

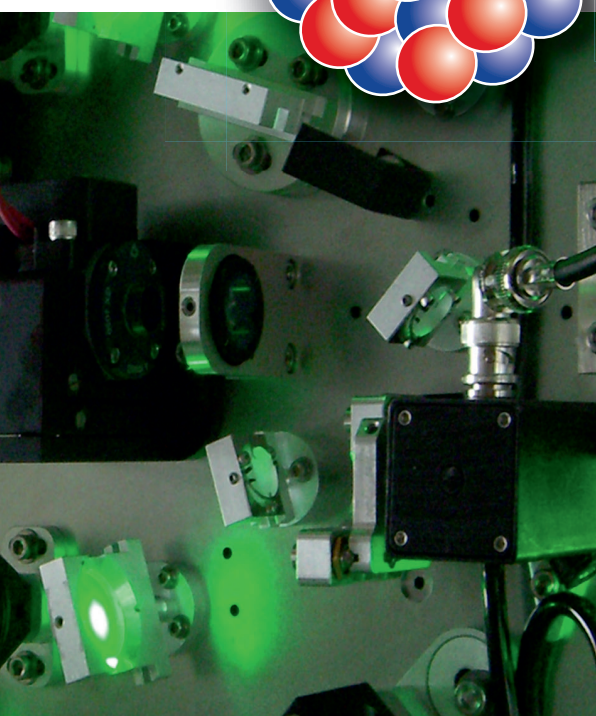
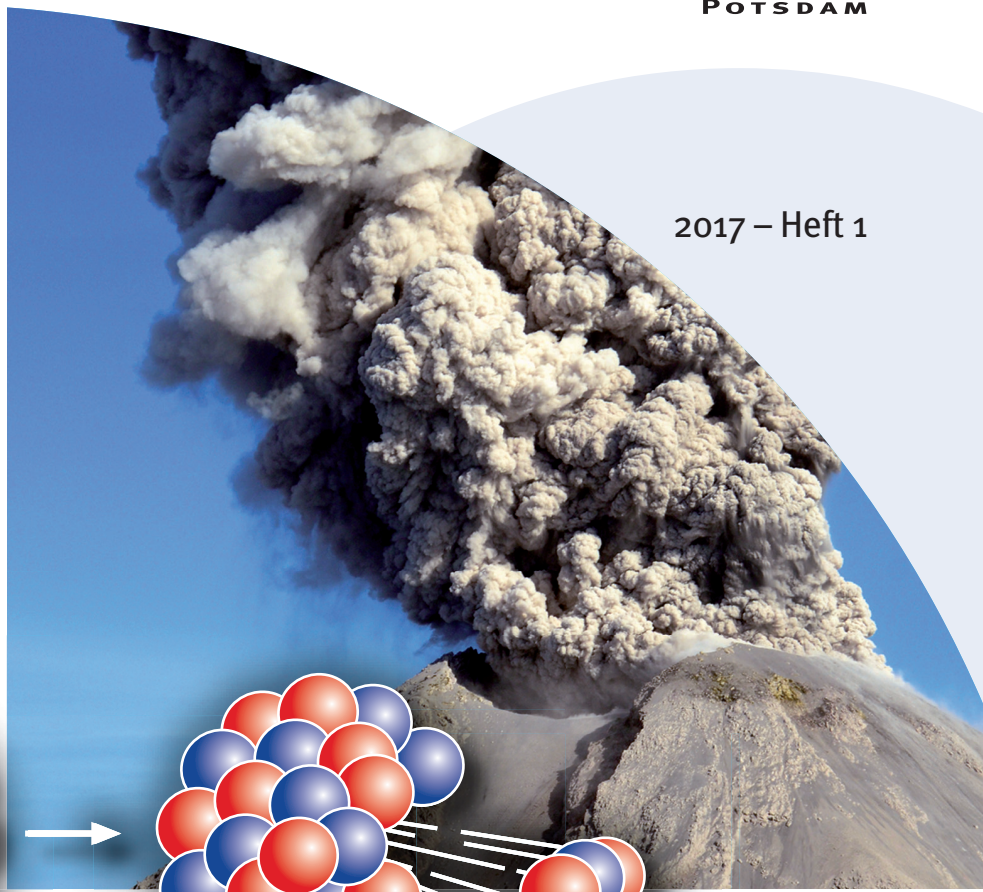
# System Erde

GFZ-Journal

**GFZ**

Helmholtz-Zentrum  
POTSDAM

2017 – Heft 1



SCHWERPUNKT

Isotopen-  
geochemie



## Titelfotos

*oben links: Pegmatitgang (Foto: S. Büttner, Rhodes University, Südafrika)*

*oben rechts: Vulkan Colima, Mexiko (Foto: J. Salzer, GFZ)*

*unten links: Ultrakurze Lichtimpulse im GFZ-eigenen Laserablationssystem (Foto: J. Schüssler, GFZ)*

*unten rechts: Schweizer Alpen (Foto: F. von Blanckenburg, GFZ)*

## Über „System Erde“

Mit dem Journal „System Erde“ berichtet das Deutsche GeoForschungsZentrum GFZ über die unterschiedlichen Facetten seiner Forschungsarbeiten. Die Reihe richtet sich vor allem an Entscheidungsträger in Wissenschaft, Gesellschaft und Politik, an interessierte Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sowie an die fachinteressierte Öffentlichkeit.

## Impressum

### Herausgeber:

Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Hüttl  
Dr. Stefan Schwartze

Helmholtz-Zentrum Potsdam  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ  
Telegrafenberg  
14473 Potsdam

### Redaktion:

Dr. Dietlinde Friedrich (Koordination)  
Dr. Oliver Bens  
Prof. Friedhelm von Blanckenburg  
Dr.-Ing. Sonja Martens  
Josef Zens (V.i.S.d.P.)

### Layout:

Grit Schwalbe, GFZ

### Druck:

Arnold group, Großbeeren

Potsdam, April 2017  
ISSN 2191-8589

Alle Abbildungen GFZ, soweit nicht anders gekennzeichnet



**Alle Artikel auch im Internet verfügbar:**  
[systemerde.gfz-potsdam.de](http://systemerde.gfz-potsdam.de)

# Editorial



Für Juden und Christen war die Sache lange klar: Gott schuf die Erde in sechs Tagen, am siebten ruhte er. Allerdings begannen Naturforscher ebenso wie Kleriker, sich zu fragen, wann genau der Schöpfungsakt denn nun stattgefunden hatte. Bischof Ussher (1581–1656) studierte die Bibel und andere Schriften und legte sich fest: im Jahr 4004 vor Christus. Rund hundert Jahre nach Ussher erhitze der Naturforscher Georges-Louis Leclerc (1707–1788), der spätere Comte de Buffon, Eisenkugeln und maß die Zeit, die sie zur Abkühlung brauchten. Buffon nahm an, dass die Erde einst aus geschmolzenem Material bestanden haben muss. Er errechnete ein Alter von 75 000 Jahren, scheute aber vor einer Veröffentlichung zurück, da

er den Widerstand der Kirche fürchtete. Und wieder hundert Jahre darauf kalkulierte Hermann von Helmholtz (1821–1894) das Alter der Erde auf 20 Millionen Jahre. Seine Schätzung basierte auf der Überlegung, dass die Sonne aus einem Nebel zu ihrer heutigen Gestalt kondensierte, was nach Helmholtz' Rechnung 20 Millionen Jahre dauerte. Das deckte sich mit den Erkenntnissen von William Thomson (1824–1907), dem 1. Lord Kelvin, der über Abkühlungsraten auf 20 bis 40 Millionen Jahre gekommen war. Eine einfache geochemische Methode wendete der irische Geologe John Joly (1857–1933) an. Aus der Menge des Natriums im globalen Ozeanwasser und der Menge, die jedes Jahr durch Flüsse in die Weltmeere hinzukommt, errechnete er ein Alter von 80 bis 150 Millionen Jahren für die Ozeane und vermutete dies auch als Alter der Erde.

Doch wirklich überzeugend war das alles nicht. Es fehlte eine verlässliche „geologische Uhr“. Diese wurde von Ernest Rutherford (1871–1937, Nobelpreis: 1908) und seinem Studenten Frederick Soddy (1877–1956, Nobelpreis: 1921) entdeckt. Die beiden entwickelten die Idee, dass Radioaktivität mit der Umwandlung von Elementen verbunden ist. Uran etwa zerfällt zu Blei, Kalium zu Argon. Soddy war es auch, der den Begriff Isotop einführte und damit unterschiedlich schwere Atome ein und desselben Elements bezeichnete: Sie unterscheiden sich durch die Zahl der Neutronen in ihren Kernen. Anhand der Mengenverhältnisse der Isotope und mit Kenntnis der Zerfallsgeschwindigkeit („Halbwertszeit“) ließen sich fortan Gesteine datieren. So kam man um 1930 auf bis zu drei Milliarden Jahren für das Alter der Erde, heute geht man von 4,54 Milliarden Jahren aus.

Das ist aber nur eine der fundamentalen Entdeckungen, die auf die Isotopengeochemie zurückgehen. Datierungen zeigten, dass sich dies- und jenseits von Mittelozeanischen Rücken das Alter des Ozeanbodens symmetrisch erhöht. Ein Beleg für das „Seafloor Spreading“ und damit für die Plattentektonik war gefunden. Die Klimaforschung schließlich könnte ohne die Isotopengeochemie weder auf das Alter von Proben noch auf die Umweltbedingungen zu deren Entstehungszeit schließen. Eis und Sediment wurden so zu geologischen Uhren und Klimazeugen zugleich.

Was für die Isotopengeochemie im Großen gilt, trifft auch auf die Geochemie am GFZ zu: Sie leistet grundlegende Beiträge zu den Arbeiten anderer Felder, wie Geo-Ressourcen, Mineralbildung bei den Temperaturen des Erdinnern, Geodynamik, Klima und Paläoklima und Geomorphologie. Wir sind stolz darauf, dass die Geochemie ein Alleinstellungsmerkmal des GFZ in der Helmholtz-Gemeinschaft ist und dass diese einen wichtigen Bestandteil der meisten Topics in der Programm orientierten Forschungsförderung PoF darstellt – Gründe genug, dem Feld der Isotopengeochemie eine eigene Ausgabe des GFZ-Journals „System Erde“ zu widmen.

Schon seit der Gründung des GFZ vor 25 Jahren nutzen unsere Forschenden Isotope für ihre Arbeit. Insofern feiert dieses Feld auch eine Art Jubiläum. Im vorliegenden Heft finden Sie Arbeiten aus vielen Bereichen der Isotopengeochemie, von der Paläoklimatologie über Erosion bis hin zu den Fingerabdrücken biologischer Prozesse in der Erde und der Bildung von Erdöllagerstätten. Edelgasisotope erlauben sogar einen Einblick in die Struktur der innersten Erde bis zur Kern-Mantel-Grenze. Lassen Sie sich mitnehmen auf eine Reise ins Innere von Atomen, die Ihnen zeigen wird, wie unverzichtbar die Isotopengeochemie für die Erforschung des Systems Erde geworden ist.

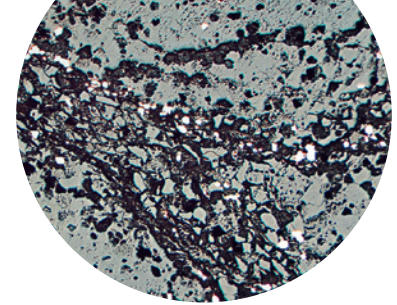
Eine spannende Lektüre wünschen

Handwritten signature of Reinhard F. Hüttl in black ink.

Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard F. Hüttl  
Wissenschaftlicher Vorstand

Handwritten signature of Stefan Schwartze in black ink.

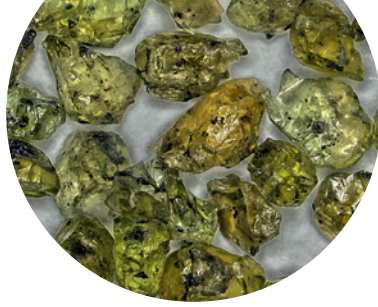
Dr. Stefan Schwartze  
Administrativer Vorstand



# Inhalt

- 6** Isotope: Uhren und Fingerabdrücke für das System Erde  
*Friedhelm von Blanckenburg*
- 12** Vom Monitoring zum Klimaarchiv  
Sauerstoffisotope in der Paläoklimatologie  
*Birgit Plessen, Gerhard Helle*
- 20** Wie schnell ändert sich eine Landschaft?  
Kosmogene Nuklide als Zeugen für Erosion und Oberflächenalter  
*Hella Wittmann, Samuel Niedermann, Dirk Scherler*
- 26** Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem und der Reaktor der Erdoberfläche  
*Jan A. Schuessler, Friedhelm von Blanckenburg*
- 32** Stabile Kohlenstoffisotope – Ein Schlüssel zu biologischen Prozessen und Quellen organischer Biomasse in Sedimentsystemen  
*Kai Mangelsdorf*
- 38** Mikrobieller Aktivität in Erdöllagerstätten mit stabilen Isotopen auf der Spur  
Anwendung substanzspezifischer Isotopenverhältnisse für Kohlenstoff ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in Erdölen  
*Andrea Vieth-Hillebrand*

- 72** **Netzwerk**
- 72 Geochemie am GFZ – der Anfang
- 75 Der Schatz der Isotope – kleinen Teilchen auf der Spur
- 76 Uralter Kontinent unter der Tropeninsel Mauritius
- 77 Eine menschgemachte Umweltkatastrophe vor 1800 Jahren
- 77 Graffiti für die Wissenschaft
- 78 Hänge in Bewegung – Naturgefahren in Zentralasien
- 79 Anpassung des Entwässerungsnetzes an tektonische Vorgänge
- 79 Radar-Pegelmessstechnik zur Bestimmung von Meeresspiegelständen



44

### Wann kam das Leben an Land?

Mit einem Hightech-Laborgerät auf Isotopen-Spurensuche in Afrika

*Michael Wiedenbeck, Sami Nabhan*

50

### Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen

Geoarchive für die Migration von Fluiden und Gasen in der Erdkruste

*Volker Lüders, Birgit Plessen*

56

### Altersbestimmung geologischer Prozesse mit dem Rb-Sr-Zerfallssystem

*Johannes Glodny*

62

### Stofftransport in Subduktionszonen

Die leichten Elemente Lithium und Bor

*Rolf L. Romer*

66

### Edelgase – Fenster zum Erdinnern

*Nicole A. Stroncik, Samuel Niedermann*

- 80 Beobachtungssystem für die Arktis
- 81 Gefahr für Satelliten richtig einschätzen
- 81 Sonnenwinde bringen mehr Energie zur Erde als gedacht
- 82 Wärme im Untergrund als Energielieferant der Zukunft?

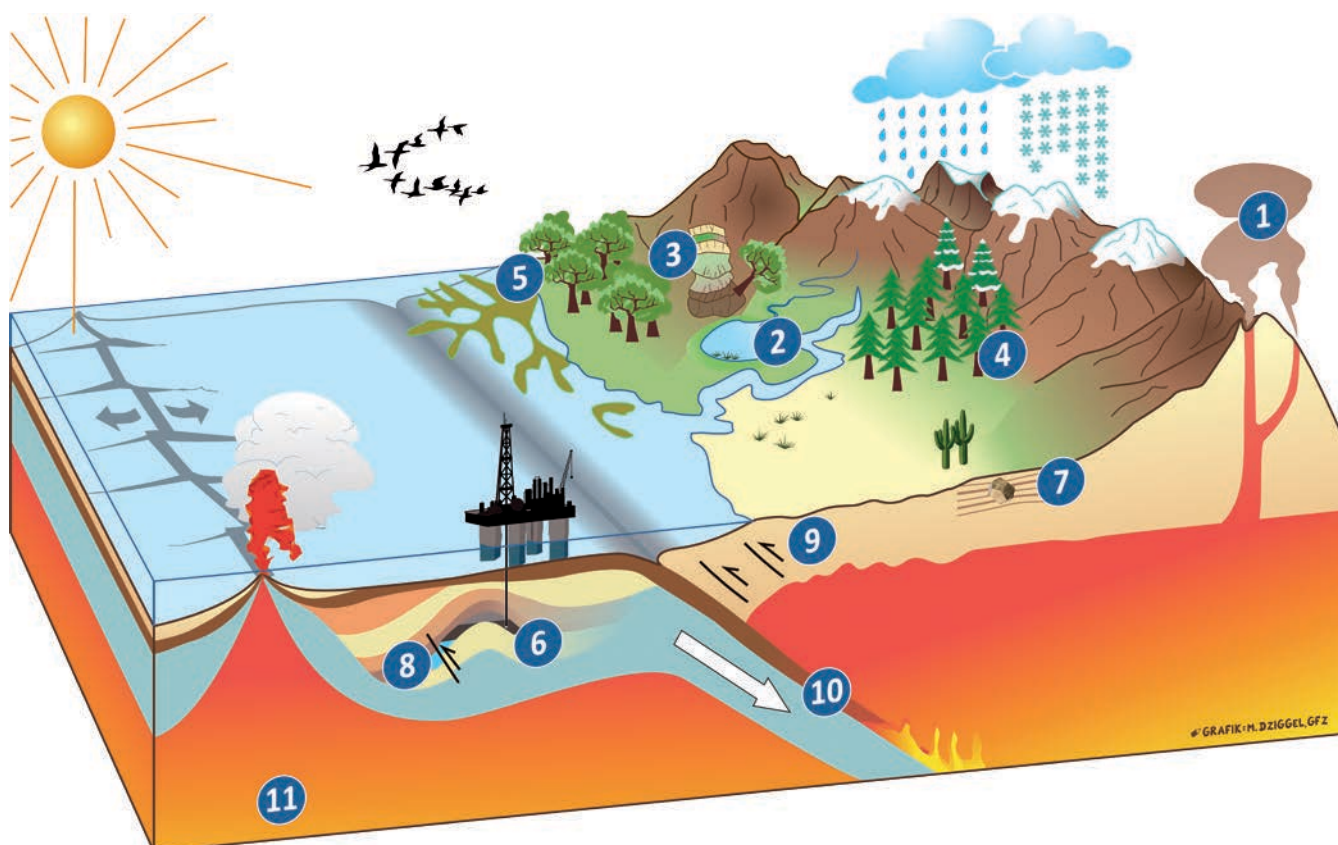
- 83 AgriFusion: Landwirtschaftliche Erträge besser abschätzen
- 84 30 Jahre World Stress Map
- 84 25 Jahre GFZ

### 85 **Ausgezeichnet**

# Isotope: Uhren und Fingerabdrücke für das System Erde

Friedhelm von Blanckenburg  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

Isotopes, these sub-species of the chemical elements that differ in their mass, are the basic constituents of all matter in the planetary system, the Earth, and its organisms. The relative abundances of isotopes shift by radioactive decay, irradiation of the Earth's surface by cosmic rays, physico-chemical reaction, and mixing. Isotope Geochemists use these principles to measure the timing of Earth's changes, to disclose the processes of biogeochemical transformations, and to identify the sources of Earth materials. In this issue of the GFZ-Journal "System Erde" the Isotope Geochemists at GFZ provide an overview of the enormous breadth of the components of the Earth system they explore (shown in the title figure). These applications encompass the reconstruction of past climate, the speed and time of Earth surface change, how rock becomes soil, and how plants use the released metals, how biomolecules, petroleum and metal ores are formed in the geosphere with and without microbes, when life moved from sea to land billions of years ago, the measuring of rock deformation in "fossil" subduction zones, that sediment, once deposited on the seafloor, goes all the way into subduction zones and returns to the surface in volcanic eruptions, the use of rare gas isotopes to infer the structure of the Earth's interior. This article provides an introduction into the principles and the technology used to detect isotopes.



