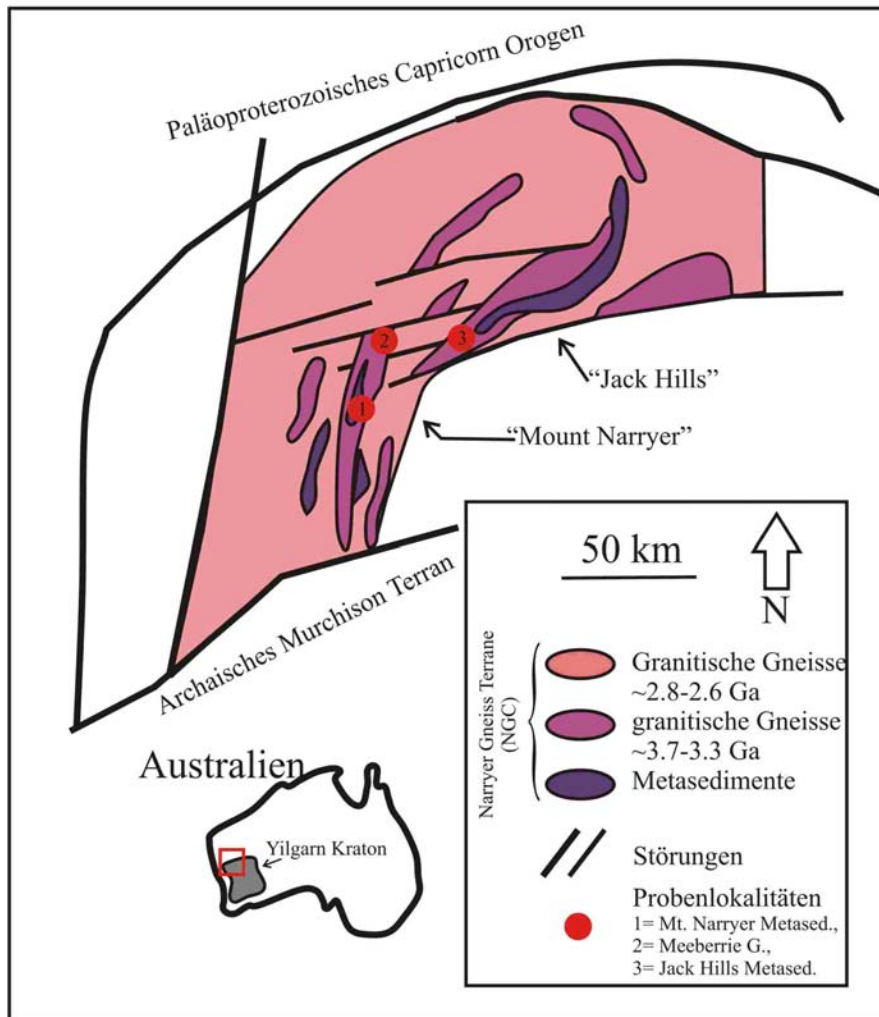
Zirkone zeigen negative initiale  $\varepsilon_{\text{Hf}}$ , welche auf eine längere Krustenverweildauer schließen lassen, das heißt Krustenbildung oder Differentiation aus einem verarmten Mantelreservoir erfolgte zu einem früheren Zeitpunkt als das U-Pb-Kristallisationsalter.

Zunehmend negative  $\varepsilon_{\text{Hf}}$  zeigen hierbei eine Korrelation mit abnehmendem Alter der Zirkone, woraus Amelin et al. (1999) schlossen, dass sich der krustale Mutterkraton der Zirkone mit einem  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von ca. 0.022 entwickelte. Im Zusammenhang mit den komplexen Strukturen der Zirkone, postulierten Amelin et al. (1999) einen Krustenblock mit einem Alter  $> 4.14 - 4.02$  Ga, der verschiedene Zyklen der Wiederaufschmelzung bei 4.0-3.97, 3.8-3.7 und 3.38 Ga erlebte. Wenn die Daten von Amelin et al. mit  $\lambda^{176}\text{Lu} = 1.867 \times 10^{-11} \text{yr}^{-1}$  (Scherer et al. 2001, Söderlund et al. 2004) berechnet werden, so verschieben sich die Alter dieser Zyklen systematisch um ca. 100-200 Ma zu älteren Altern hin. So kann ein maximales Krustenextraktionsalter der ältesten Zirkone aufgrund dieser Daten ebenfalls neu berechnet werden. Hierbei ist nun zu beachten, dass mit einem angenommenen  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von 0.022, welches mafischer Kruste entspricht, Mantelextraktionsalter berechnet werden, die älter als das Alter der Erde sind. Mit einem angenommenen  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.01$ , das einer felsischen Kruste entspricht, ergibt sich ein Alter von  $\sim 4.4$  Ga für die ältesten Zirkone. Diese Reinterpretation der Daten mittels der verbesserten Zerfallskonstante von Lu ist von Harrison et al. (2005) bestätigt worden. Diese Autoren haben mehrere  $> 4$  Ga alte Zirkone untersucht. In Verbindung mit negativen  $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$  und einer felsischen Kruste kann ein Krustenwachstum bei  $\sim 4.5$  Ga angenommen werden.

## 4.2. Probenbeschreibung

Die hier untersuchten Proben des Metasediments Mt. Narryer sowie des Meeberrie Gneisses wurden im Rahmen einer Geländekampagne der University of Perth im Jahr 1999 genommen und mir dann von F. Tomaschek zur Verfügung gestellt. Bei der Probe des Metasedimentes (MN02) handelt es sich um ein Konglomerat aus der so genannten Bo-Formation. Die Probe des Meeberrie Gneisses (MN14) wurde an der Originallokalität genommen (siehe Abbildung 4.1.).

Die Zirkone aus dem Metasediment Jack Hills (JH) wurden von Dave Nelson der University of Perth zur Verfügung gestellt. Sie stammen aus der Probenlokalität Erandoroo Hills.



**Abbildung 4.1.:** Übersichtskarte des Narryer Gneiss Terrans mit den Probenlokalitäten, stark vereinfacht nach Myers & Hocking (1998).

### 4.3. Analytische Methoden

Die untersuchten Proben (MN02, MN14 und JH) wurden wie in Kapitel 2.3 beschrieben aufbereitet.

Die nasschemische Trennung der Elemente von der Zirkonmatrix erfolgte nach Nebel-Jacobsen et al. (2005) wie in Kapitel 2 beschrieben. Für alle Proben wurden ein  $^{176}\text{Lu}/^{180}\text{Hf}$ - („Lu-Hf-3“) sowie ein  $^{205}\text{Pb}/^{233}\text{U}$ - („Mainz1“) oder  $^{205}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Spike („Potsdam1“) des ZLG

Münster verwendet. Alle Hf-Werte sind relativ zu einem  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  von 0.282160 für den AMES-Standard angegeben. Der Hf-Bindwert liegt durchschnittlich bei 10, der Lu-Bindwert bei 5 pg. Die externe Reproduzierbarkeit beträgt 1  $\varepsilon$ -Einheit. Die Massenfraktionierung für U und Pb wurden mit  $0.10 \pm 0.05$  % pro amu für Pb und  $0.04 \pm 0.02$  % pro amu für U ermittelt. Der Pb-Bindwert beträgt 10 pg.

Die im Rahmen dieser Arbeit erfassten Messdaten wurden, wie in Kapitel 2 beschrieben, für Massenfraktionierung, Interferenzen und Spikezugaben korrigiert. Für die U-Pb-Auswertung wurde dafür das Programm „PBDAT“ (Ludwig 1993) verwendet. Für die Berechnung der initialen Hf-Isotopen wurde ein typischer krustaler Wert für  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von 0.0093 (Vervoort & Patchett 1996) angenommen. Als  $^{176}\lambda\text{Lu}$  wurde der Wert von Scherer et al. (2001) verwendet.

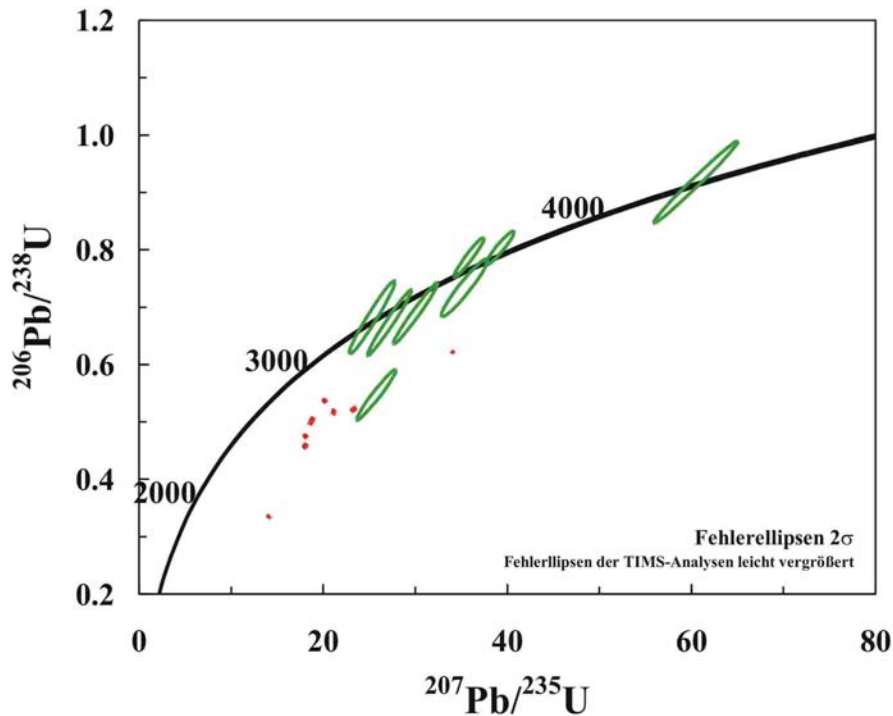
Die LA-ICPMS-Messungen der Zirkone des Metasediments des Mt. Narryer Terrans wurden am Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt/Main durchgeführt. Um nach diesen Datierungen noch genug Material für die nasschemische Analyse zurückzubehalten wurde eine geringe Spotgröße von 20  $\mu\text{m}$  mit einer Analysezeit von 60s gewählt. Die Werte wurden später korrigiert für die  $^{204}\text{Hg}$ -Interferenz. Alle Parameter der Messungen entsprechen denen nach Gerdes & Zeh (2006).