Isotope sind viel mehr als ein Forschungsobjekt der Geochemie. Isotope sind wirklich überall. Das Mineral Quarz z. B. besteht ausschließlich aus Isotopen. Es enthält die Elemente Silizium (Si) und Sauerstoff (O). Diese Elemente unterteilen sich auf die Isotope des Sauerstoffs, nämlich  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , und die des Siliziums,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , und  $^{30}\text{Si}$ . Doch für die Beschaffenheit von Materialien sind diese Spezialitäten der Physik nicht wesentlich. Welches Isotop eines Elements beim Einbau in Materie bevorzugt wird, ändert nicht deren Eigenschaften. Ihre Häufigkeit spielt für das chemische Verhalten keine Rolle. Aber die Zeit und die Prozesse, die zur Bildung von Geo- und Biomaterialien führt, werden durch Isotopenhäufigkeiten preisgegeben. Die Isotopengeochemie hat mit diesen kleinen Unterschieden ganz große Entdeckungen gemacht.

## Isotopengeochemie und geowissenschaftliche Revolutionen

Mit drei fundamentalen Entdeckungen hat die Isotopengeochemie das Wissen über den Planeten Erde in den vergangenen 50 Jahren revolutioniert. Da ist zunächst das Alter der Erde und ihres Mondes. Aus den Messungen seltener radioaktiver Isotope wie  $^{238}\text{U}$  und ihrem nicht radioaktiven Tochterisotop  $^{206}\text{Pb}$  an sogenannten Chondrit-Meteoriten – die zeitgleich mit dem Planetensystem entstanden sind – und Mondgestein, hat die Kosmochemie ein präzises Alter von 4567 Mio. Jahren für die Entstehung der Sonne und des „Proto-Planetensystems“ bestimmt. Nur 30 Mio. Jahre später war die Erde fertiggestellt, und 110 Mio. Jahre später entstand durch einen großen Impact unser Mond. Das System Erde-Mond entstand also sehr früh

### Definition:

Die chemischen Elemente bestehen aus Mischungen ihrer Isotope. Diese Atomspezies unterscheiden sich durch die Zahl der Neutronen im Kern ihrer Atome. Die Zahl der Protonen im Kern eines Elements hingegen ist konstant. Sie definiert die Ordnungszahl dieses Elements. Isotop enthält daher das griechische Wort *isos* (gleich) und *tópos* (Ort) und umschreibt, dass alle Isotope eines Elements im Periodensystem am gleichen Ort stehen. Ein Beispiel sind die Isotope des Elements Sauerstoff (O):  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ . Das Wort *Nuklid* wird für einzelne Atomspezies benutzt, die nicht einem bestimmten Element angehören. Beispiele sind die kosmogenen Nuklide der Elemente Helium, Beryllium und Aluminium:  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ .

in der Erdgeschichte und in, geologisch gesehen, recht kurzer Zeit. Zweitens hat die Isotopengeochemie die Entdeckung der Plattentektonik ermöglicht. Als in den 1960er Jahren Forschende Basaltproben vom Ozeanboden schürften, ergab deren Datierung über den Zerfall des radioaktiven Isotops  $^{40}\text{K}$  zu  $^{40}\text{Ar}$  eine symmetrische Anordnung der Alter des Ozeanbodens: 0 Jahre an den mittelozeanischen Rücken und bis zu 180 Mio. Jahre an den Kontinentalrändern. Älteren Ozeanboden gibt es nicht, da er stetig subduziert wird. Ein Grundbaustein der Plattentektonik war gefunden. Drittens verdankt die Klimaforschung der Isotopengeochemie ihren größten Durchbruch. Schon um 1920 postulierte der serbische Mathematiker Milutin Milanković, dass das Erdklima durch die Neigung der Erdachse und die Form der

*Links: Zahlreiche Komponenten des Systems Erde werden am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ mit isotopengeochemischen Methoden erforscht. Die Zahlen zeigen das Inhaltsverzeichnis dieser Ausgabe des GFZ-Journals „System Erde“. (1) führt in das Thema ein und erläutert die zugrunde liegenden Prinzipien (F. von Blanckenburg, dieser Beitrag). In (2) zeigen B. Plessen und G. Helle, wie stabile Sauerstoffisotope als Allrounder in der Paläoklimatologie eingesetzt werden. In (3) erklären H. Wittmann, D. Scherler und S. Niedermann, wie sehr seltene kosmogene Nuklide als Uhren die Geschwindigkeit der sich ständig verändernden Erdoberfläche vermessen. In (4) erläutern J. Schüssler und F. von Blanckenburg, wie sie neuartige Metallisotopentechniken einsetzen, um den Weg der chemischen Elemente von Gestein über Boden bis in die Pflanzen zu verfolgen. In (5) zeigt K. Mangelsdorf mit stabilen Kohlenstoffisotopen, wie Biomoleküle sich in der Geosphäre bilden, und in (6) A. Vieth-Hillebrand, wie mikrobielle Aktivität die Eigenschaften von Erdöl in Lagerstätten bestimmt. Michael Wiedenbeck (7) hat mit Schwefelisotopen-Mikroanalytik ermittelt, dass frühe Formen des Lebens vor 3,2 Mio. Jahren das Land besiedelt haben. Um Rohstoffe, Kohlenwasserstoff- und Erzbildung geht es mit stabilen Kohlenstoff- und Stickstoffisotopen in Artikel (8) von V. Lüders und B. Plessen. Mit radioaktivem Zerfall in Gestein hat J. Glodny (9) das Alter vergangener Subduktion gemessen, und in (10) erläutert R. Romer mit stabilen Lithium- und Bor-Isotopen, wie Sediment den ganzen Weg von marinen Sedimenten in Subduktionszonen hinein und an Vulkanen wieder hinauf findet. Edelgasisotope als Zeugen für den Aufbau des tiefen Erdinnern nutzen in (11) N. Stroncik und S. Niedermann. (Abb: M. Dziggel, N. Stroncik und H. Wittmann, GFZ)*

*Left: All fundamental components of the Earth are investigated at GFZ by isotope geochemical methods. The figure shows the topics of the articles in this GFZ-Journal issue.*



**Kontakt:** F. von Blanckenburg  
(fvb@gfz-potsdam.de)

Ellipse ihrer Laufbahn um die Sonne in genau voraussagbaren, Tausende von Jahren oszillierenden Zyklen schwanken müssten. Doch erst um 1970 gelang es der Paläoozeanographie, aus dem Verhältnis der stabilen Sauerstoffisotope  $^{18}\text{O}$  zu  $^{16}\text{O}$  in den Kalkschalen mariner Kleinstlebewesen (Foraminiferen) nachzuweisen, dass das Erdklima tatsächlich alle 40 000 bis 100 000 Jahre zwischen einer Warmzeit und einer Kaltzeit schwankt. Denn die Eismasse auf den Kontinenten hat sich über die gesamte Quartärzeit, also in den letzten 2,5 Mio. Jahren, stetig verändert, je nach Sonneneinstrahlung und damit mit der Stellung der Erde zur Sonne. Die „Milanković-Theorie“ war belegt.

### Isotopenhäufigkeiten: die Vermessung von Alter, Zeit, Reaktion und Herkunft

Wieso ändern sich die Häufigkeiten der Isotope zueinander? Was sind die zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten? Und welche Größen werden mit diesen Änderungen gemessen? Abbildung 1 zeigt diese Prinzipien.

Das erste physikalische Prinzip ist der radioaktive Zerfall, über den die geologische Zeit gemessen wird. Die radioaktiven Isotope mit sehr langen Halbwertszeiten (Hunderte von Millionen Jahren),

wie  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ , oder  $^{238}\text{U}$  zerfallen durch sogenannte Alpha- oder Beta-Zerfälle zu ihren jeweiligen stabilen Tochterisotopen  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}$  oder  $^{206}\text{Pb}$ . In einer geologischen Probe, z. B. einem Mineral, das viele dieser radioaktiven Isotope enthält, werden daher sowohl die Menge der „Mutterisotope“ wie auch die der „Tochterisotope“ gemessen. Da eine „Mutter“ immer zu einer „Tochter“ zerfällt, bleibt deren Summe stets gleich. Ist zudem die Halbwertszeit der radioaktiven Isotope bekannt, lässt sich das Alter des Minerals und damit ein geologischer Prozess – wie ein lange zurückliegender Vulkanausbruch oder die Deformation eines Gesteins bei der Gebirgsbildung – datieren.

Das zweite physikalische Prinzip ist die Produktion von Nukliden durch kosmische Strahlung. Die Erdoberfläche wird permanent durch kosmische Strahlen, vor allem Protonen und Neutronen aus unserer Milchstraße bombardiert. Treffen diese Teilchen in der Atmosphäre oder dem obersten Meter Erdoberfläche mit hoher Geschwindigkeit auf Atome wie z. B. Sauerstoff, findet eine Kernreaktion statt und es entstehen kosmogene Nuklide wie  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  oder  $^{26}\text{Al}$ . Diese Nuklide sind allerdings extrem selten. Denn erstens ist die kosmische Strahlung an der Erdoberfläche nicht sehr intensiv. Zweitens sind einige dieser Nuklide ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ) radioaktiv mit Halbwertszeiten von „nur“ einigen tausend bis hunderttausend Jahren und kommen deshalb

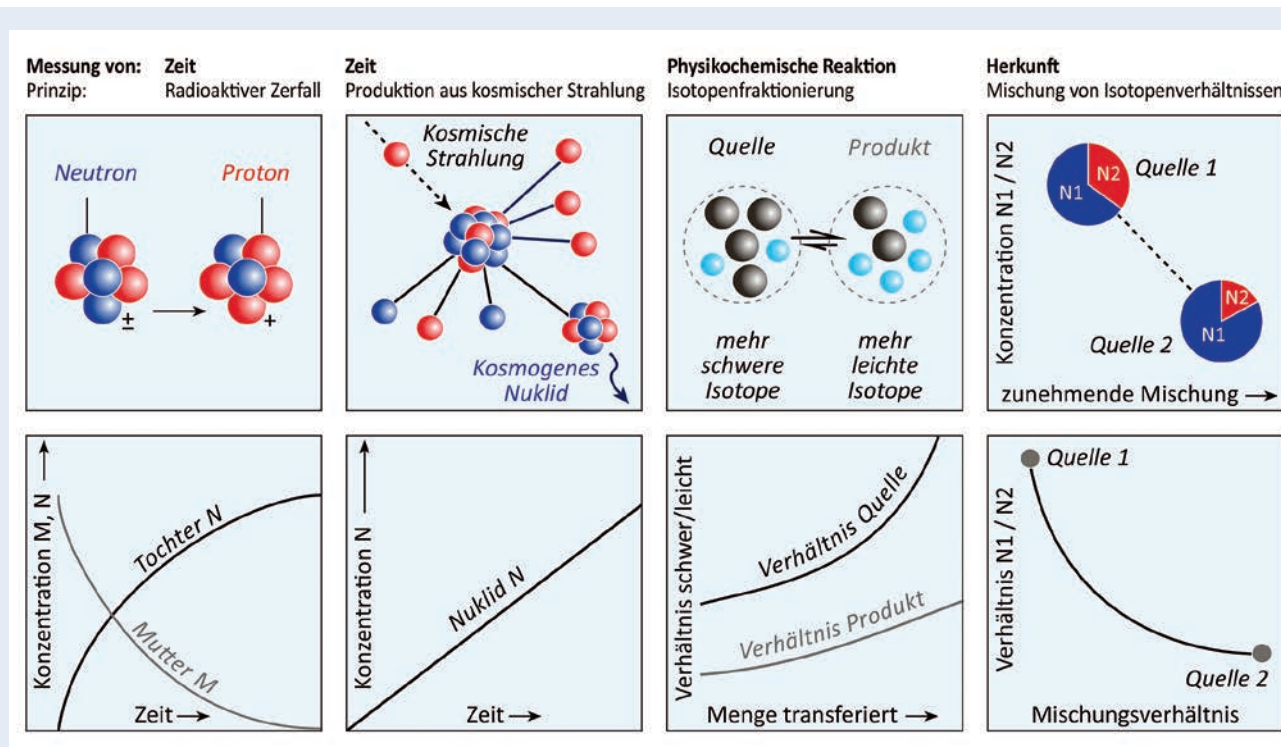


Abb. 1: Das Prinzip der Änderung von Isotopenhäufigkeiten und die dabei ermittelten Messgrößen. Die obere Reihe zeigt das physikalische Prinzip, die untere Reihe die gemessenen Isotopenmengen als Funktion der Messgröße in Geo- und Bioprocessen.

Fig. 1: The upper row shows the physical principles that govern changes in the abundance of isotopes. The lower row shows the dependence of isotope abundance on a parameter of interest in geo- and biological processes (i.e. time, mass transferred, mixing ratios).



in den meist viel älteren Gesteinen nicht auf natürliche Weise vor. Erst wenn ein Gestein plötzlich durch Hebung, Erosion, Gletscherrückzug oder Vulkanausbruch an die Erdoberfläche kommt, beginnt die kosmogene Nukliduhr zu ticken. Sie misst also über die Akkumulation von Nukliden das Expositionsalter, oder, wenn eine Oberfläche zusätzlich kontinuierlich durch Erosion abgetragen wird, eine Erosionsrate.

Das dritte physikalische Prinzip ist die Isotopenfraktionierung. Sie begleitet jede physikochemische Reaktion. Hierbei entstehen oder zerfallen keine Isotope. Wenn ein chemisches Element von einem Kompartiment in ein anderes wechselt, ändert sich nur die relative Isotopenhäufigkeit. Denn Bindungsstärken in einem Molekül oder unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten rufen unterschiedliche Isotopenhäufigkeiten der beteiligten Reaktionsteilnehmer hervor. Misst man nun das Isotopenverhältnis zweier Isotope eines Elements (z. B.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  oder  $^{57}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ) in der Quelle wie auch in dem Produkt einer Reaktion, hängen die Unterschiede von der Art der Reaktion (wie Ausfällung, Verdunstung, Kondensation, Komplexbildung und Metabolismus) wie auch von den relativen Reaktionsmengen ab. Früher war die Geochemie der stabilen Isotope den „traditionellen“ Isotopensystemen, also C, H, O, N, S vorbehalten. In den letzten 20 Jahren haben technologische Entwicklungen die Messung der Isotope sämtlicher Metalle (wie Li, Mg, Fe, Zn, etc.) und der Halbmetalle (wie B, Si, etc.) ermöglicht.

Das vierte Prinzip ist sehr simpel und nutzt aus, dass Elemente sich mischen. Mit der Elementmischung erfolgt auch eine Mischung der Isotopenverhältnisse dieser Elemente, und diese gibt die Herkunft der Elemente preis. Dabei ist es gleich, ob die Isotopenverhältnisse durch radioaktiven Zerfall, kosmische Bestrahlung oder Isotopenfraktionierung gesetzt wurden. Wichtiger ist, dass jedes Endglied vor der Mischung ein charakteristisches Isotopenverhältnis aufweist. Kennt man die Zusammensetzung der Endglieder (z. B.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  in der Atmosphäre gegenüber dem Erdmantel), lassen sich aus dem Isotopenverhältnis der Mischung die Anteile der Endglieder in dieser Mischung errechnen. Diese elegante Methode wird genutzt, um z. B. die Magmaquellen (Erdmantel oder Erdkruste) vulkanischer Schmelzen zu ermitteln, um die Herkunft mariner Sedimente zu bestimmen, oder um die Mischungsproportionen verschiedener Zuflüsse in Flusswasser zu ermitteln.

## Das Massenspektrometer: Arbeitstier der Isotopengeochemie

Was der GPS-Satellit für die Geodäsie, das Seismometer für die Geophysik oder die Elektronenstrahl-Mikrosonde für die Mineralogie ist, ist das Massenspektrometer für die Isotopengeochemie. Erst die Erfindung dieser „Isotopenwaage“ hat diese Disziplin möglich gemacht. In den Jahren 1900 bis 1918 konstruierten Joseph John Thomson und Arthur Dempster Instrumente, welche man als die ersten „modernen“ Massenspektrometer bezeichnen kann. Sie bestanden aus vielen Röhren, großen Pumpen,

einem Magnet, Schläuchen, gewaltigen Drehreglern, zunächst Fotoplaten und später einem einfachen Spannungsmessgerät zur Signalablesung. Heute besteht ein Massenspektrometer aus Edelstahl, leise surrenden Hochvakuumumpen und hochentwickelter Elektronik. Die Datenübertragung erfolgt durch Glasfaserkabel und die Steuerung über eine Schnittstelle zu einem PC.

Mit diesen Geräten kann ein in einer Probe vorliegendes Element in seine verschiedenen Isotope getrennt und deren relative Häufigkeit gemessen werden. Da sich die Isotope durch ihre „Masse“, also ihr Gewicht unterscheiden, heißt das Gerät Massenspektrometer. Die Grundprinzipien der unterschiedlichen, in der Isotopengeochemie hauptsächlich genutzten Massenspektrometer sind gleich (Abb. 2). In der Ionenquelle wird das Element von Interesse zunächst ionisiert. Die Atome erhalten eine elektrische Ladung und werden somit zu Ionen, die im Ionenbeschleuniger (Anordnung mit sehr hoher Spannung geladener Stahlplatten) beschleunigt werden. Mit hoher Geschwindigkeit rasen sie anschließend in einem Vakuumrohr durch den Elektromagneten. In einem Magnetfeld laufen geladene Teilchen auf einer gekrümmten Bahn, und der Trick ist, dass die leichten Ionen bei gleicher elektrischer Ladung stärker nach innen abgelenkt werden. Im Detektor wird die Stromstärke der ankommenden Ionen gemessen und daraus werden die relativen Isotopenhäufigkeiten bestimmt.

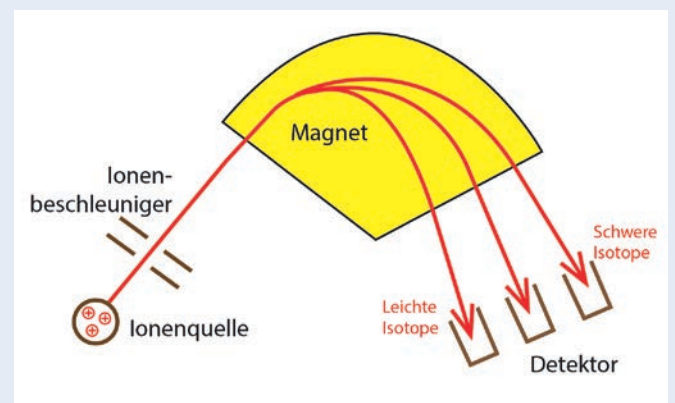


Abb. 2: Grundprinzipien eines Sektorfeld-Massenspektrometers. In der Ionenquelle werden aus Molekülen und Atomen geladene Ionen. Der Ionenbeschleuniger beschleunigt diese geladenen Teilchen im Vakuum auf hohe Geschwindigkeit, Magneten trennen sie gemäß ihrer Masse und Ladung (leichte nach innen, schwere nach außen), und ein Detektor misst ihre relativen Häufigkeiten.

Fig. 2: Basic principles of a sector field mass spectrometer. In the ion source molecules and neutral atoms are converted into charged ions. In the ion accelerator the charged particles are accelerated to high velocities. In the magnet particles are separated according to their mass and charge: light ions are deflected inwards, heavy ions outwards. The detector measures the number of incoming ions and thus the relative isotope abundances.

## Nicht alle Massenspektrometer sind gleich

Massenspektrometer gibt es in allen Größen: auf Weltraumsonden, wo sie die Atmosphäregase ferner Kometen oder der Marsoberfläche vermessen, sind sie so groß wie eine Streichholzschachtel; die Beschleunigermassenspektrometer, die für kosmogene Nuklide betrieben werden, füllen hingegen eine große Turnhalle. Die Grundprinzipien sind für alle Massenspektrometer gleich. Es existieren aber je nach Anwendung Unterschiede in der speziellen Bauweise.