## 4.4. Ergebnisse

### 4.4.1. U-Pb

#### *Sediment, Mt. Narryer, MN02*

Die Zirkone dieser Probe wurden mithilfe von LA-ICPMS vordatiert. Die mit der Laser(LA)-ICPMS ermittelten  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter liegen zwischen 1.8 bis 4.1 Ga, wobei die meisten Datenpunkte konkordant sind (Tabelle 4.1.). Die Alter, die für die Auswahl der Zirkone zur weiteren Analyse verwendet wurden, liegen zwischen 2.8 und 4.2 Ga. Die ältesten 8 Zirkone wurden nasschemisch untersucht.



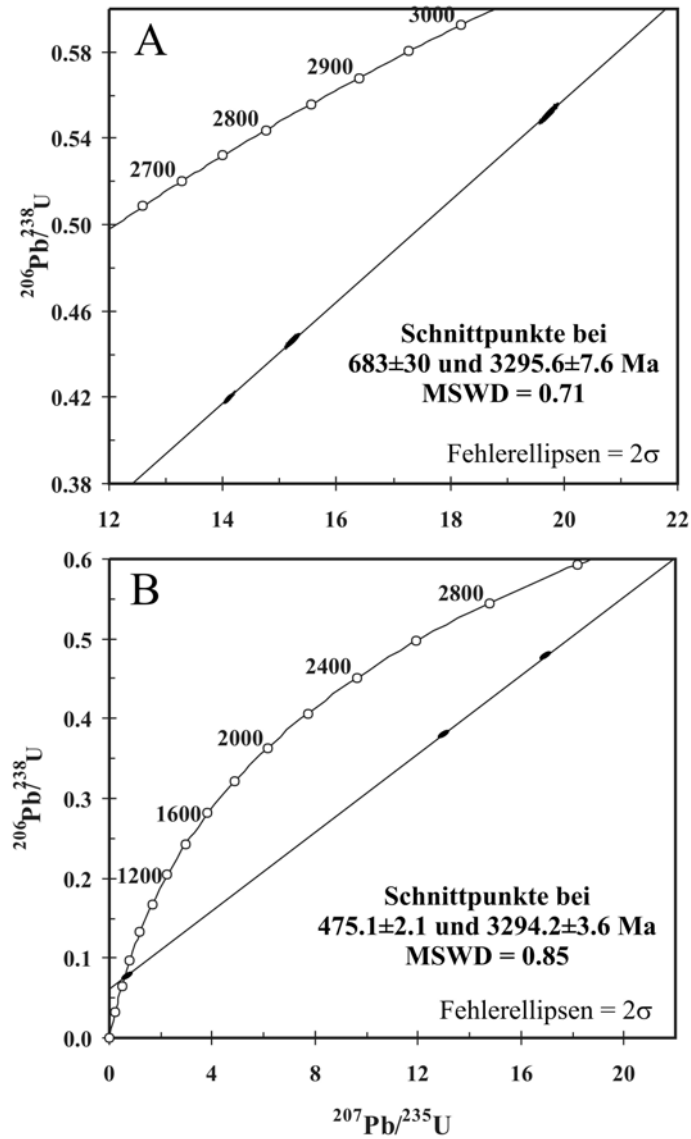
**Abbildung 4.2 .:** Gegenüberstellung der U-Pb-Datierungen von Laser (grün)- und TIMS-Analysen (rot) der Zirkone des Metasediments Mt. Narryer.

Diese Zirkone zeigen TIMS- $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von 1.9 bis 2.8 Ga auf und sind deutlich diskordant. Legt man durch alle Daten eine Diskordia ergibt sich ein unterer Einstichpunkt von  $376 \pm 1900$  Ma und ein oberer von  $3475 \pm 350$  Ma. Der MSWD liegt bei 6460, so dass diese Diskordia keinen geologischen Aussagewert besitzt. Die  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter von 3.3-3.6 Ga zeigen einen eindeutig archaischen Ursprung des Sedimentprotoliths an. Zieht man zu diesen Betrachtungen auch die mit Laser gemessenen U-Pb-Alter der Zirkone hinzu, lässt sich noch weit mehr über die Geschichte der Zirkone aussagen. Während der Lasermessung werden nur einzelne Punkte der Zirkone analysiert. Somit lassen sich die Kernalter der Zirkone bestimmen. Die U-Pb-Alter aus der Lasermessung sind konkordant und ergeben somit höhere Alter als die  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Alter aus der TIMS-Analyse auf (Abbildung 4.2.). Diese höheren Alter kann man auch aus den TIMS Daten interpolieren, wenn ein Bleiverlust der Proben bei etwa 500-1500 Ma angenommen wird, wie dies auch schon in anderen Arbeiten postuliert wurde (z.B. Kinny et al. 1990; Dunn et al. 2005). Für die weitere Interpretation der Daten werden aus diesem Grund die Laserdaten verwendet werden, da sie wahrscheinlich die wahren Bildungsalter der Zirkone widerspiegeln

*Meeberrie Gneis, Mt. Narryer, MN14*

Fünf der sechs analysierten Zirkone dieser Einheit zeigen ein ähnliches  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter bei 3.2 Ga, und sind somit eindeutig jünger als die Zirkone der untersuchten Mt. Narryer Sedimente (Tabelle 4.1.). Ein Zirkon mit einem  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter von 0.48 Ga weist ein deutliches jüngeres Alter auf und hat offensichtlich kompletten Pb-Verlust erlitten weil er fast konkordant ist. Ein kombiniertes Konkordiadiagramm mit allen sechs Zirkonen gibt einen oberen Schnittpunkt mit der Konkordia bei  $3279 \pm 130$  Ma und einen unteren Schnittpunkt von  $546 \pm 540$  Ma und einen MSWD = 190. Die gemeinsame Betrachtung aller Zirkone läßt so nur eine ungefähre Eingrenzung eines möglichen metamorphen Ereignisses zu. Ebenso läßt der untere Einstichpunkt aufgrund des großen Fehlers nicht zwischen rezemtem Bleiverlust und einem späteren thermischen oder fluidbezogenen Bleiverlustes oder gar kompletten Überprägung des Systems unterscheiden. Dies wird jedoch durch den 0.48 Ga alten, beinahe konkordanten Zirkon nahe gelegt. Betrachtet man jedoch die Zirkone unterteilt in zwei Gruppen zu jeweils drei Zirkonen, so ergeben sich für jede Gruppe zwei sehr gut definierte Diskordias mit einem MSWD von 0.85 und 0.71 mit oberen Schnittpunkten bei jeweils bei  $3295.6 \pm 7.6$  Ma und  $3294.2 \pm 3.6$  Ma (Abbildung 4.3.).





**Abbildung 4.3.:** Konkordiadiagramme für die Zirkone des Meeberrie Gneises.

Ein gewichteter Mittelwert aus beiden Suiten ergibt so ein sehr präzises Alter des Gneises von  $3294.5 \pm 3.2$  Ma. Die beiden Suiten ergeben einen unteren Schnittpunkt mit der Konkordia bei  $475.1 \pm 2.1$  Ma und  $683 \pm 30$  Ma.

Probe	Isotopenverhältnisse				Alter				
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		
	ppm U	ppm Pb				[Ma]	[Ma]		
<b>Meiberrite Gneis</b>									
I-10	64.4	55.0	113.6	0.2596±6	19.739±14	0.55150±395	3244.2	3078.6	2831.4
II-15B	9.8	5.42	177.2	0.2569±8	16.958±158	0.47874±411	3227.8	2932.5	2521.8
II-11B	214.0	24.1	122.3	0.05669±52	0.59813±679	0.076525±348	479.42	476.02	475.46
I-06B	157.6	72.1	176.9	0.2475±6	12.970±116	0.38004±316	3168.9	2677.4	2076.9
II-02B	94.9	61.4	152.5	0.2474±5	15.217±98	0.44604±280	3168.4	2828.9	2377.6
II-15D	45.4	26.0	200.2	0.2440±4	14.134±72	0.42018±207	3146.0	2758.7	2261.3
<b>Metased. Mt. Nairyer</b>									
<b>TIMS</b>									
I-03	1601	110	535.6	0.3241±2	23.339±129	0.52227±287	3589.4	3241.18	2708.8
I-09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I-22	3846	2164	815.5	0.2770±2	18.070±43	0.47318±109	3345.9	2993.47	2497.5
I-01	541.1	378	330.2	0.2716±2	19.988±50	0.53376±128	3315.3	3090.79	2757.3
I-06	1174	790	386.4	0.2963±2	21.048±98	0.51530±237	3450.7	3140.82	2679.2
I-11	1274	936	247.8	0.2683±2	18.473±190	0.49941±514	3296.0	3014.71	2611.3
I-12	2083	1013	311.2	0.3071±2	14.085±37	0.33263±85	3506.5	2755.47	1851.1
I-08	1390	797	546.7	0.2864±2	18.023±84	0.45050±210	3397.9	2990.97	2424.1
<b>L.A.-ICPMS</b>									
I-03	64	69	13687	0.3540±43	39.22±186	0.8034±241	3724	3751	3801
I-09	104	133	14557	0.4778±48	60.48±375	0.918±588	4174	4182	4199
I-22	338	261	17024	0.2932±41	27.2±196	0.673±471	3435	3391	3318
I-01	186	177	4833	0.3304±40	35.85±176	0.7870±283	3619	3662	3743
I-06	130	92	2240	0.3417±55	25.79±175	0.5475±361	3670	3339	2815
I-11	212	274	632	0.2691±54	25.31±202	0.6821±518	3301	3320	3353
I-12	173	158	5361	0.3162±40	30.0±198	0.6892±441	3551	3488	3380
I-08	119	117	17281	0.3493±63	35.36±205	0.7341±411	3704	3649	3549
<b>Metased. Jack Hills</b>									
22.1	310.3	915	29.83	0.3650±8	35.928±197	0.71397±341	3770.7	3664.5	3473.4
08.1	49.17	175	28.43	0.4085±13	45.904±955	0.81502±1728	3940.6	3907.3	3842.7

Tabelle 4.1.: U-Pb-Daten aller untersuchten Zirkone dieser Studie. Die angegebenen Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten signifikanten Stellen

*Jack Hills Metakonglomerat, JH*

Zwei Zirkone des Jack Hills Metakonglomerats wurden von Dave Nelson, ANU, Australien, zur Verfügung gestellt. Erste Untersuchungen (SHRIMP Datierungen) an diesen Zirkonen ergaben Alter von 4126 und 4080 Ma. Da Zirkone solch hohen Alters nur zu geringen Prozentsätzen in den metasedimentären Einheiten vorhanden sind (siehe „Bisherige Arbeiten“), sind diese Zirkone besonders interessant in Bezug auf die Untersuchung der Entwicklung der frühen Kruste. Die ID-TIMS-Untersuchungen ergaben  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter von 3771 und 3941 Ma (Tabelle 4.1.) und  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von 3473 und 3843 Ma.