Am GFZ werden die folgenden Massenspektrometertypen für die Messung von Isotopenverhältnissen betrieben: Im *Gas-Isotopenverhältnis-Massenspektrometer* („IRMS“) wird eine gasförmige Probe ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar) durch Beschuss mit Elektronen ionisiert. Dieser Massenspektrometertyp wird für die Messung der „traditionellen“ stabilen Isotopensysteme (z. B.  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) und für Edelgasisotope (z. B.  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ) genutzt. Im *Thermionen-Massenspektrometer* („TIMS“) wird das Element von Interesse auf einem sehr heißen Metallstreifen gleichzeitig verdampft und ionisiert. Diese Technik wird vor allem für die radiogenen Isotope angewandt, also die, deren Häufigkeiten sich durch radioaktiven Zerfall verändern ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), und deren Mutternuklide. Für TIMS muss das zu vermessende Element allerdings vorher mit einem aufwändigen Reinigungsverfahren von seiner Probenmatrix abgetrennt werden. Dafür betreibt das GFZ hochreine Chemielaboratorien. In diesen werden in gefilterter Luft und mit Reinraumanzügen die winzigen Mengen an Elementen, zum Teil nur einige Nanogramm, kontaminationsfrei konzentriert (Abb. 3). Eine solche Abtrennung ist auch für das *Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma* („MC-ICP-MS“) notwendig. Hier werden die Proben nach besagter chemischer Vorreinigung aus der Lösung zerstäubt, in einem sehr heißen (rund  $6500^\circ\text{C}$ ) Plasma ionisiert, und die Isotope des abgetrennten Elementes nach der Massenseparation in mehreren Detektoren gleichzeitig gemessen. Diese Technik eignet sich vor allem für die neuar-

tigen stabilen Metallisotopensysteme (z. B.  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ,  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ ,  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ). Doch in Kombination mit Laserablation eignet sie sich auch für „nahezu zerstörungsfreie“ Mikroanalytik an Mineralen durch einen Laserstrahl mit 30 Mikrometer Durchmesser. Diese Technik wird am GFZ für die In-situ-Analytik der Metallisotope genutzt. Eine weitere mikroanalytische Technik ist die *Sekundärionen-Massenspektrometrie* („SIMS“). Hier wird ein primärer Ionenstrahl auf die polierte Mineraloberfläche geleitet, die dann sowohl verdampft als auch ionisiert wird. Diese Technik wird für In-situ-Mikroanalytik der stabilen Isotope (z. B.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) und die Mineraldatierung ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) genutzt. Für die radioaktiven kosmogenen Nuklide ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ) wird die Probe nach chemischer Separation der wenigen Atome im Reinraumlabor an ein *Beschleuniger-Massenspektrometer* („AMS“) gesendet. Diese sehr aufwändige Methode der Hochenergiephysik kann nur an wenigen darauf spezialisierten Instituten betrieben werden. Am GFZ wird auch die neuartige *Cavity-Ring-Down-Spektroskopie* („CRDS“) genutzt. Dieses Isotopenspektrometer nutzt anstelle der Massenseparation die Absorption von Laserlicht, um an Wasserproben die stabilen H- und O-Isotope mit großem Durchsatz im Labor oder bereits im Feld zu messen. In den Beiträgen dieses Hefts werden diese Methoden in „Toolboxes“ ausführlich dargestellt (siehe Tabelle 1).

## Isotopengeochemie am GFZ heute und in der Zukunft

Zahlreiche Sektionen in den GFZ-Departments 3, 4 und 5 nutzen die Isotopengeochemie. Für die Sektionen Anorganische und Isotopengeochemie, Organische Geochemie und Geochemie der Erdoberfläche ist die isotopengeochemische Forschung und die dafür notwendige Methodenentwicklung sogar das zentrale Forschungsthema. Massenspektrometer werden auch von der Sektion Geomorphologie und der Sektion Klimadynamik und Landschaftsentwicklung betrieben. Zudem nutzen die Sektionen Dynamik der Lithosphäre, Chemie und Physik der Geomaterialien und Hydrologie regelmäßig isotopengeochemische Daten.



Abb. 3: Vorbereitung der Isotopenmessungen durch TIMS oder MC-ICP-MS durch kontaminationsfreie Separation der winzigen Mengen der Elemente von Interesse in hochreinen Chemielaboratorien (hier: „HELGES – Helmholtz Laboratory for the Geochemistry of the Earth Surface“ des GFZ; Foto: E. Gantz, GFZ)

Fig. 3: Chemical sample preparation for mass spectrometric isotope measurements by TIMS or ICP-MS in an ultra-clean environment that prevents contamination of the minute amounts of elements of interest (here: „HELGES – Helmholtz Laboratory for the Geochemistry of the Earth Surface“ at the GFZ)

Die Isotopengeochemie hat sich zu einer grundlegenden Methode der modernen Geowissenschaften und damit auch für das GFZ entwickelt. Heute wird sie für die Erarbeitung des grundlegenden Verständnisses des Systems Erde genutzt und hilft bei gesellschaftlich relevanten Fragen zur Entstehung von Rohstoffen, zum Klimawandel und zum Wasserkreislauf. Die Titelabbildung (S. 6) zeigt die zahlreichen Themen dieser Forschung am GFZ.

In Zukunft wird die Isotopengeochemie in den Geowissenschaften stetig an Bedeutung gewinnen. Nicht nur neue Technologie, sondern auch innovative Ideen werden die Forschung auf diesem Gebiet weiter vorantreiben. So können zukünftig Einblicke in die Zeitintervalle und Quellen für die Entstehung der Planeten und das Potenzial für extraterrestrisches Leben gewonnen werden. Die Miniaturisierung der Methoden werden Isotopenmessungen auf dem Mars und auf Asteroiden vor Ort und durch Rückholmissionen ermöglichen. In den nächsten Jahren wird die Hebung und Erosion von Gebirgen in bisher ungekannter Detailtiefe rekonstruiert werden: in der vom Menschen beeinflussten Gegenwart und in der geologischen Vergangenheit. Gasisotope in Fluiden werden neue Informationen über Erdbebenhäufigkeiten liefern.

Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs und der Metalle werden über die Entstehung von Energie- und metallischen Rohstoffen aufklären und damit deren effiziente Nutzung verbessern. In die Dynamik des vergangenen Klimas wird mit bisher nicht gekannter Auflösung aus Sedimentarchiven Einblick gewonnen werden, und mit diesen werden die gegenwärtigen, in Echtzeit gemessenen Klimaveränderungen und deren Rückkopplungen erklärt werden. Wir werden die Verfügbarkeit von mineralischen Nährstoffen in landwirtschaftlich genutzten Böden im Kontext der Geodynamik, wie Hebung und Erosion, erklären können und die Entwicklung zielgerichteter Düngemittel für eine Erde mit bald 11 Mrd. Menschen unterstützen. Und schließlich trägt der Wissenstransfer die für geowissenschaftliche Fragestellungen entwickelten Methoden in andere Disziplinen hinein: in die Umweltanalytik, die Materialkunde, die Forensik, die Biologie, die Ernährungswissenschaften (inkl. Brauereiwissenschaften), die Pharmakologie und die Biomedizin.

Tabelle 1: Toolboxes (in der Reihenfolge, wie sie in den Artikeln erscheinen)

Abkürzung	Name Deutsch	Name Englisch	Anwendung	Seite
<b>IRMS</b>	Isotopenverhältnis-Massenspektrometer	<a href="#">Isotope Ratio Mass Spectrometer</a>	Verhältnisse der stabilen C- und O-Isotope in Karbonat	14
<b>CRDS</b>	Cavity-Ring-Down-Spektrometer	<a href="#">Cavity Ring Down Spectrometer</a>	Verhältnisse der stabilen H- und O-Isotope in Wasser	14
<b>AMS</b>	Beschleunigermassenspektrometer	<a href="#">Accelerator Mass Spectrometer</a>	Konzentrationen sehr seltener radioaktiver kosmogener Nuklide	23
<b>MC-ICP-MS</b>	Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma	<a href="#">Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</a>	Isotopenverhältnisse (stabil und radiogen) der metallischen und halbmolekularen Elemente	28
<b>GC-IRMS</b>	Gaschromatographie-Isotopenverhältnis-Massenspektrometer	<a href="#">Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometer</a>	Substanzspezifische Verhältnisse der stabilen H- und C-Isotope in Kohlenwasserstoffen und biologischem Material	33
<b>SIMS</b>	Sekundärionen-Massenspektrometer	<a href="#">Secondary Ion Mass Spectrometer</a>	Isotopenverhältnisse und Spurenelementkonzentrationen an festen Proben mit Mikrometergröße	49
<b>TIMS</b>	Thermionen-Massenspektrometer	<a href="#">Thermal Ionization Mass Spectrometer</a>	Verhältnisse der radiogenen Isotope und Konzentrationen von Spurenelementen	57
<b>Edelgas-MS</b>	Edelgas-Massenspektrometer	<a href="#">Noble Gas Mass Spectrometer</a>	Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der stabilen Edelgase	68

# Vom Monitoring zum Klimaarchiv

## Sauerstoffisotope in der Paläoklimatologie

Birgit Plessen, Gerhard Helle

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*Stable isotopes of the light elements Hydrogen (H), Carbon (C), Nitrogen (N), and Oxygen (O) are being measured in section 5.2 Climate Dynamics and Landscape Evolution at the GFZ in different terrestrial climate archives such as lake sediments, speleothems and tree rings. The stable isotope ratios of these elements reflect environmental conditions like precipitation, temperature, productivity and vegetation type. To translate isotope parameters into high-quality proxies of past climate and environmental variability, monitoring devices have been deployed which detect seasonal variations, pathways and distortions of stable isotope signals.*

*Oxygen stable isotopes play a major role in paleoclimatology because of their broad variation and fractionation of  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  in water, carbonate and biological systems. In general, the isotopic ratios of oxygen isotopes reflect changes in atmospheric circulation systems which are important drivers for climate variability. Back through time, the variations of oxygen isotope ratios ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) in precipitation and their corresponding climate fingerprint are conserved in lake sediments, speleothems and tree rings. Oxygen isotope records from networks of these geoarchives allow local to regional assessments of past climate variability.*



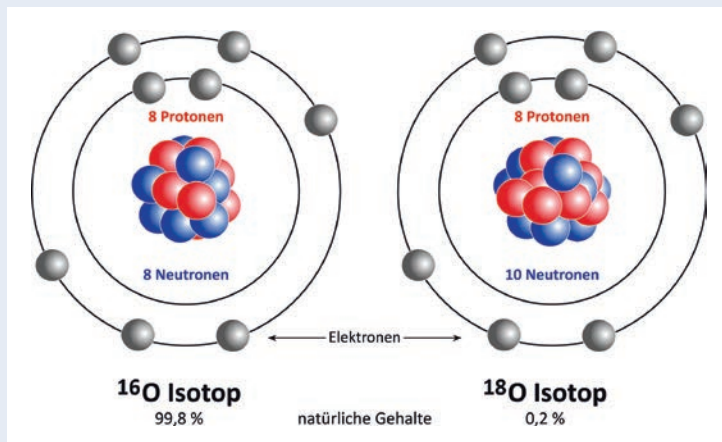


Abb. 1: Atommodell der stabilen Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  mit gleicher Elektronen- und Protonenzahl, aber unterschiedlicher Anzahl an Neutronen

Fig. 1: Atom model of the stable oxygen isotopes  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  with the same electron and proton number but different number of neutrons

Die stabilen Isotope der leichten Elemente Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) werden in den Laboratorien der Sektion 5.2 Klimadynamik und Landschaftsentwicklung am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ in verschiedenen kontinentalen Geoarchiven wie Seesedimenten, Baumringen und Tropfsteinen (Späleothenen) gemessen. Die Isotopenverhältnisse dieser Elemente hinterlassen Fingerabdrücke vergangener Klima- und Umweltbedingungen, wie z. B. die Veränderungen der Niederschläge, Temperaturen sowie die Art der Vegetation und deren Wachstumsraten (Produktivität).

Mit der Kenntnis der heutigen Zusammenhänge zwischen Klima, Umwelt und Isotopen können diese Fingerabdrücke entschlüsselt und somit z. B. Klimaentwicklungen der Vergangenheit rekonstruiert

werden. Die grundlegenden Prozesse, welche dazu führen, dass veränderliche Umwelt- und Klimabedingungen die Isotopenverhältnisse beeinflussen, sind bekannt. Um hochwertige Rekonstruktionen erstellen zu können, müssen aber die Details besser verstanden werden, wie z. B. der Einfluss saisonaler Veränderungen. Dazu werden in den Untersuchungsregionen des GFZ verschiedene instrumentelle Beobachtungs- und Messsysteme (Monitoringssysteme) installiert, welche die saisonalen Veränderungen von z. B. Temperatur, Niederschlagsmenge oder Holzzuwachs in bis zu halbstündlicher Zeitauflösung erfassen.

Das Beispiel der Sauerstoffisotope zeigt, wie stabile Isotope in der Paläoklimatologie genutzt werden können. Die Änderung des Sauerstoffisotopenverhältnisses kann in Klimaarchiven wie Eisbohrkernen, marinen und Seesedimenten, Späleothenen und Baumjahren konserviert werden. Beginnend mit der Untersuchung von Sauerstoffisotopen im Wasserkreislauf (z. B. *Epstein und Mayeda, 1953*) wurden seit den 70er Jahren mit der Bestimmung der Isotopenvariation in Eisbohrkernen, marinen Foraminiferen und später terrestrischen Ostrakoden (einzellige Organismen mit Kalkschale) die ersten Klimaarchive und Paläotemperaturkurven erstellt (*Leng, 2006*).

## Die Sauerstoffisotope

Sauerstoff ist mit 49,4 Gewichtsprozent das häufigste Element der Erdkruste und der Ozeane und mit 20,4 Gewichtsprozent in der Atmosphäre enthalten. Er ist wesentlicher Bestandteil von Organismen, Wasser und Mineralen. Die Isotope des Sauerstoffs ( $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ ) sind stabil, d. h. sie zerfallen nicht und sind nicht radioaktiv. Bei gleicher Protonenzahl (8) in ihrem Atomkern, besitzen sie eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen (8 bzw. 10) und damit unterschiedliche relative Atommassen ( $^{16}\text{O}$ : 8 Protonen + 8 Neutronen;  $^{18}\text{O}$ : 8 Protonen + 10 Neutronen). Die mittlere Häufigkeit in der Natur beträgt 99,8 % für das leichte  $^{16}\text{O}$  und 0,2 %

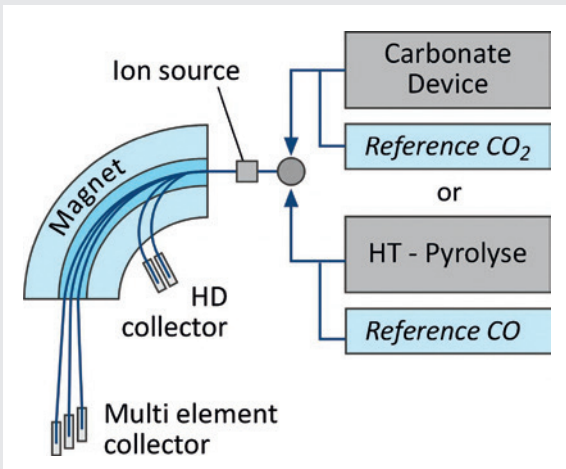
*Links: Aufziehender Regen über dem Suusamyrtal in Kirgisistan, Zentralasien. Aufgrund der großen Entfernung zum Ozean sind die Verhältnisse der stabilen Isotope des Sauerstoffs  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) im Winterniederschlag Zentralasiens sehr niedrig, d. h. isotopisch sehr leicht. Die Veränderungen der  $\delta^{18}\text{O}$  im Niederschlag und ihr klimatischer Fingerabdruck sind in terrestrischen Paläoklimaarchiven wie Seesedimenten, Tropfsteinen und Baumjahren erhalten. (Foto: B. Plessen, GFZ)*

*Left: Gathering rain clouds over the Suusamyrtal in Kyrgyzstan, Central Asia. Due to the long distance to the ocean isotope ratios ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  or  $\delta^{18}\text{O}$ ) of winter precipitation are very low, i. e. isotopically very light. The changes of  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation and their corresponding climate fingerprint are conserved in terrestrial palaeoclimate archives like lake sediments, speleothems and trees.*



**Kontakt:** B. Plessen  
(birgit.plessen@gfz-potsdam.de)

**Isotopenverhältnis-Massenspektrometer  
Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS)**



**Ionisierung:**

mittels Wolframdraht und Hochspannung

**Detektion:**

drei stabile Faraday-Auffänger zur Ionenzählung

**Anwendung Karbonataufbereitung:**

Bestimmung der Isotopenverhältnisse von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  in Karbonaten

**Probenmenge pro Messung:**

10-100  $\mu\text{g}$  Karbonat,

**Probenaufbereitung Karbonate für  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ :**

automatischer Aufschluss mit Phosphorsäure und kryotechnische Reinigung des freigesetzten  $\text{CO}_2$  in der KIELIV-Anlage

oder

**Anwendung HT-Pyrolyse:**

Bestimmung der Isotopenverhältnisse von  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\alpha$ -Zellulose

**Probenmenge pro Messung:**

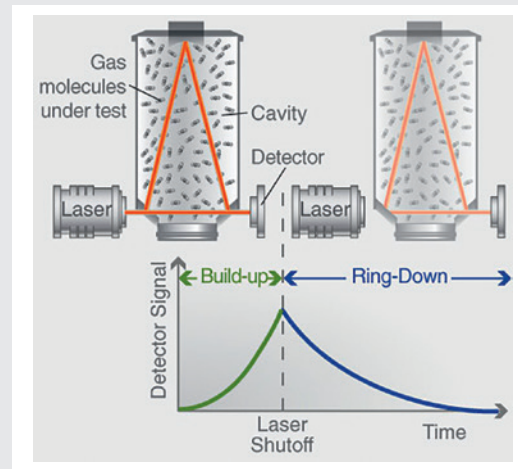
50-180  $\mu\text{g}$  Zellulose

**Probenaufbereitung:**

Pyrolyse der Probe

**Präzision:**  $< 0,3 \text{ ‰}$

**Cavity-Ring-Down-Spektrometer  
Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS)**



**Anregung:**

Gasmoleküle werden durch einen Laserstrahl in Schwingung gebracht

**Detektion:**

Messung der Absorption und deren Abklingdauer

**Anwendung:**

präzise Bestimmung der Isotopenverhältnisse von  $\delta\text{D}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  in Wasser

**Probenmenge pro Messung:**

1,8  $\mu\text{l}$

**Präzision:**

$< 0,5 \text{ ‰}$

für das schwere  $^{18}\text{O}$  (Abb. 1). Doch die Häufigkeitsverhältnisse von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  schwanken, je nach Aggregatzustand des Wassers (fest, flüssig, gasförmig) und je nach Substanz (z. B. Karbonat oder pflanzliches Material) und auch Erdregion (z. B. Äquator, Polkappen oder küstennah, küstenfern). Das Ausmaß der Verschiebungen der Isotopenverhältnisse – auch Fraktionierung genannt – hängt vielfach von der Temperatur ab, bei der bestimmte Prozesse wie z. B. Verdunstung von Wasser oder Kondensation von Wasserdampf ablaufen. Diese Temperaturabhängigkeit sowie der Einbau und die

Erhaltung der Sauerstoffisotope in Karbonat (z. B. Foraminiferen, Ostrakoden oder Tropfsteine) oder Pflanzenmaterial (z. B. Holz, Baumjahre) sind wichtig für die Paläoklimatologie. Neben der Temperaturabhängigkeit zeigt das Verhältnis der Sauerstoffisotope  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  im Allgemeinen Änderungen in den atmosphärischen Zirkulationssystemen an, bei denen die Verdunstung (Evaporation), der Luftmassentransport und Kondensationsprozesse (Regen bzw. Schneefall) eine wesentliche Rolle spielen.

Die Verschiebungen der Sauerstoffisotopenverhältnisse bei natürlichen Prozessen sind oft sehr gering. Diese Änderungen können mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometern (englisch „Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS“) oder Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) sehr genau gemessen werden. Anstatt absolute Veränderungen der Gehalte von  $^{18}\text{O}$  oder  $^{16}\text{O}$  zu bestimmen, ist es dabei einfacher, Vergleichsmessungen zwischen einer Probe und einem Standard mit bekanntem  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis durchzuführen. Entsprechend einer festgelegten Nomenklatur wird das Sauerstoffisotopenverhältnis ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) einer Probe deshalb als Häufigkeitsverhältnis auf einen Standard bezogen und in Promille (‰) als Delta-Wert ( $\delta^{18}\text{O}$ ) angegeben (Craig, 1957). Das Sauerstoffisotopenverhältnis von Wasser wird relativ zum SMOW (Standard Mean Ocean Water) angegeben und das der Karbonate relativ zum PDB (Peedee Belemnite – kretazischer Belemnit). Die Differenz zwischen beiden Skalen liegt bei  $\sim 30$  ‰.

### $\delta^{18}\text{O}$ im Wasserkreislauf

Das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von Meerwasser, Regen, Schnee, Eis, Fluss-, See-, Boden- und Grundwasser wird durch klimatische Faktoren bestimmt (Abb. 2). Das heutige Ozeanwasser hat einen durchschnittlichen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0 ‰, der in Regionen mit hoher Verdunstung oder Evaporation deutlich höher (schwerer) und in der Nähe der arktischen Regionen durch abschmelzendes Eis deutlich niedriger (leichter) wird. Durch die Verdunstung (Evaporation) des Oberflächenwassers der Ozeane entsteht Wasserdampf, der sich

bevorzugt aus isotopisch leichten Wassermolekülen mit geringem  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis zusammensetzt. Mit dem Aufstieg in die Atmosphäre bilden sich Wolken, welche mit den globalen Windsystemen über die Kontinente bzw. zu den Polen transportiert werden. Bei der Überquerung von Landmassen kondensieren Teile des Wasserdampfs und regnen nach und nach ab. Da Wassermoleküle mit schweren Isotopen leichter kondensieren, reichert sich der entstehende Niederschlag im Vergleich zum Wasserdampf mit den schweren Isotopen an. Folglich wird der verbleibende Wasserdampf isotopisch leichter. Beim weiteren Luftmassentransport über die Kontinente und durch stetiges Abregnen wiederholen sich diese Evaporations- und Kondensationseffekte, so dass die Niederschläge mit zunehmender Entfernung zur Ausgangsquelle des Wasserdampfs (z. B. dem Ozean) isotopisch immer leichter werden (Abb. 2). In Gebirgsmassiven, wie den Alpen, dem Himalaya oder dem Tien Shan in Zentralasien wird der Niederschlag isotopisch immer leichter, und zwar um etwa  $-0,6$  ‰/1000 m (z. B. Araguas-Araguas et al., 2000). So besteht eine Abhängigkeit der Sauerstoffisotope von der Entfernung zum Herkunftsort der Luftmasse (Kontinentaleffekt), der geographischen Breite (Breiteneffekt) und der Höhe über dem Meer (Höheneffekt).

Im Rahmen des TERENO-Observatoriums Nordostdeutsches Tiefland, des ICLEA-Projekts sowie im Zentralasiatischen Global Change-Observatorium des GFZ (GCO) wurden Monitoringnetzwerke aufgebaut (Abb. 3), um direkt in der Nähe der Archive (Seesedimente, Bäume und Späleothe) die Temperatur und die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse des Niederschlags, aber

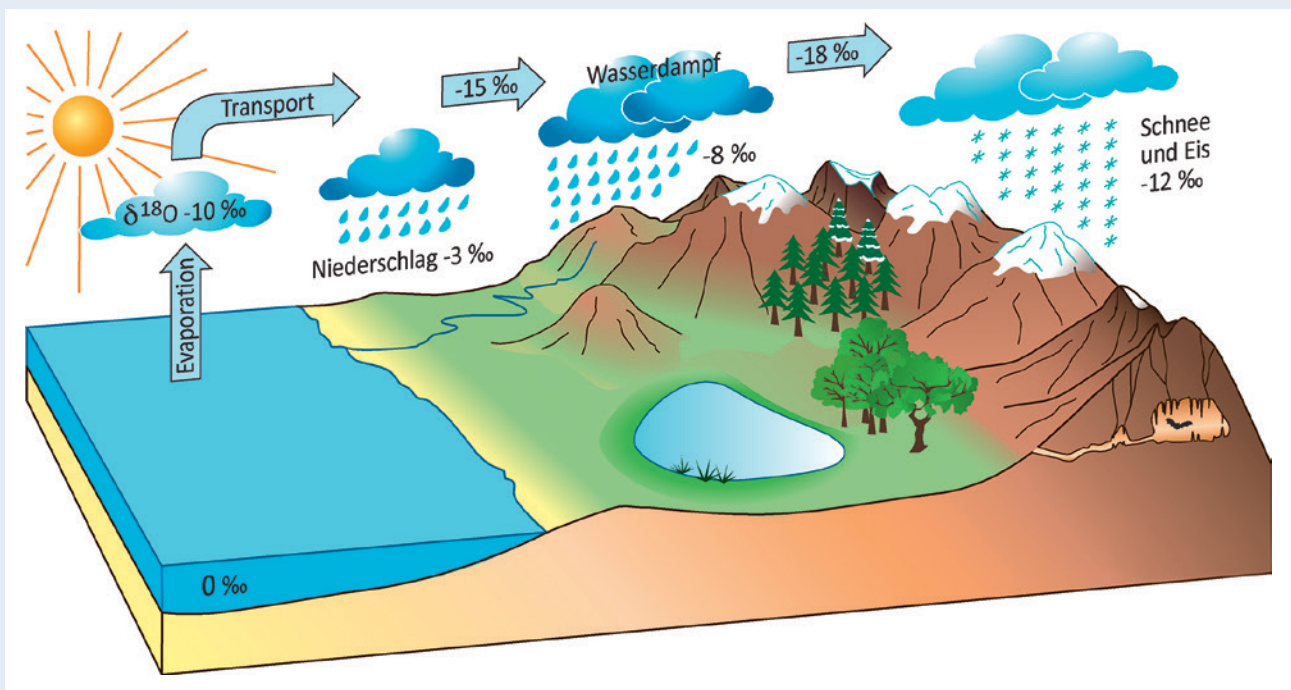


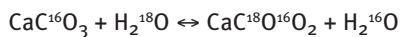
Abb. 2: Die stabilen Isotope des Sauerstoffs  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) im Wasserkreislauf (Grafik: M. Dziggel, GFZ)

Fig. 2: The stable isotopes of oxygen,  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  in the water cycle

auch des See-, Grund-, Boden- und Tropfwassers zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Daten werden der Transfer und die Festlegung des Klimasignals der Isotope in die Karbonate der Seesedimente und Tropfsteine bzw. in das Holz der Bäume in Abhängigkeit von Niederschlagsmenge und Lufttemperatur analysiert. Mit dem resultierenden, verbesserten Prozessverständnis können aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Klimaarchive die klimatisch-hydrologischen Bedingungen der Vergangenheit präzise rekonstruiert werden.

### $\delta^{18}\text{O}$ in Seesedimenten

In Seesedimenten ermöglichen  $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen an gefällten Karbonaten oder Kalkschalern (Ostrakoden) Rückschlüsse sowohl auf die Temperatur- wie auch die Niederschlagsgeschichte, denn durch den Austausch von  $^{18}\text{O}$  zwischen Wasser und Karbonat wird das ursprüngliche  $\delta^{18}\text{O}$  des Seewassers konserviert:



Allerdings erfolgt die  $\delta^{18}\text{O}$ -Fraktionierung bei der Karbonatfällung in Abhängigkeit von der Temperatur mit etwa  $-0,25 \text{‰}/1 \text{ °C}$ . Da die Isotopensignatur von Seekarbonaten neben der Temperatur auch durch den Niederschlag, das Grundwasser und die Verdunstung bestimmt wird, benötigt man für die Kalkulation auch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Seewassers und die Konfiguration des Sees (offen oder geschlossen; *Leng, 2006*). Daher ist es wichtig, diese Rahmenparameter und ihre Variabilität über die Zeit zu kennen. Dies wird durch Langzeitmonitoring erreicht. Neben dem Wassermonitoring können über die regelmäßige Entnahme und Bestimmung von in Sedimentfallen aufgefangenem Material des Sees Informationen über die Produktivität, den detritischen Eintrag und die Karbonatfällung zusammengestellt werden.

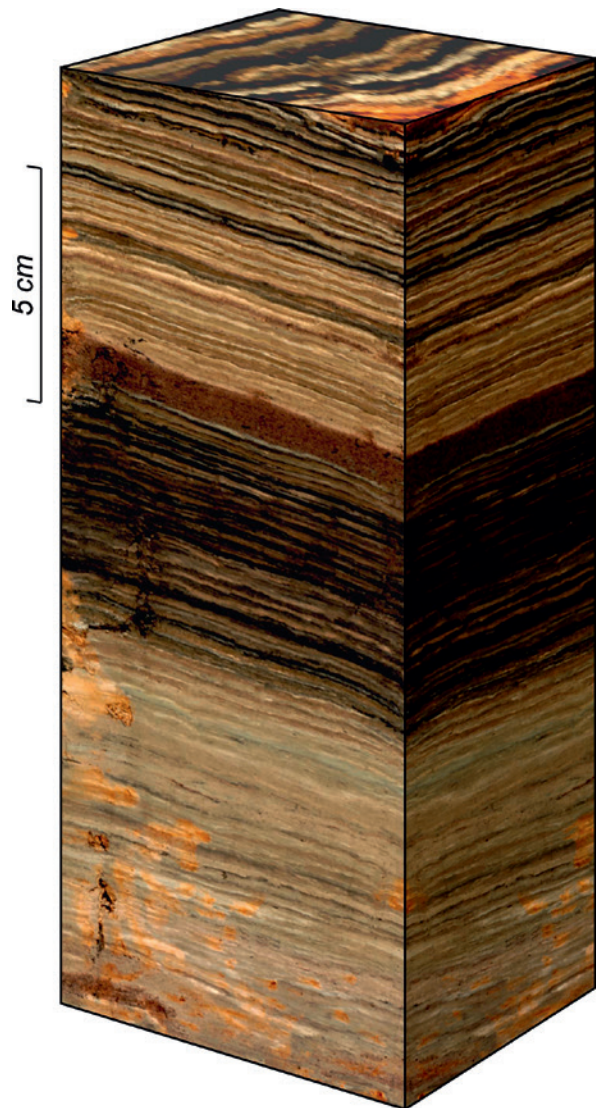


Abb. 4: Sedimentkern mit Warven und Ereignislagen (A. Hendrich, GFZ)

Fig. 4: Sediment core with varves and event layers



Abb. 3: Links: Regenwassersammler in Naryn, Naryn Tal, Zentralasien (Foto: J. Mingram, GFZ; Foto im Hintergrund: B. Plessen, GFZ)

Fig. 3: Left: Rainwater sampler in Naryn, Naryn valley (background), Central Asia

Die Sedimentproben werden am GFZ mit einer automatischen Karbonat-Präparationseinheit aufbereitet und mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer gemessen. Kleine Probenmengen erlauben so die Erstellung hochaufgelöster Klimazeitreihen insbesondere aus warvierten (jährlich geschichteten) Seesedimenten (Abb. 4). Die Isotopenverhältnisse der Karbonatlagen können unter idealen Bedingungen in Temperaturkurven übersetzt werden (z. B. v. *Grafenstein et al., 1999*). Andererseits kann mit Hilfe der Sauerstoffisotopie der Karbonatlagen in ariden Gebieten das Verhältnis von Niederschlag, Evaporation und Temperatur bzw. in karbonatischem Umfeld der detritische Eintrag durch Seespiegelhochstände oder Flutereignisse abgeschätzt werden.



## $\delta^{18}\text{O}$ in Späleothenen (Tropfsteine)

Späleothenen sind Höhlenablagerungen wie Stalagmiten, Stalagtiten oder Sinter. Die Kalkablagerungen entstehen durch das Auflösen des karbonatischen Nebengesteins unter Einwirkung  $\text{CO}_2$ -haltiger, eindringender Grund- und Oberflächenwässer, die durch das Gestein sickern und in Hohlräumen aufgrund der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  Karbonatlagen bilden. Für die Paläoklimatologie werden bevorzugt Stalagmiten genutzt, da sich in ihnen die saisonale Schichtung am besten aufbaut. Das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis der Karbonatlagen wird im Wesentlichen durch den Niederschlag und die Temperatur beeinflusst und kann somit Auskunft über Klimaänderungen in der Vergangenheit geben. Die  $\delta^{18}\text{O}$ - und auch  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können an sehr kleinen Probenmengen der Stalagmiten gemessen werden. Hierzu bohrt man entweder feine Löcher oder fräst sich in Mikrometer-Schritten durch die Lagen (Abb. 5). Stalagmiten bieten zudem den Vorteil einer genauen Datierung mittels der Uran-Thorium- bzw. der  $^{14}\text{C}$ -Methode. Um die Isotopensignatur der Stalagmiten zu interpretieren, werden weitere Zusatzinformationen, z. B. über die Temperatur und Luftfeuchtigkeit innerhalb und außerhalb der Höhle sowie die Intensität und die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags und der Tropfwässer benötigt.

Ein Beispiel für die Interpretation der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Seesedimenten und Späleothenen aus Zentralasien ist in Abb. 6 zu sehen. Die Variation der Ti- und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf der linken Seite der Abbildung zeigen den Eintrag von detritischem Material in den See Son Kol im Tien Shan an (Lauterbach et al., 2014). Die Korrelation mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Karbonate reflektiert hauptsächlich die Isotopenverhältnisse des Niederschlags und die Intensität der Evaporation. Negativere Werte zeugen von einer erhöhten Intensität der Winterniederschläge und niedrigerer Evaporation, positive Werte von dem Einfluss der Sommerniederschläge und



Abb. 5: Parallel zur Wachstumsrichtung aufgeschnittener und polierter Stalagmit aus einer Höhle in Kirgisistan mit feinen Lagen eingespannt in einer Mikrobohranlage (Foto: B. Plessen, GFZ)

Fig. 5: Speleothem from a cave in Kyrgyzstan with fine laminas, cut along the growth direction, polished, and placed into a micro driller

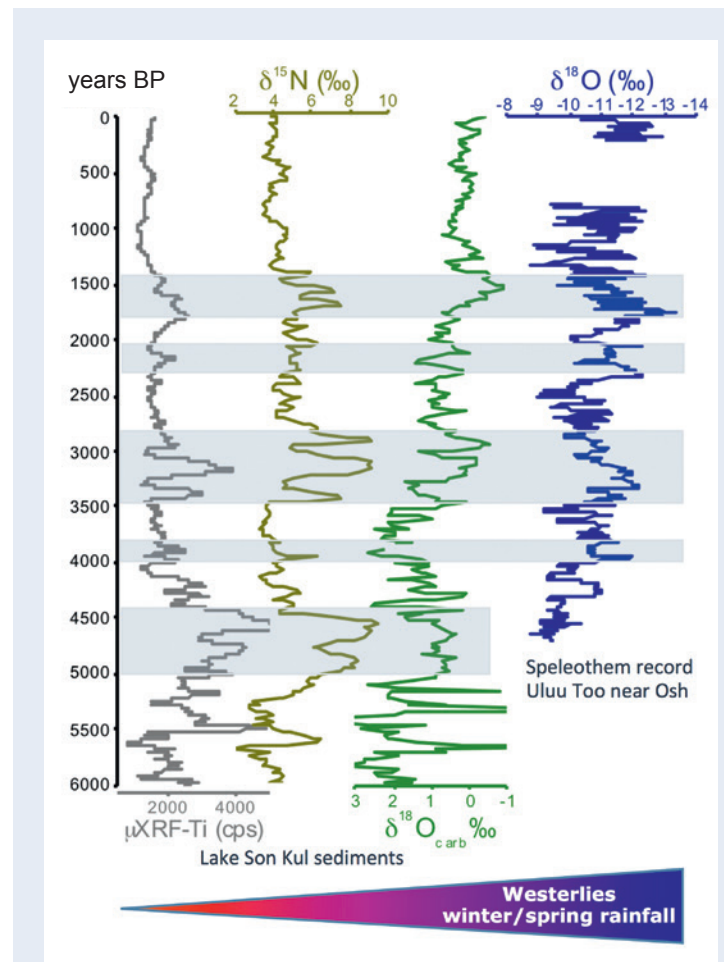


Abb. 6: Intensität der Westwinddrift in Kirgisistan, Zentralasien: Hohe Ti- und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sowie niedrige  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Seesedimenten des Son Kols, die erhöhten Schmelzwassereintrag aufgrund erhöhter Winterniederschläge anzeigen (Lauterbach et al., 2014) in Korrelation mit leichteren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten eines Stalagmiten aus der Nähe von Osh, der erhöhte Winterniederschläge und damit stärkeren Einfluss der Westwinddrift anzeigt (Wolff et al., 2017)

Fig. 6: Intensity of Westerlies in Kyrgyzstan, Central Asia: High Ti and  $\delta^{15}\text{N}$  values and low  $\delta^{18}\text{O}$  values of lake sediments from lake Son Kol represents higher melt water input in correlation with low  $\delta^{18}\text{O}$  values of a stalagmite from Kyrgyzstan, which reflect higher winter precipitation

höherer Evaporation. Auf der rechten Seite ist die Sauerstoffisotopenkurve eines Stalagmiten aus der Fergana-Region dargestellt. Hier reflektieren die niedrigen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ebenfalls eine stärkere Intensität der Winterniederschläge bzw. höhere Werte trockenere Klimabedingungen (Wolff et al., 2017). Diese Werte korrelieren mit den Ergebnissen der untersuchten Seesedimente aus der Region und zeigen in beiden Fällen den variierenden Einfluss der Westwinddrift an.

## $\delta^{18}\text{O}$ in Baumjahren

Der Sauerstoff des organischen Materials von Bäumen stammt aus dem über die Wurzeln aufgenommenen Wasser. Daher ist die Isotopensignatur im Holz eines Jahrrings zu einem erheblichen Teil durch die Isotopensignatur des Niederschlagswassers geprägt, welches der Baum aus dem Boden oder dem tieferen Untergrund entnimmt (Abb. 7; Helle und Schleser, 2004). Bei der Wasseraufnahme durch die Wurzeln und dem Transport im Xylem (Holz) bis zu den Blättern oder Nadeln kommt es zu keiner nennenswerten Verschiebung der Sauerstoffisotopenverhältnisse. Auf Blatt- bzw. Nadelebene führt die Transpiration (Wasserdampf abgabe der Blätter), bei der das leichtere  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  bevorzugt über die Dampfphase an die freie Atmosphäre abgegeben wird, zu einer Anreicherung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Das Ausmaß dieser Isotopenverschiebung im Blattwasser ist im Wesentlichen abhängig von der relativen Feuchte und Temperatur in der Umgebung der Blätter/Nadeln, vom  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwert des Wasserdampfs in der Luft und anderen biochemisch-physikalischen Randbedingungen. Trotz zahlreicher offener Fragen bezüglich der biochemischen Prozesse werden meist hohe Korrelationen zwischen den O-Isotopen von Jahrringzeitreihen und denen des Niederschlags oder der Luftfeuchte festgestellt.