**4.4.2. Lu-Hf***Sediment, Mt. Narryer, MN02*

Die heutigen  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Werte der Zirkone liegen zwischen 0.280269 und 0.280567. Für die Berechnung der initialen Werte wurden jeweils die LA-ICPMS-Alter verwendet. Das initiale  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$  der analysierten 8 Zirkone liegt zwischen 0.280185 und 0.280494 (Tabelle 4.2.). Die entsprechenden  $\varepsilon\text{Hf}_{\text{initial}}$ -Werte liegen zwischen 3.6 bis -2.9. Diese Werte ergeben Lu-Hf-Modellalter von 3785 bis 4103 Ma. Da es sich bei diesen Zirkonen um unterschiedlich alte detritische Körner handelt, deuten die sehr eng beieinander liegenden Lu-Hf-Modellalter auf eine sehr homogene Quelle für die Zirkone hin.

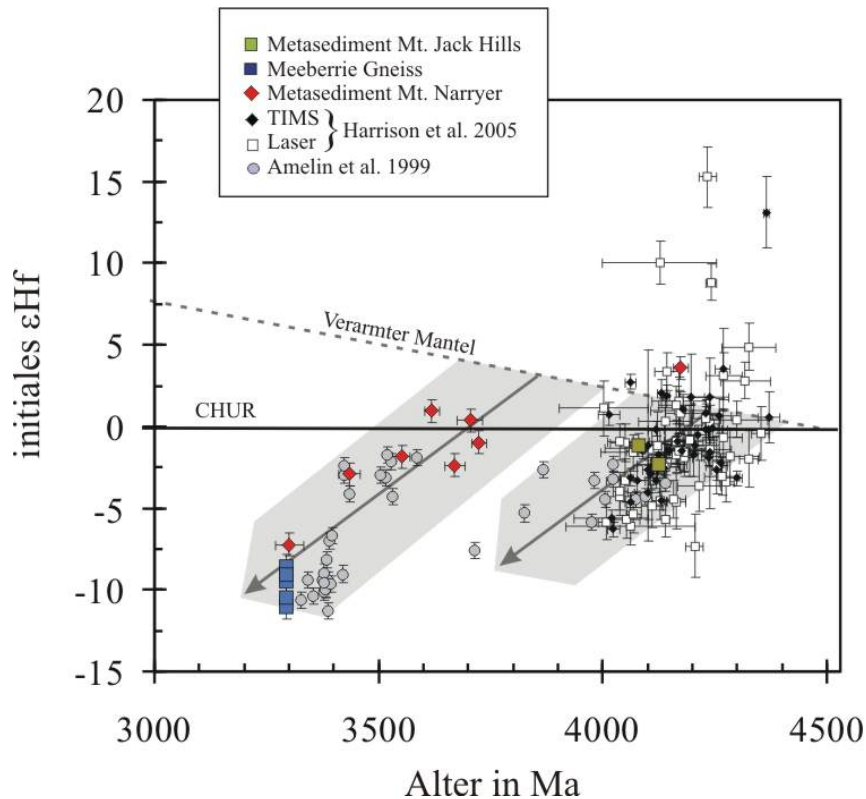
*Meeberrie Gneiss, Mt. Narryer, MN14*

Die heutigen  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Werte der analysierten Zirkone liegen zwischen 0.280496 bis 0.280530. Zur Berechnung der initialen Werte wurde das jeweilige obere Diskordiaalter verwendet ( $3294.5 \pm 3.2$  Ma). Das initiale  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  liegt zwischen 0.280434 und 0.280511 (Tabelle 4.2.). Dies entspricht initialen  $\varepsilon\text{Hf}$  zwischen -5.6 bis -8.3. Die Modellalter liegen zwischen 3900 und 4000 Ma.

*Sediment, Jack Hills, JH*

Die heutigen  $^{176}\text{Hf}$ - $^{177}\text{Hf}$ -Werte der Zirkone liegen bei 0.280215 und 0.280055. Zur Berechnung der initialen Isotopenwerten wurden die durch SHRIMP ermittelten Alter verwendet. Die beiden Zirkone des Metakonglomerats haben eine relativ unradiogene initiale Hf-Isotopie verglichen mit dem chondritischen Reservoir, was einem  $\varepsilon\text{Hf}(t)$  von -1.1 und -2.3

entspricht (Tabelle 4.2.). Mit initialen  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Werten von 0.280115 und 0.280052 zeigen sie außerdem die niedrigsten Verhältnisse der hier gemessenen Proben.



**Abbildung 4.4.:** Das initiale  $\epsilon\text{Hf}$  gegen das Kristallisationsalter der Zirkone im Vergleich mit Daten anderer Autoren. Die Berechnung erfolgt wie im Text beschrieben.

Trägt man alle  $\epsilon\text{Hf}_{\text{initial}}$ -Werte gegen das U-Pb Alter auf (Abbildung 4.4.), so ergibt sich folgendes Bild: Die Zirkone des Meeberrie Gneisses weisen nicht nur die geringsten Alter auf, sondern zeigen auch systematisch niedrigeren initiale  $\epsilon\text{Hf}$ -Werte als die Zirkone der übrigen Proben. Die Zirkone des Mt. Narryer Metasediments liegen mit ihren Hf-Werten auf einem Entwicklungstrend der von der CHUR/verarmter Mantel zu den Datenpunkten des Meeberrie Gneiss weist. Dieser Entwicklungstrend lässt sich durch ein angereichertes Reservoir beschreiben, dass ein  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von  $\sim 0.01$  hat, was typischer kontinentaler Kruste ähnlich ist (0.0093, Vervoort & Patchett 1996). Einen ähnlichen Trend deuten auch die Zirkone des Jack Hills Metasediments und ein Zirkon des Mt. Narryer Sedimentes an, also insgesamt alle Zirkone, die älter als  $\sim 4$  Ga sind. Zieht man bereits publizierte Daten anderer Autoren hinzu (z.B. Amelin et al. 1999, 2000; Harrison et al. 2005) so werden diese Trends noch verstärkt sichtbar. Außerdem wird dann auch deutlich, dass beide Trends gleichermaßen durch Zirkone aller in diesen Studien untersuchten Einheiten des Narryer Gneiss Komplexes definiert werden.

Probe	Gewicht [mg]	Lu [ppm]	Hf [ppm]	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$	Hf-Modellalter [Ma]	$\varepsilon \text{Hf}_{\text{initial}}$
<b>Meeberrie Gneis</b>								
I-10	0.007	10.9	214	0.000724	0.280481±82	0.280435	4000	-8.3
II-15B	0.02	1.09	320	0.000482	0.280469±04	0.280434	3993	-8.2
II-11B	0.02	13.6	1443	0.00133	0.280530±24	0.280446	3980	-7.9
I-06B	0.002	-	-	0.00000136	0.280511±03	0.280511	3860	-5.6
II-02B	0.008	8.98	1896	0.000672	0.280513±98	0.280470	3935	-7.1
II-15D	0.028	5.32	814	0.000928	0.280515±62	0.280456	3962	-7.6
<b>Metased. Mt. Narryer</b>								
I-03	0.002	246.8	25654	0.00137	0.280455±35	0.280357	3972	-1.0
I-09	0.002	294.7	39988	0.00105	0.280269±32	0.280185	4103	3.6
I-22	0.002	214.2	26563	0.00114	0.280570±61	0.280494	3835	-2.9
I-01	0.013	44.4	6152	0.00102	0.280552±98	0.280481	3785	0.9
I-06	0.002	126.2	12903	0.00139	0.280451±09	0.280353	4002	-2.4
I-11	0.003	139.1	11719	0.00168	0.280567±08	0.280460	4691	-71.1
I-12	0.001	168.4	24232	0.000986	0.280515±53	0.280447	3875	-1.8
I-08	0.003	186.3	20368	0.00130	0.280501±55	0.280408	3886	0.4
<b>Metased. Jack Hills</b>								
22.1	0.002	89.3	10406	0.00277	0.280215±45	0.280115	4425	-1.1
08.1	0.001	19.0	79680	0.0142	0.280055±59	0.280052	4595	-2.3

**Tabelle 4.2.:** Lu-Hf-Daten aller untersuchten Zirkone dieser Studie. Die Fehler ( $2\sigma$ ) beziehen sich auf die letzten signifikanten Stellen. Für die Berechnung des  $\varepsilon \text{Hf}_{\text{initial}}$  wurden die U-Pb-Alter verwendet wie im Text beschrieben.

## 4.5. Diskussion

### 4.5.1. *Bildungsalter des Gneises*

Alle mit TIMS gemessenen U-Pb-Alter der hier analysierten Zirkone sind diskordant. Hierbei lassen sich beim Meeberrie Gneiss zwei Diskordiatrends aufstellen (Abbildung 4.3.), die mit  $3295.6 \pm 7.6$  Ma und  $3294.2 \pm 3.6$  Ma einen identischen oberen Schnittpunkt aufweisen, der als Bildungsalter des Gneises interpretiert werden kann. Die beiden unteren Einstichpunkte bei  $475.1 \pm 2.1$  Ma und  $683 \pm 30$  Ma können als spätere thermische Überprägungen gesehen werden. Die in der Literatur beschriebenen Überprägungen bei 2680 und 2620 Ma (Crowley et al. 2005) können hier nicht nachgewiesen werden. Die unteren Einstichpunkte entsprechen aber panafrikanischen Altern, die für die Region nicht unüblich sind (z.B. Wilde 1999). Ältere Alter von 3680-3600 Ma (U-Pb Alter in ererbten Zirkonkomponenten) bzw.  $3630 \pm 40$  (Nd-Modellalter) sowie Alter von 3730 bis 3300 Ma, die von anderen Lokalitäten dieses Gneises beschrieben wurden, konnten in dieser Studie ebenfalls nicht identifiziert werden, erhalten jedoch in der Betrachtung der ursprünglichen krustalen Quelle dieser Einheit eine große Signifikanz (siehe unten). Das kombinierte  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter des Gneises bei  $3294.5 \pm 3.2$  Ma kann als ein thermisches Ereignis angesehen werden, das große Bereiche des Gneiskomplexes erfasst hat. Dieses Alter überlappt mit bereits beschriebenen Altern der jüngsten (migmatischen) Komponenten des Gneises (Kinny & Nutman 1996). Hierbei ist es ziemlich wahrscheinlich, daß diese ca. 3.3 Ga Alter auch den Zeitpunkt der metamorphen oder magmatischen Bildung der Zirkone und auch des Gneises anzeigt.

### 4.5.2. *Quelleneingrenzung der Metasedimente des Mt. Narryer Gneiss Terrans*

Bei der Provenanzanalyse von Sedimenten mittels einer Kombination von Hf-Isotopen und U-Pb-Alterbestimmungen von Zirkonen können die möglichen Liefergebiete mittels ihrer individuellen Krustenwachstumsgeschichte identifiziert werden. Im Vergleich zu herkömmlichen Methoden, bei denen beispielsweise lediglich die Altersspektren der Zirkone mittels U-Pb-Altern verglichen werden birgt die hier angewendete Methode einige Vorteile: (i) Zirkone einer Alterspopulationen können aus verschiedenen Krustendomänen kommen, die aufgrund unterschiedlicher initialer Hf-Isotopenverhältnisse identifiziert werden können;

(ii) bei anhaltender magmatischer oder metamorpher Aktivität können mehrere Zirkonpopulationen innerhalb eines Terrans gebildet werden, die nichts über Krustenwachstumsprozesse aussagen. Entsprechend diverse Alterspopulationen innerhalb eines Quellgebietes werden somit fälschlicherweise als zwei oder mehrere Quellgebiete identifiziert. Durch die Kombination von Bildungsaltern von Zirkonen und ihrer initialen Hf-Isotopenverhältnissen, die Rückschlüsse auf die Krustengeneese der Quellregionen zuläßt, kann dieser Nachteil minimiert werden.

Ein Vergleich der Proben des Mt. Narryer Quarzites mit publizierten Daten des Jack Hills Metakonglomerates zeigt diesen Vorteil eindeutig auf. Bisher wurden für beide Lokalitäten unterschiedliche U-Pb-Alterspopulationen aufgezeigt, die generell auf unterschiedliche Liefergebiete für beide Terrane schließen lassen (siehe oben). Im Gegensatz dazu zeigt jedoch die Altersverteilung von Zirkonen beider Terrane, gekoppelt mit den initialen Hf-Isotopen, dass die Liefergebiete für Jack Hills (Amelin et al. 1999) und den Mt. Narryer Metasedimenten (diese Arbeit) identisch sind, da alle auf einem Entwicklungstrend liegen (Abbildung 4.4). Die variablen Alterpopulationen innerhalb spiegeln hierbei vermutlich Zeiten erhöhter magmatischer Aktivität innerhalb dieser einzelnen Krustendomänen wieder, was zu Diversitäten in den SEE-Mustern der einzelnen Zirkone führen kann, abhängig von den jeweiligen Bildungsbedingungen des Zirkons. Die Häufigkeit von Zirkonen aus den einzelnen Krustendomänen spiegelt hierbei lediglich den Anteil einer Quellregion an dem Sediment wider. Dies ist wiederum eine Funktion aus jeweiligen Transportmechanismen, Größe und Proximität eines Liefergebietes zu sehen. Der Unterschied zwischen der Mt. Narryer und Jack Hills Fazies ist somit lediglich in der lokalen Ablagerungsfazies innerhalb eines Terrans zu sehen, die sich beispielsweise darin widerspiegelt, daß Metasedimente des Mt. Narryer Quarzites offensichtlich eine höher Reife besitzen, verglichen mit dem Metakonglomerat der Jack Hills. Interessant ist außerdem, dass auch die Zirkone des Meeberrie Gneises auf diesem Entwicklungstrend liegen. Hieraus lässt sich schließen, dass alle drei Gesteinseinheiten einen gemeinsamen Protolithen haben.

Während der frühen Krustenbildung gab es wahrscheinlich Hochphasen des Magmatismus während derer sich einzelne Krustenprovinzen bildeten. Die Verteilung der Hf-Daten der Zirkone lässt dafür die zeitliche Eingrenzung von Hochphasen zwischen 4.4-4.1 und 4.0-3.7 Ga zu (Abbildung 4.4.). Die Bildung der Zirkone innerhalb dieser Krustenblöcke scheint nicht episodisch durch thermale Ereignisse vorgegangen zu sein, sondern es scheint sich um einen stetigen Prozess zu handeln, ähnlich wie dies in einem Modell von McCulloch & Bennett (1993) beschrieben wird.

Für die Proben zeichnen sich Krustendomänen ab, die alle durch relativ geringe  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  von etwa 0.01 gekennzeichnet sind, welches auf einen eher felsischen Charakter der Quelle schließen lässt.

#### **4.6. Zusammenfassung**

Die Sedimente des Narryer Gneiss Terranes zeigen eine erhöhte Häufigkeit archaischer Zirkone. Dies macht diese Gesteine zu einem wichtigen Werkzeug der Untersuchung der frühen Krustengenese. Die in dieser Arbeit untersuchten Zirkone zweier Metasedimente und eines Gneises lassen mehrere Aussagen über die Genese früher Krustenprovinzen zu.

Basierend auf den Hf-Isotopen der Zirkone des Mt. Narryer Quarzites im Vergleich mit denen aus dem Jack Hills Metakonglomerat läßt sich eindeutig zeigen, daß beide Lokalitäten gleiche Liefergebiete aufweisen, und somit Teil eines größeren Sedimentationsraums repräsentieren. Insgesamt deutet dies darauf hin, daß sich die frühe Erde im ersten Ga durch felsische Krustendomänen mit anhaltender magmatischer Aktivität und Krustenrecycling auszeichnet. Ab etwa 3.8 Ga scheint sich eine isolierte Krustendomäne entwickelt zu haben.

Des Weiteren deuten die Hf-Daten darauf hin, dass der Meeberrie Gneiss bei etwa 3.295 Ga aus den Sedimenten des Mt. Narryer Terrans gebildet wurde. Spätere thermische Überprägungen bei etwa 500 und 700 Ma können außerdem aus den Diskordias abgelesen werden.



## KAPITEL 5. :

### ZUSAMMENFASSUNG

Zirkone spielen in geochemischen Untersuchungen eine besondere Rolle. Zum einen sind sie aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung für eine präzise Altersdatierung mittels der U-Pb-Methode und der Feststellung ihrer initialen Hf-Isotopie sehr geeignet. Zum anderen sind sie thermischen Prozessen gegenüber recht resistent, wodurch sie oft die einzigen Zeugen vergangener Krustenprovinzen sind. All diese genannten Eigenschaften machen Zirkone zu einem wertvollen Werkzeug in Provenanzstudien und Untersuchungen über die frühe Krustenentwicklung der Erde.

Eine Voraussetzung um möglichst präzise Daten zu bekommen ist eine kombinierte Abtrennchemie für U, Pb, Lu und Hf um diese Elemente möglichst rein aus Zirkonen zu gewinnen. An ein solches Abtrennschema sind verschiedene Voraussetzungen geknüpft. Eine davon ist ein möglichst niedriger Pb-Blindwert ( $< 20$  pg). Eine weitere Voraussetzung ist die gute Trennung der einzelnen Elemente untereinander. In der vorliegenden Arbeit wurde eine bereits bestehende Abtrennchemie an die genannten Bedingungen angepasst und zudem der Standardzirkon 91500 gemessen. Diese Messungen zeigen mit einem  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ -Alter von  $1066.5 \pm 6.4$  Ma und einem  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter von  $1061.3 \pm 4.3$  Ma eine gute Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Werten. Im Hinblick auf die U- und Pb-Konzentrationen deutet sich ein heterogener Charakter dieses Zirkons an. Auch die Hf-Isotopie stimmt im Fehler mit den Werten anderer Autoren überein. Auch hier deutet die große Variation im gemessenen Lu/Hf auf eine heterogene Verteilung von Lu und Hf hin.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die oben beschriebene Technik auf eine Provenanzstudie angewendet. Paläozoische Sedimente des SE-Rands Gondwanas zeigen meist typische Altershistogramme für Zirkone, mit Alterspeaks bei 500-600 Ma und 1000-1200 Ma. Besonders die „grenvillischen“ Zirkone sind besonders interessant, da mögliche Liefergebiete nicht in geographischer Nähe der damaligen Ablagerungsräume zu finden sind. Eine Untersuchung kombinierter U-Pb-Alter und initialer Hf-Isotopien an detritischen Zirkonen verschiedener Sedimente des heutigen Neuseelands erbrachte wichtige Aufschlüsse über diese Liefergebiete. Die Zirkone, die aus insgesamt fünf unterschiedlichen Sedimentproben zweier

Terane stammen, zeigen ebenfalls die typischen Verteilungsmuster in ihren U-Pb-Altern, wie sie bei Sedimenten des SE-Rand Gondwanas zu erwarten sind. Ein Abgleich der Hf-Modellalter mit Nd-Modellaltern möglicher Liefergebiete zeigt, dass Dronning Maud Land, die Miller Range und die Ellsworth Mountains in der Antarktis, sowie der Lachlan und Adelaidean Foldbelt sowie Yilgarn, Gawler und Pilbara Kraton in Australien als Liefergebiete in Frage kommen. Als Transportwege sind große Flusssysteme und trenchparalleler Transport vorstellbar.

In einer zweiten Fallstudie wurden Zirkone analysiert, um Einblicke und krustengenetische Prozesse zu erlangen. Die Entwicklung der frühen Erdkruste ist bis heute nicht in allen Einzelheiten geklärt. So ist die genaue chemische Zusammensetzung („mafisch“ oder „felsisch“) nicht genau bekannt. Auch ob das die frühe Kruste periodisch oder fortlaufend gebildet wurde, ist nicht vollständig verstanden. Im Hinblick auf solche Fragestellungen wurden Zirkone des Narryer Gneiss Terrans des Yilgarn Kratons in Australien untersucht. Die Zirkone des Mt. Narryer Quarzites und des Jack Hills Metakonglomerates zeigen die gleichen Quellen an, wodurch ein größerer Sedimentationsraum repräsentiert sein kann. Des Weiteren zeigt die Verteilung des  $\epsilon_{\text{Hf}}^{\text{initial}}$  aller Zirkone, dass die frühe Kruste wahrscheinlich in isolierten, felsischen Krustendomänen gebildet wurde. Diese waren aber desweiteren durch langandauernde Aktivität (Krustenrecycling) gekennzeichnet.