### Beziehungen zwischen Jahrring-Isotopensignaturen und dem Klima

Aufgrund der Fraktionierungsprozesse des Sauerstoffs durch die Transpiration der Blätter und Nadeln sind  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Jahrringen hervorragend geeignet, um die Luftfeuchte zu rekonstruieren. Abbildung 8 zeigt die Rekonstruktion der relativen Luftfeuchte für den subalpinen Südosten des tibetischen Hochplateaus mit Hilfe der Sauerstoffisotope aus mehr als 1500 Jahre alten Wacholdern (Griessinger et al., 2016). Für die klimatische Aussagekraft von Jahrringisotopen ist die Wahl der Baumstandorte entscheidend. Zum Beispiel reagieren Bäume an trockenen Standorten sensibler auf Feuchtigkeitsschwankungen als Bäume an feuchten Standorten. Für Klimarekonstruktionen ist zu Beginn stets eine Kalibrierungsstudie mit rezent vorhandenen, meteorologischen Datenreihen erforderlich (Abb. 7). Fundierte Transfermodelle für andere Standorte und Regionen der Erde werden zurzeit mit Hilfe von Prozessstudien anhand der instrumentellen Monitoringdaten weiterentwickelt, welche deutliche saisonale Schwankungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen im Niederschlag offenbaren (Abb. 7 rechts). Für die Rekonstruktion von Niederschlagsisotopen, die vielfach mit der Temperatur und/oder der Niederschlagsmenge verknüpft sind, gilt es, Bäume mit flachem Wurzelsystem auf gut entwässernden Böden zu wählen. Jüngste Analysen an tropischen Bäumen von der indonesischen Insel Java liefern zudem signifikante Zusammenhänge zu den Niederschlagsmengen und den zugrundeliegenden Ozeanwasser- und Luftströmungen (El Niño Southern Oscillation), was das große Potenzial der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen in Jahrringen für Klimarekonstruktionen dokumentiert (Schöllän et al., 2015). Viele Hochgebirgsstandorte zeigen einen negativen Zusammenhang zu den Niederschlagsmengen des Winters. Die Ursache liegt in der Schmelzwasseraufnahme der Bäume zu Beginn jeder Vegetationsperiode.  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte von Schnee sind deutlich niedriger (bis zu  $-30\text{‰}$ ) als die der Sommerniederschläge (Abb. 2 und 7), was auch GFZ-Niederschlagsanalysen im Tien Shan Kirgisistans

bestätigen. Ist nun das Angebot an isotopisch leichtem Schneeschmelzwasser zu Beginn der Vegetationsperiode hoch, wird ein Großteil der Frühholzzellen eines Jahrrings damit angereichert, mit resultierenden niedrigen Isotopenwerten. Umgekehrt ist bei einer geringmächtigen Schneedecke im Frühjahr und/oder warmen Bedingungen die Evaporation erhöht. Dann wird mehr isotopisch schweres Wasser aufgenommen, was sich in höheren Jahrringisotopenwerten äußert.

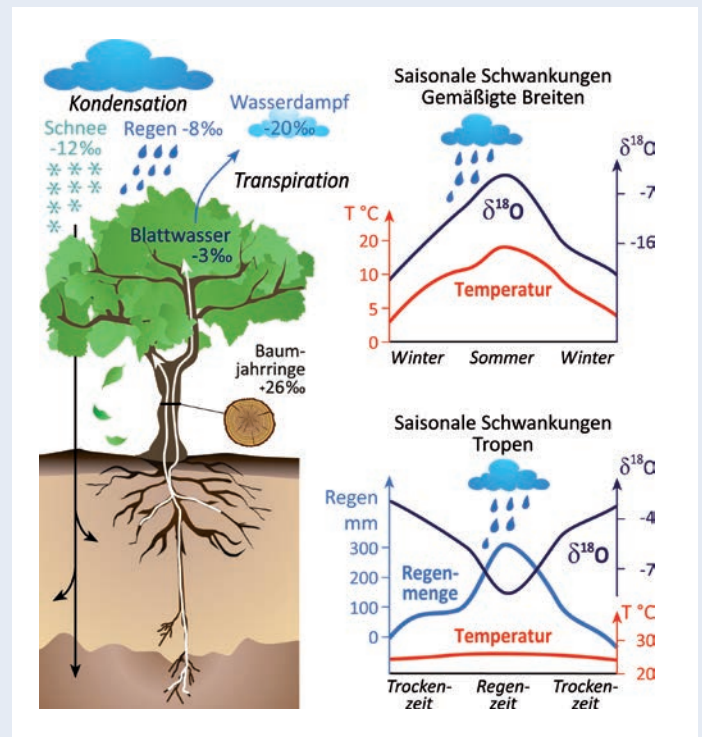


Abb. 7: Einfluss der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags auf die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Baumjahren (links). In den gemäßigten Breiten drückt sich der Zusammenhang zwischen Lufttemperatur und Sauerstoffisotopenverhältnissen des Niederschlags in parallelen saisonalen Schwankungen aus (oben rechts). In den Tropen dagegen sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gegenläufig mit der Niederschlagsmenge verknüpft (unten rechts). Diese Zusammenhänge spiegeln sich in den Sauerstoffisotopenverhältnissen der Jahrringe und Tropfsteine wider.

Fig. 7: Influence of  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation on  $\delta^{18}\text{O}$  of tree rings (left). A strong positive relationship between air temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of precipitation is expressed in parallel seasonal variations observed in temperate regions (top, right). In the tropics an inverse relationship between  $\delta^{18}\text{O}$  of rain and rainfall amount is observed, but no significant correlation to air temperature (bottom, right). All these relations are reflected in the  $\delta^{18}\text{O}$  of tree rings and speleothems.

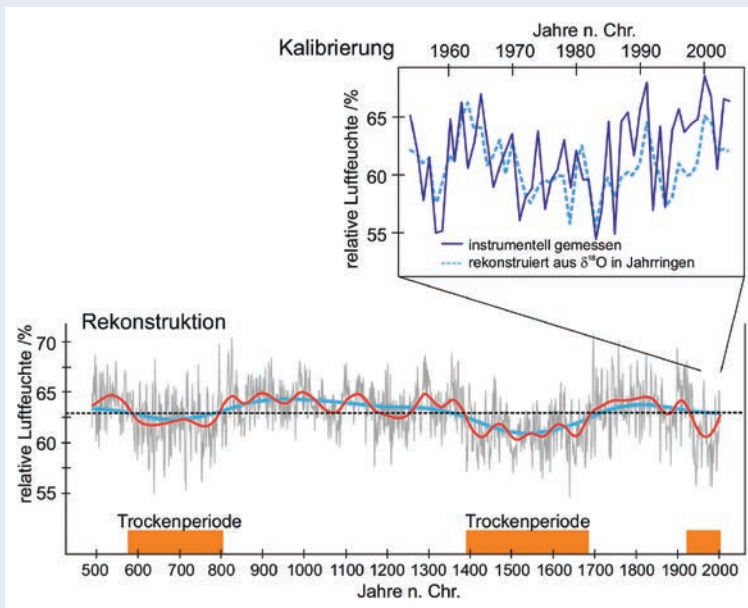


Abb. 8: Oben: Vergleich der aus Jahrringisotopen subalpiner Wacholder aus Südosttibet rekonstruierten relativen Luftfeuchte mit instrumentellen Sommer-Luftfeuchtedaten (Kalibrierungsperiode: 1954 bis 2004). Unten: Jährlich aufgelöste 1500-jährige Rekonstruktion der relativen Sommer-Luftfeuchte für Südosttibet. In den letzten 100 Jahren, wie auch zwischen 1400 bis 1690 n. Chr. und 580 bis 800 n. Chr., war die Region ausgeprägten Trockenphasen ausgesetzt. Die rote und blaue Linie charakterisieren zehn- und hundertjährige Schwankungen (nach Griebinger et al., 2016)

Fig. 8: Top: Reconstructed summer relative humidity from tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  of subalpine junipers from SE-Tibet in comparison with measured relative air humidity (calibration period: 1954 to 2004). Bottom: Annually resolved reconstruction of summer relative humidity for SE-Tibet over the past 1500 years. The region experienced distinct dry periods between 580 to 800AD, 1400 to 1690AD, and from 1920 until today. Red and blue bold lines represent decadal and centennial variations (after Griebinger et al., 2016).

## Zusammenfassung und Ausblick

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in Seekarbonaten, Späleothenen und Jahrringen sind sehr gute Archive für Temperatur, Niederschlag und Verdunstung und somit den Einfluss atmosphärischer Systeme über die Zeit. Gerade die Untersuchung verschiedenster Archive liefert wertvolle Hinweise auf die Paläoklimaentwicklung und erlaubt die Entschlüsselung unterschiedlicher Klimabedingungen. Hierfür ist ein umfangreiches Monitoring erforderlich. In Zentralasien und Asien geben die vorgestellten Untersuchungen wertvolle Hinweise auf die Veränderung von Niederschlag und Temperatur und ermöglichen damit die Rekonstruktion von Klimabedingungen. Mit der Kombination unterschiedlicher Archive aus einer Region kann ein noch höheres Prozessverständnis erreicht werden.

## Literatur

- Araguás-Araguás, L., Froehlich, K., Rozanski, K. (2000): Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. - *Hydrological Processes*, 14, 8, pp. 1341-1355, 10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1341::AID-HYP983>3.0.CO;2-Z.
- Craig, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. - *Science*, 133, 3465, pp. 1702-1703, 10.1126/science.133.3465.1702.
- Epstein, S., Mayeda, T. (1953): Variation of O18 content of waters from natural sources. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 5, pp. 213-224, 10.1016/0016-7037(53)90051-9.
- Griebinger, J., Bräuning, A., Helle, G., Hochreuther, P., Schleser, G. (2017): Late Holocene relative humidity history on the southeastern Tibetan plateau inferred from a tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  record: Recent decrease and conditions during the last 1500 years. - *Quaternary International*, 430, Part B, pp. 52-59, 10.1016/j.quaint.2016.02.011.
- Helle, G., Schleser, G. H. (2004): Interpreting climate proxies from tree-rings. - In: Fischer, H., Kumke, T., Lohmann, G., Flöser, G., Miller, H., von Storch, H., Negendank, J. F. (Eds.), *The Climate in Historical Times: Towards a Synthesis of Holocene Proxy Data and Climate Models*, (GKSS School of Environmental Research), Berlin [u.a.] : Springer, pp. 129-148, 10.1007/978-3-662-10313-5\_8.
- Lauterbach, S., Witt, R., Plessen, B., Dulski, P., Prasad, S., Mingram, J., Gleixner, G., Hettler-Riedel, S., Stebich, M., Schnetger, B., Schwalb, A., Schwarz, A. (2014): Climatic imprint of the mid-latitude Westerlies in the Central Tian Shan of Kyrgyzstan and teleconnections to North Atlantic climate variability during the last 6000 years. - *Holocene*, 24, 8, pp. 970-984, 10.1177/0959683614534741.
- Leng, M. J. (2006): *Isotopes in Paleoenvironmental Research*, (Developments in paleoenvironmental research; 10), Dordrecht : Springer, 307 p.
- Schollaen, K., Karamperidou, C., Krusic, P., Cook, E., Helle, G. (2015): ENSO flavors in a tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  record of *Tectona grandis* from Indonesia. - *Climate of the Past*, 11, 10, pp. 1325-1333, 10.5194/cp-11-1325-2015.
- von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J., Johnsen, S. J. (1999): A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5,000 years B.P. - *Science*, 284, 5420, pp. 1654-1657, 10.1126/science.284.5420.1654.
- Wolff, C., Plessen, B., Dudashvili, A. S., Breitenbach, S. F., Cheng, H., Edwards, L. R., Streecker, M. R. (2017): Precipitation evolution of Central Asia during the last 5000 years. - *Holocene*, 27, 1, pp. 142-154, 10.1177/0959683616652711.

# Wie schnell ändert sich eine Landschaft?

## Kosmogene Nuklide als Zeugen für Erosion und Oberflächenalter

Hella Wittmann, Samuel Niedermann, Dirk Scherler  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*The Earth's surface is constantly changing. Sometimes these changes are very fast. When glaciers shrink or when natural disasters such as landslides or volcanic eruptions occur, their impact on landscapes can directly be observed. Other changes are too slow to be observed by the human eye. Such slow changes still form lofty mountain ranges like the Himalaya, because tectonic forcing has uplifted them persistently by a few millimeters each year over many millions of years. Such mountain ranges affect wind and rain patterns and thus the water cycle, and, by the process of erosion, they deliver sediment to valleys and floodplains where fertile soils form. Rare radioactive or stable cosmogenic nuclides have become the state-of-the-art clocks to time these rates of change in all kinds of landscapes. Produced by cosmic ray bombardment in the atmosphere or in minerals at the Earth's surface, they are used to date landforms and to measure the erosion rate of landscapes. For example, we apply them to constrain the ages of glacial surfaces over hundreds to thousands of years. In river sediments they tell us how fast a mountain range is eroding and how much sediment is exported from a catchment. When buried in the sedimentary record, they inform us on erosion rates in the geologic past. Because of their power to infer landscape-forming forces, cosmogenic nuclides allow to predict the impact of changes of the human habitat induced by man.*



Die Erdoberfläche unterliegt konstantem Wandel. Oftmals ist dieser Wandel schnell und auch für das menschliche Auge wahrnehmbar, wie beispielsweise beim Rückzug von Gletschern in Hochgebirgen oder bei Naturkatastrophen wie Vulkanausbrüchen oder Bergstürzen. Doch die Veränderungen der Erdoberfläche vollziehen sich nicht immer so rasch. Auch durch langsame tektonische Bewegungen, die mit Geschwindigkeiten von nur wenigen Millimetern pro Jahr vom Menschen kaum wahrgenommen werden können, entstehen im Laufe von Jahrmillionen Gebirge wie der Himalaya. Diese Gebirge liefern aufgrund ihrer natürlichen Erosion durch Wind, Wasser und Eis abgetragenes Gestein. In flachen Gebieten, wie beispielsweise in Flussauen, sammelt sich dieses Sediment. Aus dieser Schicht bildet sich bei geeigneten Bedingungen in einem langsamen Prozess Boden.

Weil die Erosionsprozesse mit Mikrometern bis Millimetern pro Jahr sehr langsam und für das menschliche Auge nicht sichtbar sind, ist ihre methodische Erfassung nicht einfach. Erschwerend kommt hinzu, dass zahlreiche Prozesse der Erdoberfläche durch den Eingriff des Menschen auf die Erdoberfläche durch Landnutzung verändert wurden. Doch wie lässt sich herausfinden, wie schnell sich ein Gebirge durch tektonische Kräfte aufaltet und wie schnell es wieder abgetragen wird? Sind Erosionsraten konstant oder verändern sie sich mit der Zeit? Wie schnell bildet sich Boden? Und wie alt ist der Boden, auf dem wir gerade stehen?

## Wie tickt die kosmogene Nuklid-Uhr?

Hilfe zur Klärung dieser Fragen bieten winzige Teilchen aus dem Kosmos. Kosmische Strahlung besteht aus hochenergetischen galaktischen Teilchen, die ständig auf Moleküle in unserer Atmosphäre und der obersten Schicht der Erde treffen und dort eine

Kaskade von sogenannter Sekundärstrahlung erzeugen. Durch diese Strahlung entstehen „kosmogene Nuklide“ (Abb. 1), also extrem seltene Varianten bestimmter Elemente, auch „Isotope“ genannt. Dabei werden „terrestrische“ kosmogene Nuklide in Mineralen, also in Bestandteilen von Gesteinen, Sediment oder Boden gebildet. Das am häufigsten benutzte kosmogene Nuklid ist das radioaktive Beryllium-10 ( $^{10}\text{Be}$ ) im Mineral Quarz. Doch nicht alle kosmogenen Nuklide sind radioaktiv. Die Isotope der Edelgase Helium-3 ( $^3\text{He}$ ) und Neon-21 ( $^{21}\text{Ne}$ ) beispielsweise zerfallen nicht, sie sind stabil. Auch sie entstehen in Gesteinen durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung. Da sie nicht zerfallen, können sie zur Datierung sehr alter Oberflächenformen oder zur Erfassung langsamer Prozesse verwendet werden. Mit  $^3\text{He}$  können aufgrund seiner hohen Produktionsrate aber auch sehr junge Oberflächenformen von wenigen tausend Jahren verlässlich datiert werden. Dafür benötigt man Minerale wie Olivin oder Pyroxen, da das leicht flüchtige Helium aus Quarz entweichen kann. Die Datierung mit Olivin oder Pyroxen ist mit  $^{10}\text{Be}$  nicht möglich, dafür wird das Mineral Quarz benötigt. In vulkanischen Landschaften ist Quarz oft nicht vorhanden, so dass die Anwendung von stabilen Edelgasisotopen in diesem Fall einen großen Vorteil darstellt.

Die Bildung von kosmogenen Nukliden und deren Produktionsrate sind heute sehr gut bekannt, so dass sich Erosionsraten und Alter auf der ganzen Welt bestimmen lassen. Jedoch sind die Produktionsraten durch Sekundärstrahlung sehr gering. In einem Gramm Gestein, welches 10 000 Jahre der kosmischen Strahlung ausgesetzt ist, lassen sich nur etwa 100 000  $^{10}\text{Be}$ -Atome finden. Um diese einzelnen Atome radioaktiver kosmogener Nuklide aus dem Mineral abzutrennen, werden hochreine Laboratorien und für die Messung radioaktiver Isotope sehr große und teure Geräte benötigt, sogenannte Beschleunigermassenspektrometer (auch „AMS“ für Accelerator Mass Spectrometer, siehe Toolbox S. 23), für deren Unterbringung Gebäude von Turnhallengröße gebaut werden müssen. Das Deutsche GeoForschungsZentrum GFZ betreibt kein AMS. Die Forscherinnen und Forscher nutzen auswärtige Anlagen, vor allem das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierte AMS an der Universität zu Köln. Edelgase können direkt in Laboren des GFZ analysiert werden; die Messmethode wird im Beitrag von *Stroncik und Niedermann (2017)* beschrieben.

## Bestimmung von Altern oder Erosionsraten?

Grundlage der Oberflächendatierung ist, dass kosmogene Nuklide erst gebildet werden, wenn ein Gestein oder Mineral erstmals an der Erdoberfläche der kosmischen Strahlung ausgesetzt wird. Bei der Datierung vulkanischer Lavaschichten erfolgt die Exponierung durch den Vulkanausbruch. Bei Böden in Nordeuropa begann die kosmogene Nuklid-Uhr zu ticken, als die eiszeitlichen Gletscher

*Links: Durch Gletscher überprägte Landschaft im Shyok-Tal (Karakorum, Indien). Das Alter der Oberfläche im Vordergrund wurde mittels kosmogener Nuklide auf rund 125 000 Jahre bestimmt. Seither ist wenig Boden gebildet worden. Im Tal entstand seit Rückzug der Gletscher eine Flussaue, in der sich infolge hoher Erosionsraten im Liefergebiet viel Sediment angesammelt hat. (Foto: D. Scherler, GFZ)*

*Left: Glacially sculpted landscape in the Shyok Valley (Karakoram, India). The age of the surface seen in the foreground was determined using cosmogenic nuclides to be ca. 125,000 years old. Since then, only little soil has been formed. After the retreat of the glaciers, a floodplain developed in the valley where, due to the high erosion rates of the surrounding mountains, large amounts of sediments have accumulated.*



Kontakt: H. Wittmann  
(hella.wittmann@gfz-potsdam.de)

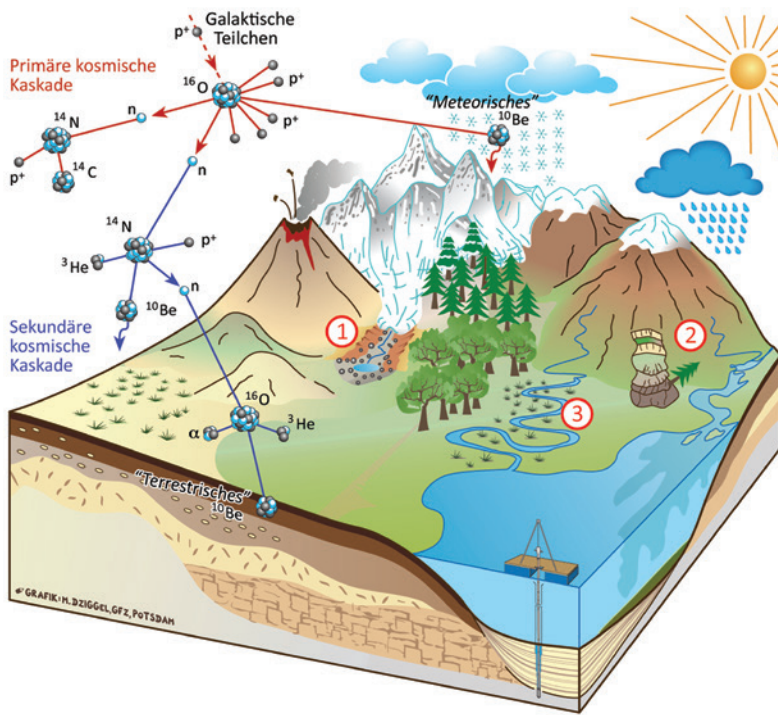


Abb. 1: Bildung kosmogener Nuklide (am Beispiel des  $^{10}\text{Be}$ ) aus galaktischen Teilchen und typische Landschaftselemente, die mittels kosmogener Nuklide untersucht werden. Zusätzlich zu terrestrischen gibt es meteorische kosmogener Nuklide, die in der Atmosphäre bei hohen Strahlungsintensitäten gebildet werden und die Erde über Niederschlag erreichen. Anhand von Beispielen werden Anwendungsmöglichkeiten von terrestrischen kosmogener Nukliden gezeigt: 1) Datierung von Ablagerungen, 2) Erosion im Gebirge und 3) Sedimenttransport von der Sedimentlieferzone im Gebirge bis in die Überflutungsebene.