REFERENZEN

- Adams, C.J.D.**, 1975: Discovery of Precambrian Rocks in New-Zealand - Age Relations of Greenland Group and Constant Gneiss, West Coast, South Island; *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 1, 98-104
- Albarède, F., Télouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agraniér, A. und Nelson, B.K.**, 2004: Precise and accurate measurements using multiple-collector ICPMS; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2725-2744
- Amelin, J.V. und Zaitsev, A.N.**, 2002: Precise geochronology of phosphorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretation; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2399-2419
- Amelin, Y., Lee, D.C., Halliday, A.N. und Pidgeon, R.**, 1999: Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircon; *Nature*, 399, 252-255
- Amelin, Y., Lee, D.C. und Halliday, A.N.**, 2000: Early-middle Archaean crustal evolution deduced from Lu-Hf and U-Pb isotopic studies of single zircon grains; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 24, 4205-4225
- Amelin, Y.V.**, 1998: Geochronology of the Jack hills detrital zircons by precise U-Pb isotope dilution analysis of crystal fragments; *Chemical Geology*, 146, 1-2, 25-38
- Andersen, T. und Griffin, W.L.**, 2004: Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of zircons from the Storgangen intrusion, Rogaland Intrusive Complex, SW Norway: implications for the composition and evolution of Precambrian lower crust in the Baltic Shield; *Lithos*, 73, 271-288
- Arndt, N. und Goldstein, S.**, 1987: Use and abuse of crust-formation ages; *Geology*, 15, 893-895
- Baadsgaard, H., Nutman, A.P., Bridgwater, D., Rosing, M., McGregor, V.R. und Allaart, J. H.**, 1984: The Zircon Geochronology of the Akilia Association and Isua Supracrustal Belt, West Greenland; *Earth and Planetary Science Letters*, 68, 2, 221-228
- Baker, J., Peate, D., Waight, T. und Meyzen, C.**, 2004: Pb isotopic analysis of standards and samples using a  $^{207}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}$  double spike and thallium to correct for mass bias with the double-focusing MC-ICP-MS; *Chemical Geology*, 211, 275-303
- Barfod, G.H., Otero, O. und Albarède, F.**, 2003: Phosphate Lu-Hf geochronology; *Chemical Geology*, 200, 241-253
- Barovich, K.M., Beard, B.L., Cappel, J.B., Johnson, C.M., Kurtis Kyser, T. und Morgan, B.E.**, 1995: A chemical method for hafnium separation from high-Ti whole rock and zircon samples; *Chemical Geology*, 121, 303-308
- Benedict, J.T., Schumb, W.C. und Coryell, C.D.**, 1954: Distribution of zirconium and hafnium between cation exchange resin and acid solutions. The column separation with nitric acid-citric acid mixture; *Journal of the American Chemical Society*, 76, 2036-2040
- Berry, R.F., Jenner, G.A., Meffre, S. und Tubrett, M.N.**, 2001: A North American provenance for Neoproterozoic to Cambrian sandstones in Tasmania?; *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 207-222
- Bishop, D.G.**, 1968: S2 Kahurangi, Geological Map of New Zealand 1:63 360, 1st, Department of Scientific and Industrial Research, Wellington

- Bizzarro, M., Baker, J.A., Haack, H., Ulfbeck, D. und Rosing, M.**, 2003: Early history of Earth's crust-mantle system inferred from hafnium isotopes in chondrites; *Nature*, 421, 6926, 931-933
- Blichert-Toft, J. und Albarède, F.**, 1997: The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system; *Earth and Planetary Science Letters*, 148, 243-258
- Blichert-Toft, J., Chauvel, C. und Albarède, F.**, 1997: Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127, 248-260
- Blichert-Toft, J.**, 2001: On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks; *Geostandards Newsletter*, 25, 1, 41-56
- Blichert-Toft, J., Boyet, M., Telouk, P. und Albarede, F.**, 2002: Sm-147-Nd-143 and Lu-176-Hf-176 in eucrites and the differentiation of the HED parent body; *Earth and Planetary Science Letters*, 204, 1-2, 167-181
- Blichert-Toft, J., Weiss, D., Märschalk, C., Agranier, A. und Albarède, F.**, 2003: Hawaiian hot spot dynamics as inferred from Hf and Pb isotopic evolution of Mauna Kea volcano; *Geochemistry Geophysics Geosystematics*, 4, 2002GC000340,
- Bodet, F. und Schärer, U.**, 2000: Evolution of the SE-Asian continent from U-Pb and Hf isotopes in single grains of zircon and baddeleyite from large rivers; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 12, 2067-2091
- Borg, S.G. und DePaolo, D.J.**, 1994: Laurentia, Australia and Antarctica as a Late Proterozoic supercontinent: constraints from isotopic mapping; *Geology*, 22, 307-310
- Bowring, S.A., King, J.E., Housh, T.B., Isachsen, C. E. und Po-dosek, F.A.**, 1989: Neodymium and lead isotope evidence for enriched early Archean crust in North America; *Nature*, 340, 222-225
- Bowring, S. A. und Williams, I. S.**, 1999: Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134, 3-16
- Burg, J.P., Wilson, C.J.L. und Mitchell, J.C.**, 1986: Dynamic Recrystallization and Fabric Development During the Simple Shear Deformation of Ice; *Journal of Structural Geology*, 8, 8, 857-870
- Burrett, C. F. und Berry, R. F.**, 2000: Proterozoic Australia-Western US (AUSWUS) fit between Laurentia and Australia; *Geology*, 28, 103-106
- Cameron, A.E., Smith, D.H. und Walker, R.L.**, 1967: Mass spectrometry of nanogram-size samples lead; *Anal. Chemistry*, 141, 525-526
- Chen, F., Siebel, W. und Satir, M.**, 2002: Zircon U-Pb and Pb-isotope fractionation during stepwise HF acid leaching and geochronological implications; *Chemical Geology*, 191, 155-164
- Chen, F., Gou, J.H., Jiang, L.L., Siebel, W., Cong, B. und Satir, M.**, 2003: Provenance of the Beihuaiyang lower-grade metamorphic zone of the Dabie ultrahigh-pressure collisional orogen, China: evidence from zircon ages; *Journal of Asian Earth Sciences*, 22, 343-352
- Coleman, A.C.**, 1981: Parts sheets S18, S19, S25 & S26 Wankapeka, 1st, Department of Scientific and Industrial Research, Wellington
- Compston, W. und Pidgeon, R.T.**, 1986: Jack Hills, Evidence of More Very Old Detrital Zircons in Western-Australia; *Nature*, 321, 6072, 766-769
- Condie, K. C., Lee, D. und Farmer, G. L.**, 2001: Tectonic setting and provenance of the Neoproterozoic Uinta Mountain and Big Cottonwood groups, northern Utah: constraints from geochemistry, Nd isotopes, and detrital modes; *Sedimentary Geology*, 141, 443-464
- Coogan, L.A. und Hinton, R.W.**, 2006: Do the trace element compositions of detrital zircons require Hadean continental crust?; *Geology*, 34, 8, 633-636
- Cooper, R.A. und Wright, A.J.**, 1970: Silurian Fossils from New Zealand; *Nature*, 228, 5267, 153-&

- Cooper, R.A. und Wright, A.J.**, 1972: Silurian Rocks and Fossils at Hailes Knob, Northwest Nelson, New Zealand; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 15, 3, 318-&
- Cooper, R.A.**, 1979: Lower Paleozoic Rocks of New Zealand; *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 9, 1, 29-84
- Cooper, R.A.**, 1989: Early Paleozoic terranes of New Zealand; *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 19, 73-112
- Cooper, R.A. und Tu Iloch, A.J.**, 1992: Early Paleozoic terranes in New Zealand and their relationship to the Lachlan Fold Belt; *Tectonophysics*, 214, 129-144
- Corfu, F. und Noble, S.R.**, 1992: Genesis of the southern Abitibi greenstone belt, Superior Province, Canada: evidence from zircon Hf isotope analyses using a single filament technique; *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 2081-2097
- Correia Neves, J.M., Lopes Nunes, J.E. und Sahama, T.G.**, 1974: High Hafnium Members of the Zircon-Hafnion Series from the Granite of Zambezia, Mozambique; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48, 73-80
- Crowley, J.L., Myers, J.S., Sylvester, P.J. und Cox, R.A.**, 2005: Detrital zircon from the Jack Hills and Mount Narryer, Western Australia: Evidence for diverse > 4.0 Ga source rocks; *Journal of Geology*, 113, 3, 239-263
- Curtis, M.L., Leat, P.T., Riley, T.R., Storey, B.C., Millar, I.L. und Randall, D.E.**, 1999: Middle Cambrian rift-related volcanism in the Ellsworth Mountains, Antarctica: tectonic implications for the palaeo-Pacific margin of Gondwana; *Tectonophysics*, 304, 4, 275-299
- Dalziel, I.W.D.**, 1991: Pacific margins of Laurentia and East Antarctica-Australia as a conjugate rift pair: evidence and implications for an Eocambrian supercontinent; *Geology*, 19, 222-225
- de Bièvre, P. und Taylor, P.D.P.**, 1993: Table of the isotopic composition of the elements; *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 123, 149-166
- Delaeter, J. R., Fletcher, I.R., Rosman, K.J. R., Williams, I.R., Gee, R. D. und Libby, W.G.**, 1981: Early Archean Gneisses from the Yilgarn Block, Western Australia; *Nature*, 292, 5821, 322-324
- DeLaeter, J.R., Fletcher, I.R., Bickle, M.J., Myers, J.S., Libby, W.G. und Williams, I.R.**, 1985: Rb-Sr, Sm-Nd and Pb-Pb Geochronology of Ancient Gneisses from Mt Narryer, Western Australia; *Australian Journal of Earth Sciences*, 32, 4, 349-358
- DePaolo, D.J. und Wasserburg, G.J.**, 1979: Sm-Nd age of the stillwater Complex and the mantle evolution curve for neodymium; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 7, 999-1008
- DePaolo, D.J., Manton, W.I., Grew, E.S. und Halpern, M.**, 1982: Sm-Nd, Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of granulite facies rocks from Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica; *Nature*, 298, 614-618
- DeWolf, C.P. und Mezger, K.**, 1994: Lead isotope analyses of leached feldspars: constraints on the early crustal history of the Grenville Orogen; *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 24, 5537-5550
- Dickin, A.P.**, 2000: Crustal formation in the Grenville Province: Nd-isotope evidence; *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37, 2, 165-181
- Dunn, S.J., Nemchin, A.A., Cawood, P.A. und Pidgeon, R.T.**, 2005: Provenance record of the Jack Hills metasedimentary belt: Source of the Earth's oldest zircons; *Precambrian Research*, 138, 3-4, 235-254
- Faris, J.P.**, 1960: Adsorption of the elements from hydrofluoric acid by anion exchange; *Analytical Chemistry*, 32, 4, 520-522
- Flöttmann, T., Haines, P., Jago, J., James, P., Belperio, A. und Gum, J.**, 1998: Formation and reactivation of the Cambrian Kanmantoo trough, SE Australia: implications for early Palaeozoic tectonics at eastern Gondwana's plate margin; *Journal of the Geological Society*, 155, 525-539

- Froude, D.O., Ireland, T.R., Kinney, P.D., Williams, I.S. und Compston, W.**, 1983: Ion microprobe identification of 4,100-4,200 Myr-old terrestrial zircons; *Nature*, 304, 616-618
- Gariépy, C. und Allègre, C.J.**, 1985: The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2371-2383
- Garrison, J.R., Long, L.E. und Richman, D.L.**, 1979: Rb-Sr and K-Ar geochronologic and isotopic studies, Llano uplift, central Texas; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69, 361-374
- Gehrels, G.E., Johnsson, M.J. und Howell, D.G.**, 1999: Detrital zircon geochronology of the Adams Argillite and Nation River Formation, east-central Alaska, USA; *Journal of Sedimentary Research*, 69, 1, 135-144
- Gerdes, A. und Zeh, A.**, 2006: Combined U-Pb and Hf isotope LA-(MC-)ICP-MS analyses of detrital zircons: Comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Annonian metasediment in Central Germany; *Earth and Planetary Science Letters*, 249, 1-2, 47-61
- Gibson, G.M., McDougall, I. und Ireland, T.R.**, 1988: Age constraints on metamorphism and the development of a metamorphic core complex in Fjordland, southern New Zealand; *Geology*, 16, 405-408
- Goolaerts, A., Mattielli, N., de Jong, J., Weis, D. und Scoates, J.S.**, 2004: Hf and Lu isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS; *Chemical Geology*, 206, 1-9
- Griffin, W.L., Pearson, N.J., Belousova, E., Jackson, S.E., van Acherbergh, E., O'Reilly, S.Y. und Shee, S. R.**, 2000: The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1, 133-147
- Grindley, G.W.**, 1971: Sheet S8 Takaka, 1, D.S.I.R., Wellington, New Zealand
- Grindley, G.W.**, 1980: Sheet S13 Cobb, 1, D.S.I.R., Wellington, New Zealand
- Gruau, G., Cornichet, J. und Le Coz-Bouhnik, M.**, 1988: Improved determination of Lu/Hf ratio by chemical separation of Lu from Yb; *Chemical Geology*, 72, 353-356
- Guo, A. und Dickin, A.P.**, 1995: The southern limit of Archean crust and significance of rocks with Paleoproterozoic model ages: Nd model age mapping in the Grenville Province of western Quebec; *Precambrian Research*, 77, 231-241
- Harrison, T.M. und McDougall, I.**, 1980: Investigations of an Intrusive Contact, Northwest Nelson, New Zealand .1. Thermal, Chronological and Isotopic Constraints; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 12, 1985-2003
- Harrison, T.M. und McDougall, I.**, 1980: Investigations of an Intrusive Contact, Northwest Nelson, New Zealand .2. Diffusion of Radiogenic and Excess Ar-40 in Hornblende Revealed by Ar-40-Ar-39 Age Spectrum Analysis; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 12, 2005-2020
- Harrison, T.M., Blichert-Toft, J., Muller, W., Albarede, F., Holden, P. und Mojzsis, S.J.**, 2005: Heterogeneous Hadean hafnium: Evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga; *Science*, 310, 5756, 1947-1950
- Heinhorst, J., Lehmann, B., Ermolov, P., Serykh, V. und Zhurutin, S.**, 2000: Paleozoic crustal growth and metallogeny of Central Asia: evidence from magmatic-hydrothermal ore systems of Central Kazakhstan; *Tectonophysics*, 328, 1-2, 69-87
- Horn, I., Rudnick, R.L. und McDonough, W.F.**, 2000: Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology; *Chemical Geology*, 164, 281-301
- Ireland, T.R.**, 1992: Crustal evolution of New Zealand: evidence from age distributions of detrital zircons in Western Province paragneisses and Torlesse greywacke; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 911-920

- Ireland, T.R., Rudnick, R. L. und Spetsius, Z.**, 1994: Trace-Elements in Diamond Inclusions from Eclogites Reveal Link to Archean Granites; *Earth and Planetary Science Letters*, 128, 3-4, 199-213
- Ireland, T.R., Flöttman, T., Fanning, C.M., Gibson, G. M. und Preiss, W.V.**, 1998: Development of the Early Paleozoic Pacific margin of Gondwana from detrital-zircon ages across the Delamerian orogen; *Geology*, 26, 3, 243-246
- Jacobsen, S.B. und Wasserburg, G.J.**, 1980: Sm-Nd isotopic evolution of chondrites; *Earth and Planetary Science Letters*, 50, 139-155
- Jongens, R.**, 1996: The Crow Granite: a time constraint for movement history on the Anatoki Fault, NW Nelson; *Geological Society of New Zealand Miscellaneous Publication*, 82A,
- Jongens, R., Bradshaw, J.D. und Fowlert, A.P.**, 2003: The Balloon Melange, northwest Nelson: origin, structure, and emplacement; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 46, 3, 437-448
- Kamber, B.S. und Moorbath, S.**, 1998: Initial Pb of the Amitsoq gneiss revisited: implication for the timing of early Archaean crustal evolution in West Greenland; *Chemical Geology*, 150, 1-2, 19-41
- Kinny, P.D., Williams, I.S., Froude, D.O., Ireland, T.R. und Compston, W.**, 1988: Early Archaean Zircon Ages from Orthogneisses and Anorthosites at Mount Narryer, Western Australia; *Precambrian Research*, 38, 4, 325-341
- Kinny, P.D., Wijbrans, J.R., Froude, D.O., Williams, I.S. und Compston, W.**, 1990: Age Constraints on the Geological Evolution of the Narryer Gneiss Complex, Western Australia; *Australian Journal of Earth Sciences*, 37, 1, 51-69
- Kleinhanns, I., Kreissig, K., Kamber, B.S., Meisel, T., Nägler, T.F. und Kramers, J.D.**, 2002: Combined chemical separation of Lu, Hf, Sm, Nd, and REEs from a single rock digest: precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using multicollector-ICPMS; *Analytical Chemistry*, 74, 67-73
- Laird, M.G.**, 1972: Sedimentology of the Greenland Group in the Papparua Range, West Coast, South Island; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 15, 372-393
- Laird, M.G. und Shelley, D.**, 1974: Sedimentation and early tectonic history of the Greenland Group, Reefton; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 17, 839-854
- Lopez, R., Cameron, K.L. und Jones, N.W.**, 2001: Evidence for Paleoproterozoic, Grenvillian and Pan-African age Gondwana crust beneath northeastern Mexico; *Precambrian Research*, 107, 195-214
- Ludwig, K.R.**, 1993: PBDAT. A computer program for processing Pb-U-Th data, version 1.24; US Geological Survey Open-file Report, 88-542, 34 pp.
- Maas, R. und McCulloch, M.T.**, 1991: The provenance of Archean clastic metasediments in the Narryer Gneiss complex, Western Australia: Trace element geochemistry, Nd isotopes, and U-Pb ages for detrital zircons; *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, 1925-1932
- Maas, R., Kinny, P.D., Williams, I.S., Froude, D.O. und Compston, W.**, 1992: The Earth's Oldest Known Crust - a Geochronological and Geochemical Study of 3900-4200 Ma Old Detrital Zircons from Mt Narryer and Jack Hills, Western-Australia; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3, 1281-1300
- Machado, N. und Simonetti, A.**, 2001: Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and Applications, Sylvester, P., Short Course-Mineral.Assoc.Can., 121-146
- MacKinnon, D.I.**, 1983: A late Middle Cambrian orthide-kutorginide brachiopod fauna from Northwest Nelson, New Zealand; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 26, 97-102
- Maréchal, C.N., Té louk, P. und Albarède, F.**, 1999: Precise analyses of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry; *Chemical Geology*, 156, 251-273
- McCulloch, M.T. und Bennett, V.C.**, 1993: Evolution of the early Earth: constraints from  $^{143}\text{Nd}$ - $^{142}\text{Nd}$  isotopic systematics; *Lithos*, 30, 237-255