Fig. 1: Production of cosmogenic nuclides (using the example of  $^{10}\text{Be}$ ) by cosmic rays and typical elements of landscapes that can be studied using cosmogenic nuclides. In addition to terrestrial cosmogenic nuclides, meteoric cosmogenic nuclides are produced in the atmosphere at high levels of cosmic ray intensity, and reach Earth's surface through rain and snow. We present for the application of terrestrial cosmogenic nuclides: 1) Dating of landforms, 2) determining erosion rates for mountain habitats, and 3) sediment transport from the sediment source in the mountains to the sediment sink in the floodplain.

abschmolzen und das Gestein freigelegt wurde. Die kosmische Strahlung dringt nur in die oberen paar Meter der Erdkruste vor. Deshalb tickt die Uhr nur in der obersten Erdschicht. Je älter eine Ablagerung ist, d. h. je länger sie der Sekundärstrahlung ausgesetzt war, desto mehr Atome eines kosmogener Nuklids werden gebildet. Bei jungen Ablagerungen lassen sich dementsprechend nur geringe Konzentrationen finden.

Kosmogene Nuklide können aber nicht nur zur Oberflächendatierung eingesetzt werden, sondern auch bei langsamen aber stetigen Prozessen wie der Erosion von Gesteinsschichten oder Boden. In diesem Fall werden nicht Alter, sondern Erosionsraten bestimmt. Aufgrund seiner Halbwertszeit von 1,4 Mio. Jahren ist das meist hierzu verwendete  $^{10}\text{Be}$  in der tiefen Erdkruste nicht vorhanden, so dass die Stoppuhr dieses Nuklids erst zu ticken beginnt, wenn das Gestein, das Sediment oder der Boden durch Erosion und Verwitterung näher an die Erdoberfläche gelangt. Je schneller die Erosionsrate ist, desto weniger kosmogene Nuklide können in einem bestimmten Tiefenbereich der Erdkruste gebildet werden. In einem Gebirge mit hohen Erosionsraten ist daher die Konzentration kosmogener Nuklide in einer Probe Sediment gering, während sie in einer Region mit geringen Erosionsraten wesentlich höher ist. Mit dem radioaktiven Nuklid  $^{10}\text{Be}$  lassen sich geologische Raten im Bereich von Mikrometern bis Millimetern pro Jahr messen.

### Altersbestimmung von Oberflächenformationen

In vielen subarktischen Landschaften, wie etwa in West- und Nordnorwegen, gibt es markante Hochflächen, die kaum ein Relief aufweisen (Abb. 2). Ihr Alter war in der Vergangenheit umstritten. Während ein Teil der Fachliteratur davon ausging, dass

sie durch die Gletscher der letzten Eiszeit abgeschliffen wurden, wurden sie in anderen Artikeln als Überbleibsel einer sehr alten, später angehobenen Schwemmebene interpretiert. Als Beitrag zu dieser Diskussion wurden am GFZ drei solche Hochflächen in der Umgebung der norwegischen Stadt Tromsø mit kosmogener  $^{21}\text{Ne}$  datiert. Es ergaben sich für die drei Hochflächen Mindestalter von rund 137, 170 und 185 ka (ka = tausend Jahre). Die wahren Alter dürften wegen der wiederholten Unterbrechung der Produktion kosmogener Nuklide durch Eisbedeckung über unbekannte Zeiträume deutlich höher sein, aber eine Entstehung durch späteiszeitliche Prozesse ist damit ausgeschlossen – diese hätten Alter von rund 20 ka ergeben müssen.



Abb. 2: Blick über den Lyngenfjord in der norwegischen Provinz Troms. Sowohl auf der gegenüberliegenden Fjordseite als auch am Horizont sind Hochflächen mit geringem Relief zu erkennen, die mit kosmogener  $^{21}\text{Ne}$  datiert wurden. (Foto: S. Niedermann, GFZ)

Fig. 2: View across the Lyngen Fjord in the Norwegian province Troms. On the opposite side of the fjord and at the horizon, high surfaces with very little relief are visible that were dated with cosmogenic  $^{21}\text{Ne}$ .

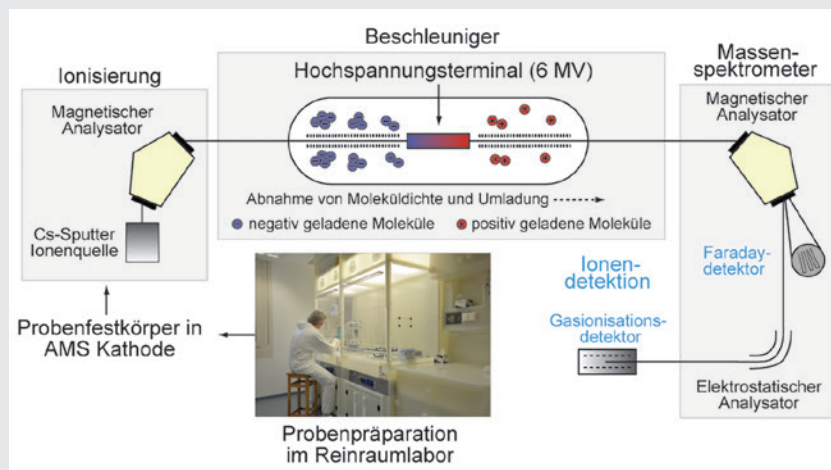
Neben den bekannten aktiven Vulkanen gibt es weltweit eine Vielzahl ruhender Vulkane, die trotz fehlender historischer Aufzeichnungen über Ausbrüche noch vor geologisch kurzer Zeit (wenige tausend Jahre) aktiv waren und jederzeit wieder „erwachen“ könnten. Um das Gefahrenpotenzial solcher Vulkane besser einschätzen zu können, ist es wichtig zu wissen, wann sie in der Vergangenheit ausgebrochen sind und wie lange die Ruhephasen dazwischen dauerten. Sehr junge Laven sind aber mit herkömmlichen Methoden oft schwer zu datieren, wenn z. B. organisches Material für eine Radiokarbondatierung fehlt. Hier bietet sich das kosmogene Nuklid  $^3\text{He}$  an, mit dem Forscherinnen und Forscher des GFZ und der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster Lavafelder in der westtürkischen Region von Kula untersucht haben (Heineke *et al.*, 2016). Für das jüngste Lavafeld ergab sich ein Alter von lediglich  $900 \pm 200$  Jahren, drei weitere sind zwischen 2400 und 3300 Jahre alt. Davor gab es offenbar eine längere Ruhephase, denn ältere Lavafelder wurden mit rund 11 ka datiert. Dieses Alter ist besonders interessant, da in Aschelagen derselben Eruption menschliche Fußspuren gefunden wurden, die bisher als deutlich älter erachtet worden waren.

### Erosionsraten von Gebirgen auf globaler Skala

Obwohl die gesamte Landoberfläche der Verwitterung und Erosion ausgesetzt ist, sind die Raten räumlich sehr verschieden. Gebirgsregionen sind gewissermaßen „Hotspots“, und ihre Erosion

liefert verhältnismäßig mehr Sediment als diejenige gleich großer Flachlandregionen. Doch warum ist das so? Feuchte Luftmassen, die über ein Gebirge ziehen, werden gehoben und kühlen ab, dabei kommt es zu Niederschlag und die Erosion wird begünstigt. Anhand der Konzentration von  $^{10}\text{Be}$  im anstehenden Gestein lassen sich Erosionsraten für nahezu jeden beliebigen Ort im Gebirge ermitteln. Ein beliebiger Trick, um kleinräumige Unterschiede heraus zu mitteln, ist die Bestimmung von Erosionsraten für ganze Flusseinzugsgebiete. Dabei werden Sedimentproben an einer beliebigen Stelle direkt aus dem Fluss genommen und liefern eine mittlere Konzentration an kosmogenen Nukliden für das flussaufwärts gelegene Einzugsgebiet. Auf diese Weise wurden in den letzten 20 Jahren weltweit schon über 2500 Erosionsraten ermittelt, vor allem in Gebirgsregionen (Abb. 3). Die geringsten Erosionsraten liegen bei etwa 1 mm in 1000 Jahren in der Atacamawüste und die höchsten bei fast 10 mm pro Jahr, anzutreffen z. B. im Himalaya oder den europäischen Alpen. Diese Daten zeigen, dass von den vielen Einflussfaktoren auf die Erosion das Relief, also die Steilheit einer Landschaft, besonders große Bedeutung hat. Wie genau Temperatur und Niederschlag die Erosionsraten beeinflussen, ist hingegen noch nicht abschließend geklärt. Wie also reagieren Landschaften auf Klimaschwankungen und wie veränderlich sind Erosionsraten? Die Anwendung von  $^{10}\text{Be}$  in datierten Flussterrassen erlaubt es, auch diese Frage zu beantworten. Flussterrassen im Himalaya zeigen beispielsweise, dass die Erosionsraten am

### Beschleunigermassenspektrometer Accelerator Mass Spectrometer (AMS)



**Ionisierung:** Ionisierung von negativ geladenen (Oxid-) Molekülen mittels Cäsium-Quelle

**Massenseparation:** Beschleunigung auf bis zu  $6 \times 10^6$  eV, Entfernung des Sauerstoffs, Umladung in positive Ionen im Beschleuniger; Trennung aufgrund der Ionenmasse im magnetischen Feld (Massenspektrometrie)

**Ionendetektion:** Faraday-Detektor für stabiles Referenznuklid, Gas-Ionisationsdetektor zur Zählung einzelner kosmogener Nuklide (Atome)

**Anwendung:** Präzise Bestimmung der Mengen einzelner Atome aus Verhältnissen des kosmogener Nuklids zum stabilen (bekanntem) Referenznuklid (z. B.  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  oder  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )

**Analysiertes Material:** Gestein, Sediment, Boden, Minerale, Wasser, Eis, organisches Material

**Probenpräparation:** Chromatographische Trennung des Elements von Interesse, Zugabe von 150-300 µg des stabilen Referenznuklids, Probeneinführung ins AMS als Festkörper in einer Kathode

**Probenmenge pro Messung:** 0,1-100 g Mineral (je nach Alter/Erosionsrate und Nuklidensystem);  $10^4$  bis  $10^8$  Atome des kosmogener Nuklids

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:** 2% ( $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ )

**Standorte in Mitteleuropa:** Universität zu Köln, Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, ETH Zürich, Cèrège (Aix-en-Provence), SUERC (Glasgow)

Ende der letzten Kaltzeit höher gewesen sind als in den letzten 1000 Jahren (Scherler et al., 2015).

### Der langfristige Sedimentaustrag des Amazonasgebiets

Gut ein Zwanzigstel des gesamten global durch Flüsse transportierten Sediments aus Gebirgen, nämlich eine Milliarde Tonnen, bewegt sich jedes Jahr durch den gesamten südamerikanischen Kontinent. Diese Zahl wurde von Hydrologinnen und Hydrologen ermittelt, die über Jahre hinweg die Menge an Schwebstoffen gemessen haben. Solche Messungen sind allerdings sehr zeitaufwendig, weil die Schwebstoffe täglich aus dem Wasser gefiltert werden müssen und auch der Wasserabfluss bekannt sein muss. Mittels kosmogener Nuklide kann die Sedimentmenge mit einer einzigen Probe Flusssediment bestimmt werden, das dem Fluss mittels Greifern entnommen wird (Abb. 4). Die Konzentration des kosmogenen  $^{10}\text{Be}$  im Sediment des Amazonasflusses zeigt, dass fast sämtliches Material aus dem Andengebirge stammt. Nur sehr wenig kommt aus den uralten kratonischen Gebirgen des brasilianischen und des Guyana-Schilds hinzu, denn diese sind im Gegensatz zu den Anden geologisch gesehen schon lange inaktiv. Dementsprechend ist die Konzentration an  $^{10}\text{Be}$  im Sediment der kratonischen Schilde viel höher, weil hier die Erosionsrate viel niedriger ist (Abb. 4). Diese  $^{10}\text{Be}$ -Konzentrationen können nun in Erosionsraten und somit auch in Sedimentmengen für das gesamte Einzugsgebiet des Amazonas umgerechnet werden (Wittmann et al., 2011). Addiert man die Sedimentmengen, die in allen Flusseinzugsgebieten der Anden entstehen (Abb. 4), sind dies 610 Mio. Tonnen pro Jahr. Diese Zahl ist ungefähr identisch mit der Menge, die mit Schwebstoffmessungen ermittelt wurde. Da Schwebstoffmessungen den Sedimenttransport messen, kos-

mogene Nuklide aber die Sedimentproduktion im Gebirge, zeigt deren Übereinstimmung, dass sämtliches Sediment, welches in den Anden produziert wird, auch in den Atlantik gelangt. Ein Auffangbecken für Sediment ist der Amazonas heute also eher nicht. Vergleicht man den Beobachtungszeitraum beider Methoden, der nur 20 Jahre für die Schwebstoffmessungen beträgt, aber rund 2000 Jahre für kosmogene Nuklide, so ist überraschend, dass die Sedimentmengen beider Methoden anscheinend kaum mit z. B. der Änderung der Landnutzung schwanken. Die ähnlichen Resultate dieser völlig unterschiedlichen Methoden zeigen also, dass das Amazonasbecken als ein großer „Puffer“ dient, der wegen seiner Größe Änderungen im Sedimenttransport abfedern kann.

### Ausblick

Kosmogene Nuklide liefern Antworten auf viele grundlegende Fragen zur Entstehung der Erdoberfläche. Wie schnell laufen Prozesse wie Erosion in Gebirgen und Sedimenttransport in Flussauen ab und waren sie konstant über geologische Zeiträume? Wie alt sind vulkanische Ablagerungen und gibt es Muster in den Altern der Vulkanausbrüche? Die Beantwortung solcher Fragen hat jedoch nicht nur wissenschaftlichen Wert, sondern sie ist auch gesellschaftlich relevant. Denn nur durch Quantifizierung vergangener Prozesse und deren Geschwindigkeiten können wir einschätzen, wie sich durch den Menschen bedingte Veränderungen, etwa durch veränderte Landnutzung oder auch die globale Erwärmung, auf die Entwicklung unserer Erdoberfläche auswirken. Beispielsweise ist durch den Vergleich mit den natürlichen, mittels kosmogener Nuklide gemessenen Bodenabtragungsraten bekannt, dass die

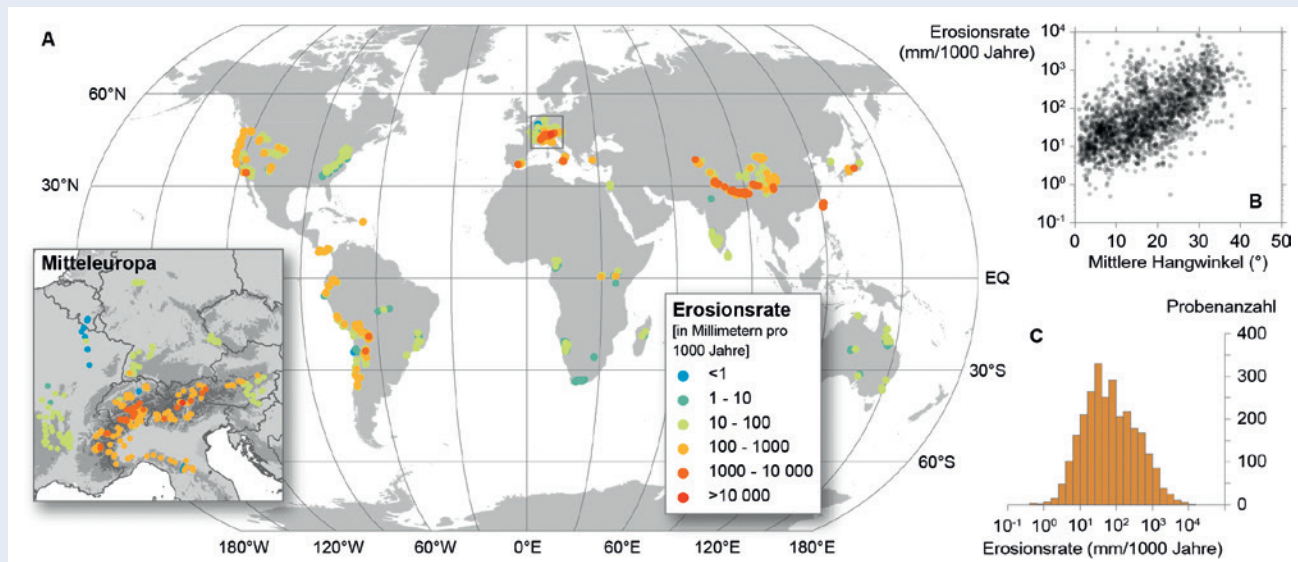


Abb. 3: Globale Übersicht von Erosionsraten, die mithilfe von kosmogener  $^{10}\text{Be}$  in Flusssedimenten ermittelt wurden. Die Daten wurden von M. Busse im Rahmen einer Masterarbeit an der Freien Universität Berlin aus existierenden Publikationen zusammengestellt.

Fig. 3: Global compilation of erosion rates determined using cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  in river sediment. The data were compiled from existing publications by M. Busse in the course of a Master's thesis at the Freie Universität Berlin.