- Mezger, K. und Krogsatd, E.J.**, 1997: Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation; *Journal of Metamorphic Geology*, 15, 1, 127-140
- Milisenda, C.C., Liew, T.C., Hofmann, A.W. und Köhler, H.**, 1994: Nd isotope mapping of the Sri Lanka basement: update, and additional constraints from Sr isotopes; *Precambrian Research*, 66, 95-110
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M. und Pidgeon, R.T.**, 2001: Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago; *Nature*, 409, 178-181
- Möller, A., Mezger, K. und Schenk, V.**, 1998: Crustal age domains and a model for the evolution of the continental crust in the Mozambique belt of Tanzania: combined Sm-Nd, Rb-Sr, and Pb-Pb isotope evidence; *Journal of Petrology*, 39, 749-783
- Moore, E. M.**, 1991: Southwest U.S.-East Antarctic (SWEAT) connection: a hypothesis; *Geology*, 19, 425-428
- Muir, R.J., Ireland, T.R., Weaver, S.D. und Bradshaw, J.D.**, 1994: Ion microprobe U-Pb zircon geochronology of granitic magmatism in the Western Province of the South Island, New Zealand; *Chemical Geology*, 113, 171-189
- Muir, R.J., Ireland, T.R., Weaver, S.D. und Bradshaw, J.D.**, 1996: Ion microprobe dating of Paleozoic granitoids: Devonian magmatism in New Zealand and correlations with Australia and Antarctica; *Chemical Geology*, 127, 191-210
- Muir, R.J., Weaver, S.D., Bradshaw, J.D., Ebby, G.N., Evans, J. A. und Ireland, T.R.**, 1996: Geochemistry of the Karamea Batholith, New Zealand and comparisons with the Lachlan Fold Belt granites of SE Australia; *Lithos*, 39, 1-20
- Muir, R.J., Bradshaw, J.D., Ireland, T.R., Jongens, R. und Weaver, S.D.**, 1997: Terrane Dynamics 97, Bradshaw, J. D. und Weaver, S. D., Canterbury University, 121-123
- Münker, C. und Cooper, R.A.**, 1995: Cambrian volcanism in the early Paleozoic Takaka Terrane, New Zealand: stratigraphy and tectonic setting; *Geological Society of New Zealand Miscellaneous Publication*, 81A, 151
- Münker, C. und Cooper, R.A.**, 1999: The Cambrian arc complex of the Takaka Terrane, New Zealand: an integrated stratigraphical, paleontological and geochemical approach; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, in press
- Münker, C. und Crawford, A.J.**, 2000: Cambrian arc evolution along the SE Gondwana active margin: A synthesis from Tasmania-New Zealand-Australia-Antarctica correlations; *Tectonics*, 19, 3, 415-432
- Münker, C., Weyer, S., Scherer, E. und Mezger, K.**, 2001: Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICPMS measurement; *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2,
- Myers, J.S. und Williams, I.R.**, 1985: Early Precambrian Crustal Evolution at Mount Narryer, Western Australia; *Precambrian Research*, 27, 153-163
- Myers, J.S.**, 1990: Precambrian Tectonic Evolution of Part of Gondwana, Southwestern Australia; *Geology*, 18, 6, 537-540
- Myers, J.S.**, 1997: Preface: Archaean geology of the eastern goldfields of Western Australia - regional overview; *Precambrian Research*, 83, 1-3, 1-10
- Myers, J.S. und Hocking, R.M.**, 1998: Geological map of Western Australia, 1:2,500,000, 13th, Western Australia Geological Survey, Perth
- Nathan, S.**, 1977: Geochemistry of the Greenland Group (early Ordovician), New Zealand; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 20, 683-706
- Nebel, O., Nebel-Jacobsen, Y., Mezger, K. und Berndt, J.**, 2007: Initial Hf isotope compositions in magmatic zircon from early Proterozoic rocks from the Gawler Craton, Australia: A test for zircon model ages; *Chemical Geology*, 241, 23-37
- Nebel-Jacobsen, Y., Scherer, E.E., Münker, C. und Mezger, K.**, 2005: Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS; *Chemical Geology*, 220, 105-120



- Nelson, B.K. und DePaolo, D.J.**, 1985: Rapid production of continental crust 1.7 to 1.9 b.y ago: Nd isotopic evidence from the basement of the North American mid-continent; Geological Society of America Bulletin, 96, 746-754
- Nesbitt, R.W., Hirata, T., Butler, I.B. und Milton, J.A.**, 1997: UV laser ablation ICP-MS: some application in the earth sciences; Geostandards Newsletter, 21, 231-243
- Nutman, A.P., Kinny, P.D., Compston, W. und Williams, I.S.**, 1991: Shrimp U-Pb Zircon Geochronology of the Narryer Gneiss Complex, Western-Australia; Precambrian Research, 52, 3-4, 275-300
- Pankhurst, R.J., Wea ver, S.D., Bradshaw, J.D., Storey, B.C. und Ireland, T.R.**, 1998: Geochronology and geochemistry of pre-Jurassic superterranees in Mary Byrd Land, Antarctica; Journal of Geophysical Research, 103, Bs, 2529-2547
- Paquette, J.-L. und Pin, C.**, 2001: A new minimaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon dissolution in U-Pb geochronology; Chemical Geology, 176, 311-319
- Parrish, R. R.**, 1987: An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology; Chemical Geology, 66, 99-102
- Patchett, J.P., Ross, G.M. und Gleason, J.D.**, 1999: Continental drainage in North America during the Phanerozoic from Nd isotopes; Science, 283, 671-673
- Patchett, P.J. und Tatsumoto, M.**, 1980: Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorite; Nature, 288, 571-574
- Patchett, P.J., White, W.M., Feldmann, H., Kielinczuk, S. und Hofmann, A.W.**, 1984: Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth's mantle.; Earth and Planetary Science Letters, 69, 365-378
- Paulsson, O. und Austrheim, H.**, 2003: A geochronological and geochemical study of rocks from Gjelsvikfjella, Dronning Maud Land, Antarctica - implications for Mesoproterozoic correlations and assembly of Gondwana; Precambrian Research, 125, 1-2, 113-138
- Peck, W.H., Valley, J.W., Wilde, S.A. und Graham, C.M.**, 2001: Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3.3 to 4.4 Ga zircons: Ion microprobe evidence for high delta O-18 continental crust and oceans in the Early Archean; Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 22, 4215-4229
- Rattenbury, M.S., Cooper, R.A. und Johnston, M.R.**, 1998: Geology of the Nelson Area, Geological map 9, Institute of Geological & Nuclear Sciences, Lower Hutt
- Richard, P., Shimizu, N. und Al lègre, C.J.**, 1976: 143/144Nd, a natural tracer: an application to oceanic basalts; Earth and Planetary Science Letters, 31, 269-278
- Roser, B.P., Cooper, R.A., Nathan, S. und Tulloch, A.J.**, 1996: Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance, and tectonic setting of the lower Paleozoic terranes of the West Coast and Nelson, New Zealand; New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 39, 1-16
- Salter, V.J.M. und Hart, S.R.**, 1991: The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: the Hf isotope connection; Earth and Planetary Science Letters, 104, 364-380
- Scherer, E., Münker, C., Rehkämper, M. und Mezger, K.**, 1999: Improved Precision of Lu Isotope Dilution Measurements by MC-ICP-MS and Application to Lu-Hf Geochronology.; EOS Supplement, 80, 46, 1118
- Scherer, E., Münker, C. und Mezger, K.**, 2001: Calibration of the Lutetium-Hafnium clock; Science, 293, 683-687
- Scherer, E.E., Beard, B.L., Ba rovich, K.M., Johnson, C.M. und Taylor, L.A.**, 1995: An improved method for determining the Hf isotopic composition of lunar basalts; Lunar Planetary Science Conference Abstracts, 26, 1235-1236
- Scherer, E. E., Whitehouse, M.J. und Mun ker, C.**, 2007: Zircon as a monitor of crustal growth; Elements, 3, 1, 19-24
- Sguigna, A.P., Larabee, A.J. und Waddington, J.C.**, 1982: The Half-Life of Lu-176 by a Gamma-Gamma Coincidence Measurement; Canadian Journal of Physics, 60, 3, 361-364

- Shirley, J.**, 1938: The fauna of the Baton River beds (Devonian) New Zealand; Quarterly journal of the Geological Society of London, 94, 459-506
- Söderlund, U., Patchett, J.P., Vervoort, J. und Isachsen, C.E.**, 2004: The Lu-176 decay constant determined by Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions; Earth and Planetary Science Letters, 219, 3-4, 311-324
- Stacey, J.S. und Kramers, J.D.**, 1975: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model; Earth and Planetary Science Letters, 26, 207-221
- Tadesse, T., Hoshino, M., Suzuki, K. und Iizumi, S.**, 2000: Sm-Nd, Rb-Sr and Th-U-Pb zircon ages of syn- and post-tectonic granitoids from the Axum area of northern Ethiopia; Journal of African Earth Sciences, 30, 2, 313-327
- Tulloch, A.J., Kimbrough, D.L., Landis, C.A., Mortimer, N. und Johnston, M.R.**, 1999: Relationships between the Brook Street Terrane and the Median Tectonic Zone (Median Batholith); evidence from Jurassic conglomerates; New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 42, 2, 279-293
- Turner, N.J., Black, L.P. und Kamperman, M.**, 1998: Dating of Neoproterozoic and Cambrian orogenesis in Tasmania; Australian Journal of Earth Sciences, 45, 789-806
- Turner, S., Foden, J., Sandiford, M. und Bruce, D.**, 1993: Sm-Nd Isotopic Evidence for the Provenance of Sediments from the Adelaide Fold Belt and Southeastern Australia with Implications for Episodic Crustal Addition; Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 8, 1837-1856
- Ulfbeck, D., Baker, J., Waight, T. und Krogstad, E.J.**, 2003: Rapid sample digestion by fusion and chemical separation of Hf for isotopic analysis by MC-ICPMS; Talanta, 59, 365-373
- Vervoort, J., Patchett, J.P., Söderlund, U. und Baker, J.**, 2004: The isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS; Geochemistry Geophysics Geosystematics, 5, 2004GC000721
- Vervoort, J.D. und Patchett, P.J.**, 1996: Behaviour of hafnium and neodymium isotopes in the crust: Constraints from Precambrian crustally derived granites.; Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 3717-3733
- Vervoort, J.D. und Blichert-Toft, J.**, 1999: Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time; Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3/4, 533-556
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J. und Albarède, F.**, 1999: Relationships between Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system; Earth and Planetary Science Letters, 168, 79-99
- Wareham, C.D., Pankhurst, R.J., Thomas, R.J., Storey, B.C., Grantham, G.H., Jacobs, J. und Eglington, B.M.**, 1998: Pb, Nd, and Sr isotope mapping of Grenville-age crustal provinces in Rodinia; Journal of Geology, 106, 6, 647-659
- Whitehouse, M.J. und Kamber, B.S.**, 2002: On the overabundance of light rare earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth's earliest magmatic differentiation; Earth and Planetary Science Letters, 204, 3-4, 333-346
- Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F. und al., e.**, 1995: Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses; Geostandards Newsletter, 19, 1-23
- Wiedenbeck, M., Hancher, J.M., Peck, W.H., Sylvester, P., Valley, J.W., Whitehouse, M.J. und al., e.**, 2004: Further characterisation of the 91500 zircon crystal; Geostandards Newsletter, 28, 9-39
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H. und Graham, C.M.**, 2001: Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago; Nature, 409, 175-178

- Willis, I.**, 1965: Stratigraphy and structure of the Devonian strata at Baton River, New Zealand; *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 8, 35-48
- Wombacher, F. und Münker, C.**, 2000: Pb, Nd, and Sr Isotopes and REE Systematics of Cambrian Sediments from New Zealand: Implications for the Reconstruction of the Early Paleozoic Gondwana Margin along Australia and Antarctica; *Journal of Geology*, 108, 663-686
- Wombacher, F. und Rehkämper, M.**, 2003: Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICP-MS using neodymium isotopes and the generalised power law; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1371-1375
- Wright, A.J.**, 1968: Ordovician Conodonts from New Zealand; *Nature*, 218, 5142, 664-&
- Wysoczanski, R.J., Gibson, G.M. und Ireland, T.R.**, 1997: Detrital zircon age patterns and provenance in late Paleozoic-early Mesozoic New Zealand terranes and development of the paleo-Pacific Gondwana margin; *Geology*, 25, 939-942

## DANKSAGUNG

Für fachliche Unterstützung danke ich zunächst meinen Betreuern, Klaus Mezger und Carsten Münker. Außerdem Erik Scherer, Axel Gerdes und allen sonstigen Kafferaumseminardiskussionsteilnehmern.