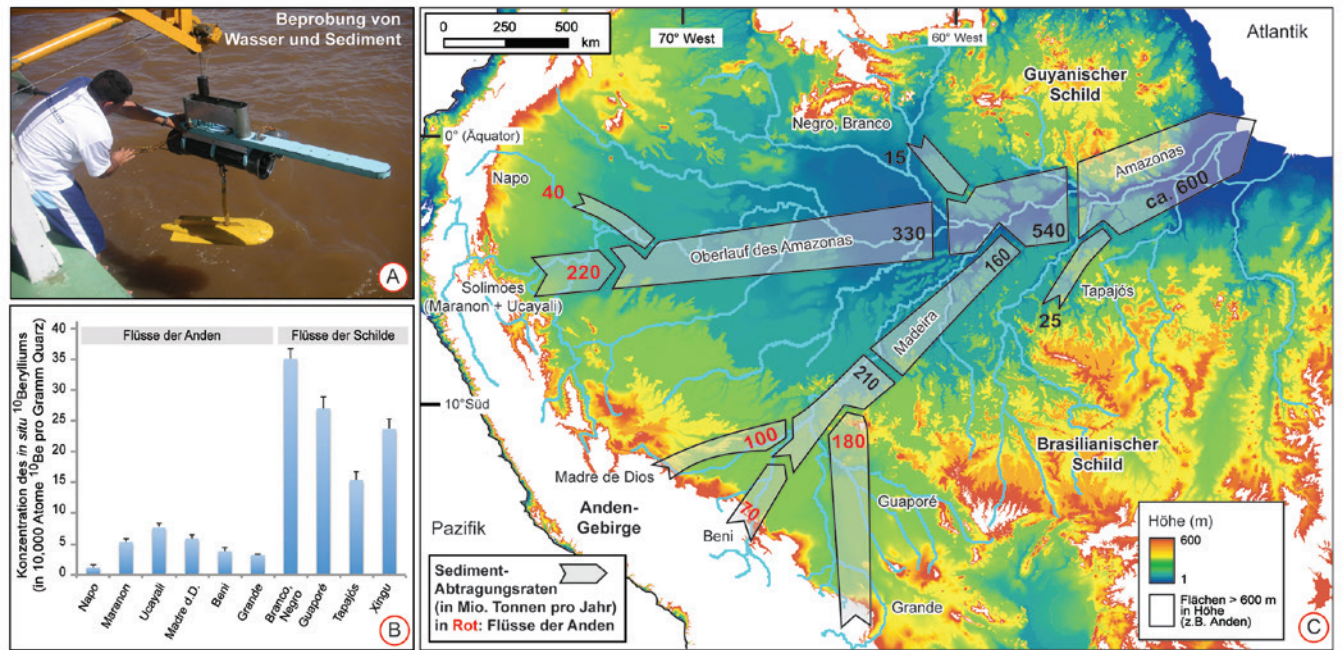


Abb. 4: Kosmogene Nuklide ermitteln langfristigen Sedimentaustrag im Amazonasgebiet. A) Beprobung von Wasser und Sediment im Amazonas. B) Unterschiedliche Landschaften erzeugen unterschiedliche <sup>10</sup>Be-Konzentrationen: die der schnell erodierenden Anden sind niedrig, die der langsam erodierenden Schildregionen hoch. C) Sedimentbudget des Amazonasbeckens ermittelt durch kosmogener <sup>10</sup>Be. Die roten Zahlen ergeben zusammen rund 600 Mio. Tonnen Sedimentproduktion pro Jahr in den Anden.

Fig. 4: Long-term sediment export determined by cosmogenic nuclides in the Amazon basin. A) Sampling of water and sediment in the Amazon River. B) Different landscapes reveal different <sup>10</sup>Be concentrations: those of the rapidly eroding Andes are low, and those of the slowly eroding cratonic shields are high. C) Sediment budget of the Amazon Basin from cosmogenic <sup>10</sup>Be. Red numbers combined indicate a sediment production of ca. 600 million tons per year in the Andes.

heutigen Bodenerosionsraten in vielen durch den Menschen beeinflussten Regionen um ein Vielfaches höher sind (z. B. Niedermann et al., 2014). Die zeitliche Rekonstruktion von Erosionsraten und Altern von Oberflächen mittels kosmogener Nuklide und deren Korrelation mit Klimaschwankungen und Änderungen in der Landbedeckung birgt daher beträchtliches Potenzial zum besseren Verständnis des Systems Mensch – Erde – Umwelt.

Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Maurice, L., Guyot, J.-L., Filizola, N., Kubik, P. W. (2011): Sediment production and delivery in the Amazon River basin quantified by in situ-produced cosmogenic nuclides and recent river loads. - Geological Society of America Bulletin, 123, 5-6, pp. 934-950, 10.1130/B30317.1.

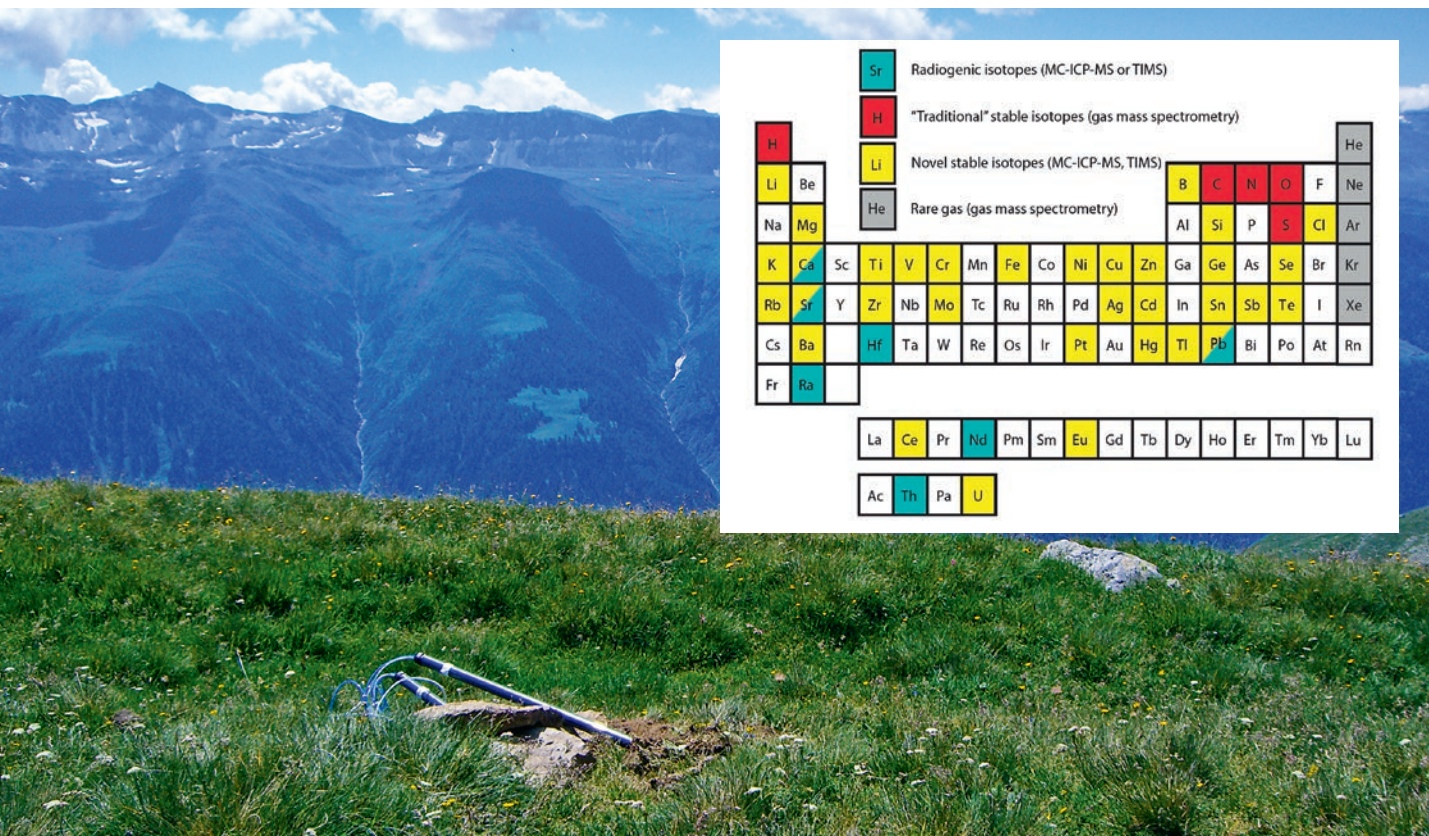
## Literatur

- Heineke, C., Niedermann, S., Hetzel, R., Akal, C. (2016): Surface exposure dating of Holocene basalt flows and cinder cones in the Kula volcanic field (Western Turkey) using cosmogenic <sup>3</sup>He and <sup>10</sup>Be. - Quaternary Geochronology, 34, pp. 81-91, 10.1016/j.quageo.2016.04.004.
- Niedermann, S., Decker, J., Kounov, A., de Wit, M. (2014): Die Erosion des südafrikanischen Hochplateaus: Folgerungen für Tektonik, Klimageschichte und die Nachhaltigkeit der Bodenbewirtschaftung. - System Erde, 4, 2, pp. 32-37, 10.2312/GFZ.syserde.04.02.5.
- Scherler, D., Bookhagen, B., Wulf, H., Preusser, F., Strecker, M. R. (2015): Increased late Pleistocene erosion rates during fluvial aggradation in the Garhwal Himalaya, northern India. - Earth and Planetary Science Letters, 428, pp. 255-266, 10.1016/j.epsl.2015.06.034.
- Stronck, N., Niedermann, S. (2017): Edelgase – Fenster zum Erdinneren. - System Erde, 7, 1, pp. 66-71.

# Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem und der Reaktor der Erdoberfläche

Jan A. Schuessler, Friedhelm von Blanckenburg  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

To satisfy the increasing demand for food, water, raw materials, and energy resources, we need to understand the fundamental interactions between the solid earth and its surface. These interactions shape landscapes and provide the basis for sustaining ecosystems. The research field of metal stable isotope geochemistry that emerged over the past two decades has substantial potential to contribute towards this understanding. Advances in mass spectrometry facilitated precise measurements of stable isotope ratios of metal and metalloid elements (e.g., Li, B, Mg, Si, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, etc). As novel biogeochemical process tracers they now begin to complement the traditional stable isotope systems (H, C, O, N, S). Here, we present a brief introduction in the Earth surface weathering reactor and show how stable isotopes trace the dissolution of rocks by interaction with fluids and subsequent soil formation. Also, the uptake of nutrients into plants produces a characteristic isotope fingerprint. We illustrate the isotopic legacy of processes initiated at the nanometer scale and propagated to the global scale. Combining isotope studies of modern ecosystems with studies of the Earth's past surfaces as disclosed from geological archives will enable new discoveries on the evolution of our planet millions of years back and into its future. Exploiting this 'new periodic table' promises new insights into the nature of a multitude of reactions, thereby bridging several disciplines such as geochemistry, geology, biology, hydrology and life sciences.



## Die Erdoberfläche – Ein dynamisches System

Viele Prozesse, die die Erdoberfläche formen, laufen über so lange Zeiträume ab, dass sie sich der direkten Beobachtung während der Lebenszeit eines Menschen entziehen. Doch diese Prozesse bilden die Grundlage für die heutige Nutzung der Erdoberfläche. Aufgrund des steigenden Bedarfs an Nahrung, Wasser und mineralischen sowie auch Energierohstoffen greift der Mensch heute in viele dieser natürlichen Prozesse ein. Damit transformiert er eine Landschaft, die sich über tausende oder sogar Millionen von Jahren bildete. Um die Folgen dieses rasanten Eingriffs in Landschaften und Ökosysteme abschätzen zu können, sind Methoden nötig, die die langsamen, Erdoberflächen formenden Interaktionen zwischen der festen Erde, dem Wasser und der Atmosphäre abbilden und somit erlauben, sie in das Verhältnis zu den heutigen, rasanten Veränderungen zu setzen.

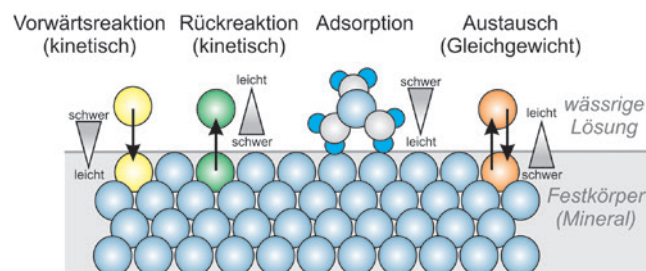
Einen Beitrag hierzu könnten die Systeme der stabilen Metallisotope liefern. Auf Metallisotopen beruhende Messmethoden sind innovative Werkzeuge für Untersuchungen der heutigen Umwelt und der Erdgeschichte. Sie sind sowohl Indikator für die Herkunft der Elemente als auch für die Prozesse, die sie zwischen biogeochemischen Reservoiren verteilen. Diese modernen analytischen Messmethoden besitzen das Potenzial, biologische und anorganische Elementkreisläufe zu identifizieren und zu quantifizieren. Gerade an der Erdoberfläche spielen sich sehr komplexe chemische, physikalische und biologische Prozesse ab. Diese Stoffkreisläufe laufen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab und finden dort statt, wo Fels auf Leben trifft: an der Schnittstelle zwischen der Lithosphäre und der Atmosphäre. Dort bewirken Wasser und kleinste Organismen wie Pilze und Bakterien eine Vielzahl von Reaktionen. All diese biogeochemischen Elementkreisläufe hinterlassen einen messbaren Isotopenfingerabdruck. Metallisotope dienen also der Untersuchung von Prozessen auf allen räumlichen und zeitlichen Skalen – von der Bildung bzw. Abtragung von Böden und Klimaänderung, bis hin zu Gebirgshebung und -erosion über geologische Zeiträume. In diesem innovativen Forschungsgebiet stehen die

*Links: Schweizer Alpen: Felsige Berggipfel und bodenbedeckte Hänge. Zur Untersuchung von Erdoberflächenprozessen anhand isotopengeochemischer Fingerabdrücke einer Vielzahl von Elementen des Periodensystems werden Bodenproben und Bodenwasserproben mittels Vakuumsaugkerzen (Lysimeter) aus verschiedenen Tiefen entnommen und im Labor am GFZ analysiert. (Foto: J. A. Schuessler, GFZ)*

*Left: Swiss Alps: Rocky mountain peaks and soil covered slopes. To investigate Earth surface processes using isotope geochemical fingerprints of numerous elements of the periodic table, soil samples and soil water samples from different depths using vacuum lysimeters are taken in the field and analysed in the GFZ laboratories.*



**Kontakt:** J. A. Schuessler  
(jan.schuessler@gfz-potsdam.de)



*Abb. 1: Fraktionierungsprozesse stabiler Isotope an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und Wasser. Kinetische Isotopenfraktionierung entsteht bei gerichteten Reaktionen, bei denen bevorzugt leichte Isotope im Reaktionsprodukt angereichert werden. Dabei ist der Unterschied zwischen der Rate der Vorwärtsreaktion (gelb) und der Rückreaktion (grün) bestimmend für die isotopischen Unterschiede zwischen den Reaktionspartnern. Bei Adsorption von Molekülen an Festkörperoberflächen (blau) und bei Austauschreaktionen (orange) zwischen der flüssigen und der festen Phase im isotopischen Gleichgewicht entsteht Isotopenfraktionierung durch Unterschiede in den Bindungsenergien der Reaktionspartner.*

*Fig. 1: Illustration of isotope fractionation at the solid-fluid interface. Kinetic isotope fractionation is caused by unidirectional reactions, where light isotopes are enriched in the reaction product. The difference between forward (yellow) and back reaction (green) rate between fluid and solid phases controls the isotopic differences between the reactants. Adsorption of molecules onto solid surfaces (blue) and exchange reactions between liquid and solid phases at isotopic equilibrium (orange) produce isotope fractionation that is governed by differences in the bond energies in different reaction partners.*

Geochemikerinnen und Geochemiker erst ganz am Anfang. Durch kommende grundlegende Studien zu Erdoberflächenprozessen und deren Verknüpfung mit Metallisotopensignalen erwarten wir viele neue Entdeckungen, die unser Verständnis zur Entwicklung der Erdoberfläche in der Vergangenheit, Gegenwart und der Zukunft verbessern.

Begeben wir uns auf eine Reise durch diesen Reaktor der Erdoberfläche. Wenn tektonische Kräfte unverwittertes Gestein in die Nähe der Erdoberfläche bringen, wird es Wasser und chemischen Reagenzien ausgesetzt, wie z. B. verdünnten Säuren und organisch-chemischen Lösungen. Die Minerale in den Gesteinen werden gelöst. Dadurch kommt es zur Freisetzung von Elementen, die entweder in neue, sekundäre Minerale eingebaut werden, wie Tonminerale oder Oxide, oder gelöst im Porenwasserraum verbleiben. Von dort werden die Elemente über kurz oder lang in die Flüsse gespült. Gleichzeitig unterstützen höhere Pflanzen in Verbindung mit Mikroorganismen in ihrem Wurzelbereich die Auflösung der Minerale und nehmen große Mengen der so freigesetzten Nährstoffe auf. Als

Pflanzenstreu kehren die Elemente zurück auf die Erdoberfläche. Grabende Tiere und Pflanzenwurzeln vermischen die Tonminerale mit dem organischen Material und tragen so zur Bodenbildung bei. Sobald Boden entsteht, wird er dem Einfluss von Wasser, Wind und Eis ausgesetzt und eine langsame Abtragung durch Erosion beginnt. Dadurch kommt frisches Gestein an die Oberfläche und der ganze Ablauf beginnt erneut. Diese Prozesse bewirken komplexe Rückkopplungen zwischen Mechanismen, die in der Tiefe und an der Oberfläche stattfinden. Dies führt dazu, dass der größte Teil der bewohnbaren Landoberfläche mit Boden bedeckt ist – die Grundlage menschlicher Existenz. Die vielschichtigen Vorgänge bei der Bodenbildung lassen sich mittels Metallisotopen rekonstruieren.

an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit stattfinden und zur Isotopenfraktionierung führen – d. h. zu Veränderungen der relativen Häufigkeiten der Isotope eines Elements. Mit der Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS, siehe Toolbox unten) ist es möglich, diese geringen Veränderungen in den Isotopenverhältnissen von Metallen und Halbmetallen mit hoher Präzision zu bestimmen. Die Veränderungen sind allerdings sehr gering und betragen lediglich ein Tausendstel der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung. Daher werden die Isotopenverhältnisse in einer Probe relativ zu einem internationalen Referenzmaterial angegeben – den sogenannten  $\delta$ -Werten für verschiedene Elemente, wie z. B.  $\delta^{30}\text{Si}$  oder  $\delta^7\text{Li}$ .