Yann Lahaya und Kai Klama aus Frankfurt danke ich für die nette Betreuung am Laser. Heidi Baier, ein großes Dankeschön für die Unterstützung im Labor. Des Weiteren danke ich Michael Wiedenbeck und Dave Nelson für die Proben des 91500 und der Jack Hills-Zirkone.

All diese Personen haben maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Beim Fertigstellen der Arbeit war mehr moralische Unterstützung gefragt! Hierbei muss und möchte ich zahllosen Personen danken: Schuthi für das nette Arbeitsklima, den drei Rohrschaps, Kim, den Hühnern, der Münsteraner Krabbelgang und noch vielen mehr.

In den gesamten fünf Jahren war aber natürlich eines besonders wichtig: meine Familie: Mama, Papa (ich weiß du bist stolz auf mich), Sara, Madita, Tjarek, Linnea. Und natürlich mein Mann Oliver, du vereinst moralische und fachliche Unterstützung.

Der größte Dank aber gilt meinen Kindern. Ihr habt mir gezeigt, was **wirklich** wichtig ist. Außerdem hätte ohne deine Hilfe, liebe Ella, das Tippen nur halbsoviel Spaß gemacht!

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Zuge des Projektes Mu 1406/4-1 gefördert.

## LEBENS LAUF

Yona Nebel-Jacobsen  
Patrimoniumlaan 54  
1182 BX Amstelveen  
Niederlande  
zirkoenchen@web.de

### LEBENS LAUF

#### **Persönliche Daten**

Geburtsdatum 01.07.1974  
Geburtsort Hamburg

#### **Schulbildung**

1980 - 1984 Grundschule Schierenberg, Hamburg  
1984 - 1990 Gymnasium Meiendorf, Hamburg  
1991 - 1994 Gymnasium Dahlmansschule, Bad Segeberg  
mit Abitur am 01.07.1994 abgeschlossen

#### **Studium**

1995 - 2003 Studium Geologie/Paläontologie an der Universität  
Münster  
2000 - 2002 Diplomarbeit  
Schwerpunkt: Arbeit im Reinstluftlabor  
11/2000 - 01/2001 Praktikum am Institute for Geological and Nuclear  
Science (IGNS) in Lower Hutt, Neuseeland im  
Zusammenhang mit der Diplomkartierung  
Logistik für den Geländeaufenthalt  
Diplomkartierung im Zusammenhang mit dem Q-map  
Programm (Neukartierung einiger Gebiete Neuseelands)  
des IGNS  
12/02 – 04/08 Promotion am Zentrallabor für Geochronologie  
Schwerpunkte: Arbeiten im Reinstluftlabor, Messungen  
an verschiedenen Massenspektrometern

#### **Berufstätigkeit**

07/1999 - 06/2000 studentische Hilfskraft am Geologisch/Paläontologischen  
Institut der Universität Münster  
Schwerpunkt: Vorbereitung von Vorlesungen mithilfe  
digitaler Medien  
07/2001 - 11/2002 studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie der  
Universität Münster  
12/2002 - 03/2005 wissenschaftliche Angestellte am Institut für Mineralogie  
(Zentrallabor für Geochronologie) der Universität  
Münster

04/2005 - 06/2006  
 Schwerpunkte: Arbeiten im Reinstluftlabor, Messungen an MC-ICP-MS und MC-TIMS  
 dabei auch Lehrtätigkeit im Zusammenhang mit dem neu eingeführten Bachelor/Masterstudiengang Geowissenschaften  
 wissenschaftliche Angestellte am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn  
 Arbeitsort Zentrallabor für Geochronologie, Schwerpunkte wie oben

**Praktika und Volontariat**

07/1990 - 12/1990  
 Praktikum in der Hamburger Werkstatt für Behinderte, Hamburg  
 1994 - 1995  
 soziales Praktikum im Kindergarten der St. Nikolai Kirche, Hamburg  
 08/1998, 07/2000, 08/2000  
 jeweils mehrwöchige, studienbegleitende Praktika im Bereich der angewandten Geologie, Arbeitsplatzanalytik und der Mikropaläontologie  
 09/2002 - 12/2002  
 Studentisches Volontariat am Museum für Naturkunde, Münster

**Auszeichnungen**

2000  
 Stipendium der Heinrich-Hertz-Stiftung zur Unterstützung des Geländeaufenthalts in Neuseeland zum Zwecke der Diplomkartierung

**Gremienarbeit**

1998 - 2001  
 Mitglied der Fachschaft Geologie/Paläontologie  
 dabei Mitglied im Institutsvorstand und Prüfungsausschuss

**Sonstige Kenntnisse**

Führerschein  
 Sprachkenntnisse Englisch und Latein (kleines Latinum)

**Publikationsliste**

*Reviewed*

- Yona Nebel-Jacobsen, Erik E. Scherer, Carsten Münker, and Klaus Mezger (2005): Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS, *Chemical Geology*, Vol 220, Issue 1-2, pages 105-120
- O. Nebel, C. Münker, Y.J. Nebel-Jacobsen, T. Kleine, N. Mortimer, K. Mezger (2007): Hf-Nd-Pb isotope evidence from Permian arc rocks for the long-term presence of the Indian-Pacific mantle boundary in the SW Pacific, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 254, pages 377-392
- O. Nebel, Y. Nebel-Jacobsen, K. Mezger, J. Berndt (2007): Initial Hf isotope compositions in magmatic zircon from early Proterozoic rocks from the Gawler Craton, Australia: a test for zircon model ages, *Chemical Geology*, Vol. 241, pages 23-37

- Morel, M.L.A.; Nebel, O.; Nebel-Jacobsen, Y.J.; Miller, J.; Vroon P.Z. (in revision): Hafnium isotope characterization of the GJ-1 zircon standard by solution and laser ablation MC-ICPMS, Chemical Geology
- 
- 

*Tagungskurzfassungen*

- Jacobsen Y., Münker C., Mezger K. (2003): Hf isotope compositions in detrital zircons as a new tool for provenance studies; Geophysical Research Abstracts Vol. 5, AGU-EGS-EUG joint assembly, Nice, France
- Jacobsen Y., Münker C., Mezger K. (2003): Combined U-Pb-ages and Hf isotope compositions in single detrital zircons: new constrains in provenance studies; Abstract DMG 2003, Bochum, Germany
- Jacobsen Y., Münker C., Mezger K. (2003): Sequential Pb, Lu, U and Hf separation from zircon matrix for isotope-measurements: combined U-Pb dating and initial Hf isotope compositions of detrital zircons; Abstracts Geochem (DMG), Oldenburg, Germany
- Jacobsen, Y.; Münker, C.; Mezger, K. (2004): Combined U-Pb ages and Hf isotope compositions of detrital zircons of the Cambrian Junction Formation, New Zealand: new possibilities in provenance studies; Abstracts AGC Annual meeting, Hobart, Australia
- Nebel-Jacobsen, Y.; Scherer, E.; Münker, C.; Mezger, K. (2005): Combined U-Pb dating and Lu-Hf measurements of the standard zircon 91500, Abstracts Geochem (DMG), Bremen, Germany
- Nebel-Jacobsen, Y.; Münker, C.; Mezger, K. (2005): The provenance of Early Paleozoic sediments of New Zealand: a U-Pb and Lu-Hf story from detrital zircons; Abstract DMG 2005, Aachen, Germany
- Nebel-Jacobsen, Y., Münker, C.; Mezger, K.; Nebel, O.; Nelson, D. (2007): Tracing Earth's first crust with Hf isotopes in zircons from the Narryer Gneiss Complex, Australia; Abstracts Goldschmidt 2007, Köln, Germany
- Nebel O.; Jacobsen, Y.; Münker, C.; Mezger, K. (2003): Permian island arc rocks as a mirror for present day arc related processes; Abstract DMG 2003, Bochum, Germany
- Nebel, O., Münker, C., Jacobsen, Y., Mortimer, N., Mezger, K. (2003): In search of the Indian mantle domain in the Paleo pacific: new insight from Permian rocks in New Zealand; Geophysical Research Abstracts Vol 5, 10140: AGU-EGS-EUG joint assembly, Nice, France
- Nebel, O.; Jacobsen, Y.; Münker, C.; Kleine, T.; Mezger, K. (2003): Geochemical evolution of intraoceanic island arc lavas from New Zealand; Abstracts Geochem (DMG) 2003, Oldenburg, Germany
- Nebel, O.; Münker, C.; Jacobsen, Y.J.; Mortimer, N.(2004): Geochemistry and petrology of Permian arc rocks from New Zealand: implications for mantle domains along the Permo-Triassic Gondwana margin; Abstracts AGC Annual meeting, Hobart, Australia
- Augustsson, C., Fanning, M., Münker, C., Bahlburg, H. & Jacobsen, Y., 2003: Sediment sources for the Late Palaeozoic SW South American Gondwana margin: insights from U-Pb ages and Hf isotope compositions of single detrital zircons, Terrane Processes at the Pacific margin of Gondwana (TAPMOG), Cambridge, Programme and Abstracts, 22.
- Augustsson, C., Münker, C., Fanning, M., Bahlburg, H. & Jacobsen, Y., 2003: Hf isotopes of single detrital zircons: the key to the source rocks - an example from the SW South American Gondwana margin, European Journal of Mineralogy 15, Beihefte, 10 (GEO 2003, Bochum).
- Augustsson, C., Münker, C., Fanning, M., Bahlburg, H. & Jacobsen, Y., 2003: Coupled U-Pb ages and Hf isotope compositions of single detrital zircons: a new provenance tool applied to sediments from the SW South American Gondwana margin, GSA Abstracts with Programs, CD-ROM, Abstract 159-6.