### Was sind Metallisotope und wie entsteht Isotopenfraktionierung?

Die meisten Elemente im Periodensystem bestehen aus Mischungen verschiedener Isotope mit verschiedenen relativen Häufigkeiten. Das Element Silizium z. B. besteht aus drei stabilen Isotopen,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$ , mit relativen Häufigkeiten von etwa 92,2%, 4,7% und 3,1%. Allerdings sind diese Häufigkeiten nicht konstant. In chemischen und physikalischen Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen führen die kleinen Massenunterschiede zu Unterschieden in der Verteilung der Isotope. Die Ursache hierfür liegt in den Reaktionsgeschwindigkeiten und Bindungsstärken, die für verschiedene Isotope unterschiedlich sind, wenn sie in Moleküle eingebaut werden. In Abb. 1 sind einige der Prozesse illustriert, die in wässrigen Lösungen

### Isotope identifizieren Nährstoffaufnahme durch Pflanzen

Ein wichtiger Prozess, der große Metallkreisläufe an der Erdoberfläche in Gang setzt, ist die Aufnahme von Metallen durch Pflanzen. Viele Elemente, wie beispielsweise Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen, sind lebenswichtige Nährstoffe für höhere Pflanzen. Nach ihrer Freisetzung aus dem Gestein durchlaufen diese mehrfach den Nährstoffkreislauf der Pflanzen, bevor sie schließlich in die Flüsse gelangen. Bei der Nährstoffaufnahme durch Pflanzen kommt es an der Zellmembran der Wurzel und der Verlagerung innerhalb der Pflanze zur Isotopenfraktionierung. Von besonderer Bedeutung ist hierbei der Mikronährstoff Eisen (Fe), der meist in reduzierter „zweiwertiger“ Form in Mineralen vorkommt. In sauerstoffreichen

Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma  
Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS)



**Massenseparation:** Doppelfokussierung im elektrischen und magnetischen Sektorfeld

**Ionendetektion:** 9 bewegliche Faraday-Detektoren, 3 Sekundärionenervielfacher zur Detektion einzelner Ionen

**Probenpräparation:** Auflösung von Festkörperproben und chromatographische Trennung des zu analysierenden Elements; Probeneinführung in das MC-ICP-MS als Aerosol aus Lösung oder direkte In-situ-Analyse von Festkörperproben im Mikrometerbereich mit Laserablation

**Anwendung:** Präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen der metallischen und halbmetallischen Elemente

**Analysiertes Material:** Gestein, Boden, Minerale, Gläser, Wasser, Meteorite, Pflanzen, Mikroorganismen, Gewebe

**Ionisierung:** Plasma-Ionisierung in einer Argonmatrix mittels Radiofrequenz

**Probenmenge pro Messung:** 50 bis 1000 ng des zu analysierenden Elements

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:** 25 bis 100 ppm

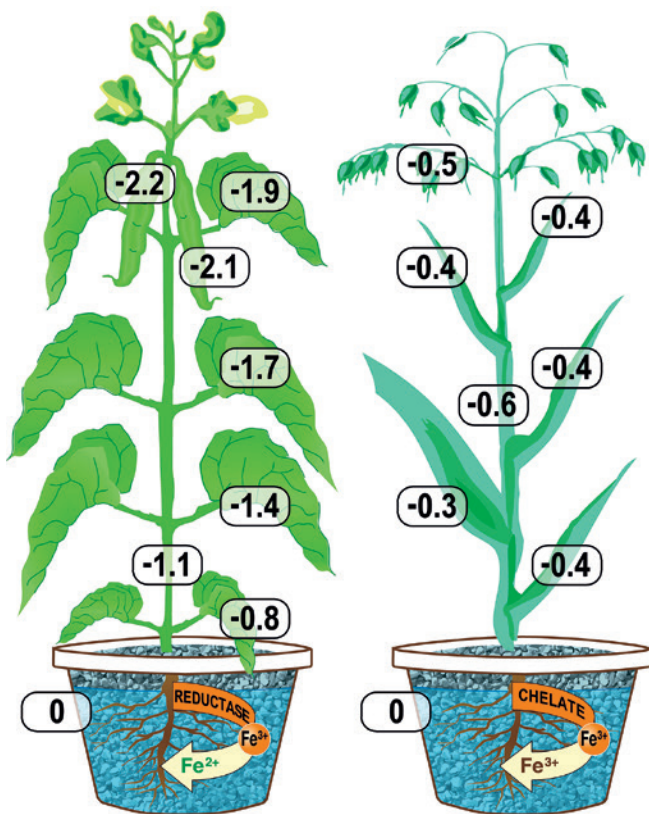


Abb. 2: Wie nehmen Pflanzen ihre Nährstoffe auf? Die Fraktionierung von Eisenisotopen in Pflanzen enthüllt den Mechanismus (Daten aus Guelke und von Blanckenburg, 2007). „Strategie 1“-Pflanzen (Bohnenpflanze links) nehmen durch Eisenreduktion an den Wurzeln bevorzugt leichte Eisenisotope auf ( $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ -Verhältnisse, dargestellt als  $\delta^{56}\text{Fe}$ -Werte relativ zur Nährlösung). Im Gegensatz dazu bilden „Strategie 2“-Pflanzen (Maispflanze rechts) organisch-chemische Komplexe mit dem oxidierten Fe im Boden, welches dann ohne einen Wechsel des Fe-Oxidationszustands und mit geringer Isotopenfraktionierung in die Pflanze aufgenommen wird.

Fig. 2: How do plants take up nutrients? Iron isotope fractionation in plants reveals the mechanisms (data from Guelke and von Blanckenburg, 2007). Here, “strategy 1” plants (left, bean plant) preferentially take up isotopically light iron upon reduction at the roots ( $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  ratios, presented as  $\delta^{56}\text{Fe}$  values relative to the nutrient solution). In contrast, “strategy 2” plants (right, corn) take-up ferric iron from the soil as an organic chemical complex, without changing the redox state of iron and with only minor associated isotope fractionation.

Böden wird dieses „zweiwertige“ zu „dreiwertigem“ Eisen oxidiert, welches sehr schlecht löslich ist und deswegen als Festkörper aus der Lösung ausfällt. Die Fe-Konzentrationen in den Porenwässern sind daher zu niedrig, um den Pflanzenbedarf abzudecken. Daher haben Pflanzen spezielle Aufnahmestrategien entwickelt. Diese unterschiedlichen Mechanismen sind durch Isotopen-Methoden, die am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ angewendet und weiterentwickelt werden, identifizierbar (Abb. 2).

## Isotopenfraktionierung bei der Bodenbildung – heute und in der Vergangenheit

Die Bildung von Tonmineralen und anderen sekundären Verwitterungsprodukten ist einer der wichtigsten Prozesse der Bodenbildung. Stabile Metallisotope helfen, diesen Vorgang quantitativ zu erfassen. Dies soll im Folgenden am Beispiel der Isotope der Elemente Lithium ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ) und Silizium ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ) illustriert werden.

Bei der Verwitterung wird Si und Li aus sich auflösenden Primärmineralen freigesetzt. Als Folge bilden sich sekundäre Verwitterungsprodukte, wie z. B. Tonminerale oder andere halbkristalline Fällungsprodukte. In diesen können die stabilen Isotopenverhältnisse gemessen werden. In Abb. 3a werden Ergebnisse der Si-Isotopenmessungen auf der Mikrometerskala gezeigt, die an einem verwitterten Gesteinsstück (Abb. 3b, c) mit einer am GFZ entwickelten mikroanalytischen Methode – der Femtosekunden-Laserablation-MC-ICP-MS – durchgeführt wurden (Schuessler und von Blanckenburg, 2014; Frick et al., 2016). Die sekundären Verwitterungsprodukte (orange in Abb. 3) sind isotopisch leichter als die unverwitterten Silikatminerale (schwarz). Das isotopisch komplementäre, schwere Si wird mit dem Wasser (blau) aus dem Verwitterungsreaktor in Flüsse ausgewaschen. Die zuvor von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern gemachte globale Beobachtung, dass Si in Flusswasser stets isotopisch schwer ist, kann nun erklärt und auf einen Prozess zurückgeführt werden, der auf der Mikroskala abläuft (Abb. 3a).

Auch das Element Lithium (Li) findet seinen Weg in die Flüsse und danach in die Ozeane. Ein Archiv vergangener Umweltbedingungen sind Foraminiferen – marine Organismen, die Li aus dem Ozeanwasser in ihr Skelett einbauen. Nach dem Absterben der Organismen sinken die Schalen auf den Ozeanboden. Über lange Zeiträume bilden sich daraus Sedimentschichten. So überdauern sie Millionen von Jahren und dienen heute dank ihrer gespeicherten Isotopensignatur als Zeugen der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers ihrer Entstehungszeit. Die Messungen von Li-Isotopen an Foraminiferen zeigen eine deutliche Zunahme der  $\delta^7\text{Li}$ -Werte im Meerwasser über die letzten 50 Mio. Jahre (Abb. 4, Misra und Froelich, 2012).

Eine aufgrund dieser Beobachtung aufgestellte wissenschaftliche Hypothese besagt, dass vor 50 Mio. Jahren große Gebirge auf der Erdoberfläche fehlten. Somit war die Erosion der Kontinente sehr langsam und die löslichen Minerale in der obersten, dünnen Lage des Festgesteins an der Erdoberfläche wurden über lange Zeiträume vollständig aufgelöst. Dadurch wurde das gelöste Li mit der Isotopensignatur des Festgesteins in das Flusswasser und weiter in die Ozeane getragen. Durch die Entstehung hoher Gebirgsketten, wie z. B. des Himalayas, erhöhte sich über die Zeit die globale Abtragungsrate von festem Oberflächenmaterial auf den Kontinenten. Dies führte auch zu erhöhtem Anteil von Li, der in sekundären Tonmineralen gebunden wurde. Diese Tonminerale nehmen bevorzugt isotopisch leichtes Li auf und dadurch wird das verbleibende Flusswasser isotopisch schwerer. Die Flüsse entwässern in die Ozeane und führen zu einer globalen Anhebung der Li-Isotopensignatur des Meerwassers.

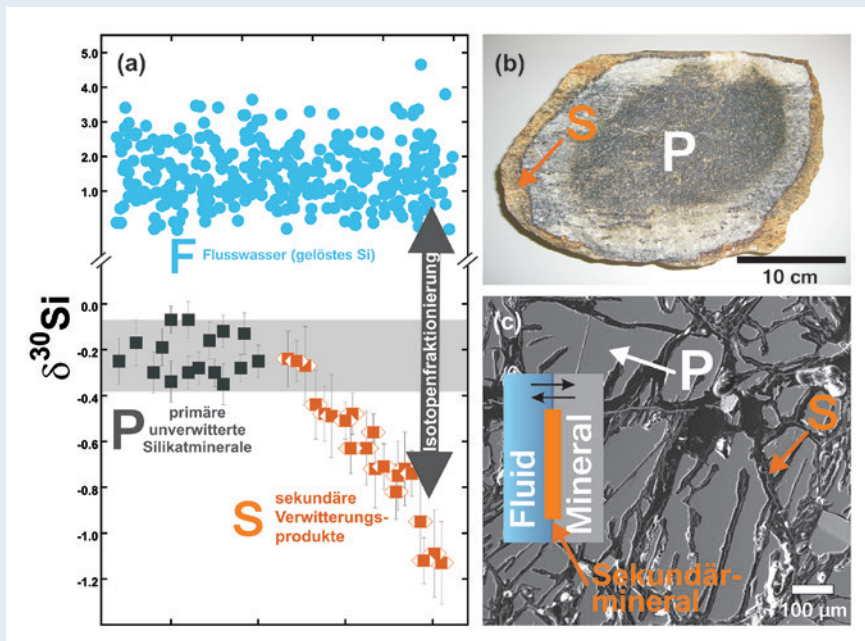


Abb. 3: a) Silizium-Isotopenwerte ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ -Verhältnisse, dargestellt als  $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte), analysiert auf der Mikroskala mit Femtosekunden Laserablation-MC-ICP-MS, an unverwitterten primären Silikatmineralen (P, schwarze Quadrate) und in sekundären Verwitterungsprodukten (S, orange Symbole) in einem konzentrisch verwitterten Gesteinsstück (b) aus Sri Lanka. Daten aus Schuessler und von Blanckenburg (2014). c) Das elektronenmikroskopische Bild zeigt, wo sich sekundäre Verwitterungsprodukte (S) in Rissen und entlang von Korngrenzen der Primärminerale (P) abgelagert haben. Unverwitterte Silikatminerale zeigen  $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte wie Gesteine der kontinentalen Kruste (horizontaler grauer Balken). Die sekundären Verwitterungsprodukte hingegen enthalten isotopisch leichtes Si. Das komplementäre, isotopisch schwere Si wird in Flusswasser (F, Fluide) ausgewaschen (blaue Datenpunkte aus Frings et al., 2016). So lassen sich

Verwitterungsprozesse, die auf der Mikroskala stattfinden, auf die globale Skala mit Hilfe ihres Si-Isotopen-Fingerabdrucks in großen Flüssen verfolgen. (Foto oben rechts: J. A. Schuessler, GFZ)

Fig. 3: a) Si isotope data ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratios, presented as  $\delta^{30}\text{Si}$ ) measured at the microscale in unweathered primary silicate minerals (P, black squares) and secondary weathering products (S, orange symbols) by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS in a spheroidally weathered piece of rock (b) from Sri Lanka. Data from Schuessler and von Blanckenburg (2014). c) The electron microscope image shows the secondary weathering products (S) that formed from fluids in the rock and accumulated in cracks and along grain boundaries of primary silicate minerals (P). The unweathered silicate minerals (P) are identical in  $\delta^{30}\text{Si}$  to rocks from the continental crust (horizontal grey bar). However, secondary weathering products (S) formed between weathered plagioclase crystals contain isotopically light Si. The complementary fluid reservoir (F) of isotopically heavy Si is exported into river water (blue circles, data from Frings et al., 2016). Hence, weathering processes at the microscale can be traced to global Si isotope signatures of rivers.

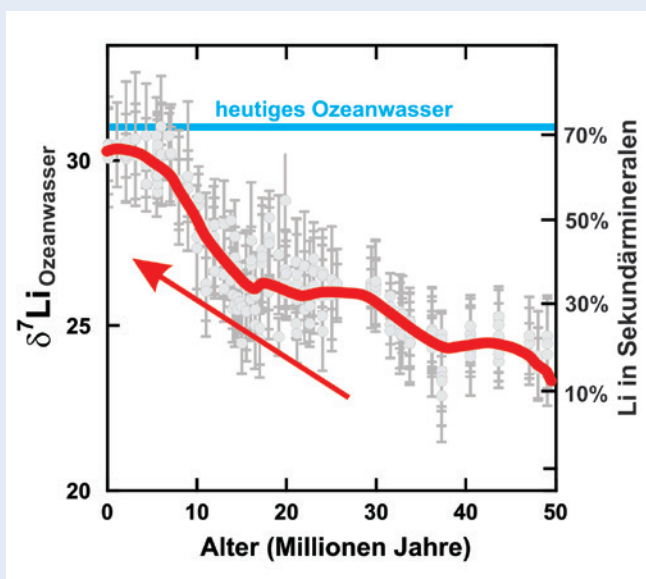


Abb. 4: Lithium-Isotopenzusammensetzung ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ , dargestellt als  $\delta^7\text{Li}$ ) des globalen Meerwassers über die vergangenen 50 Mio. Jahre, basierend auf Messdaten von Foraminiferen aus marinen Sedimenten (linke Achse, Daten von Misra and Froelich, 2012). Die rechte Achse zeigt den Anteil an Li, welcher in sekundären Verwitterungsprodukten (z. B. Tonminerale) gebunden ist und sich in den letzten 50 Mio. Jahren auf Grund zunehmender Gebirgsbildung zu mehr Sekundärmineralbildung verschoben hat (Modellberechnungen nach Bouchez et al., 2013).

Fig 4: Lithium isotope composition ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ , shown as  $\delta^7\text{Li}$ ) of global seawater over the past 50 million years based on data from foraminifera in marine sediments (left axis; data from Misra and Froelich, 2012). The right axis shows the fraction of Li incorporated into secondary weathering products (such as clays) that was altered globally in the last 50 My due to increased mountain building that led to more secondary mineral formation (model calculation from Bouchez et al., 2013).

Diese Änderung im Verwitterungscharakter wurde über ein am GFZ entwickeltes Isotopen-Massenbilanzmodell quantifiziert (Bouchez *et al.*, 2013, rechte Achse in Abb. 4). Die Modellberechnungen zeigen, dass mit der Zeit immer mehr Li in Tonmineralen gebunden wurde, bis zum heutigen globalen Anteil von nahezu 70%. Dies bedeutet, dass die globale Abtragsrate der Erdoberfläche zunahm, gekoppelt an chemische Verwitterungsprozesse. Dies hat bedeutende Auswirkungen auf die Entwicklung des Klimas in der Erdgeschichte, da die zunehmende Silikatgesteinsverwitterung CO<sub>2</sub> konsumiert und somit an den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Kreislauf gekoppelt ist.

### Fazit und metallisotopischer Ausblick

Stabile Metallisotope sind ein vielversprechendes geochemisches Werkzeug, um die Herkunft und das Umweltverhalten einer Vielzahl von chemischen Elementen zu verstehen. In Verbindung mit Massenbilanzmodellen helfen sie bei der Bestimmung der Aufteilung der Elemente in verschiedene biologische und anorganische Kompartimente der Erdoberfläche. Mittels moderner analytischer Messmethoden können sie auf allen räumlichen Skalen angewendet werden und in Verbindung mit geologischen Archiven enthüllen sie Prozesse auch über geologische Zeiträume bis weit in die Vergangenheit. Es ist wichtig, diese Prozesse besser zu verstehen, denn sie bilden die Lebensgrundlage für den Menschen, der von der dünnen Haut der Erdoberfläche, auf der er lebt, abhängig ist. Die moderne Gesellschaft hat einen steigenden Bedarf an Nahrung, Wasser, Rohstoffen und Energie. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist ein grundlegendes Verständnis der Interaktion zwischen der festen Erde, Wasser und der Atmosphäre wichtig. Die Erforschung der Prozesse und die Weiterentwicklung der isotopengeochemischen Methoden stehen erst am Anfang und wir erwarten noch viele spannende Entdeckungen. Die am GFZ geplante Forschung wird zum Fortschritt beitragen, indem sowohl die Methoden im Labor weiterentwickelt, als auch großräumige Feldstudien durchgeführt werden, die die weltweit unterschiedlichen klimatischen und geologischen Bedingungen abbilden.

### Literatur

- Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A. (2013): Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. - *American Journal of Science*, 313, 4, pp. 267-308, 10.2475/04.2013.01.
- Frick, D. A., Schuessler, J. A., von Blanckenburg, F. (2016): Development of routines for simultaneous in situ chemical composition and stable Si isotope ratio analysis by femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. - *Analytica Chimica Acta*, 938, pp. 33-43, 10.1016/j.aca.2016.08.029.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F. (2007): Fractionation of Stable Iron Isotopes in Higher Plants. - *Environmental Science & Technology*, 41, 6, pp. 1896-1901, 10.1021/es062288j.
- Frings, P. J., Clymans, W., Fontorbe, G., De La Rocha, C. L., Conley, D. J. (2016): The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. - *Chemical Geology*, 425, pp. 12-36, 10.1016/j.chemgeo.2016.01.020.
- Misra, S., Froelich, P. N. (2012): Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater: Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering. - *Science*, 335, 6070, pp. 818-823, 10.1126/science.1214697.
- Schuessler, J. A., von Blanckenburg, F. (2014): Testing the limits of micro-scale analyses of Si stable isotopes by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with application to rock weathering. - *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 98, pp. 1-18, 10.1016/j.sab.2014.05.002.

# Stabile Kohlenstoffisotope – Ein Schlüssel zu biologischen Prozessen und Quellen organischer Biomasse in Sedimentsystemen

Kai Mangelsdorf  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*The element carbon forms the basic building block of all organic biomass on Earth. It consists of two stable isotopes with a mass of 12u (atomic mass unit) and 13u. Biological formation, degradation and alteration processes fractionate the carbon isotopes. Biological systems typically prefer the incorporation of  $^{12}\text{C}$  into their biomass and discriminate with regard to  $^{13}\text{C}$ . Thus, the compound-specific carbon isotope analysis on characteristic biomolecules for specific precursor organisms allows to assess biological sources and processes being involved in the biological cycling of carbon and to conclude on environmental and climatic conditions affecting these processes. Here two examples from the ongoing work at GFZ are presented showing the influence of geogenic processes on biological systems. This Geo-Bio-coupling is revealed by analyzing the carbon isotope composition of specific key components in the respective biological carbon system. Carbon sources and biological processes were discovered and the obtained results provide deep insights into the feedback of biological ecosystems to increased levels of greenhouse gas concentration in natural systems.*





Das Element Kohlenstoff stellt den Grundbaustein für die belebte Materie dar. Alle Biomoleküle sind aus Kohlenstoff und Wasserstoff als Grundgerüst aufgebaut. Aufgrund seiner Bindungseigenschaften ermöglicht der Kohlenstoff die Bildung einer großen Anzahl von Verbindungen. Diese Moleküle stellen die Gruppe der organischen Verbindungen dar, aus denen sich das Leben auf unserem Planeten zusammensetzt.

Der Kohlenstoff hat die Ordnungszahl 6 und damit sechs Protonen in seinem Atomkern. Hinzu kommen sechs Neutronen, was dem Kohlenstoff eine Masse von 12u (atomare Masseneinheit) verleiht. Damit könnte das Kapitel der stabilen (nicht radioaktiven) Isotope des Kohlenstoffs schon fast beendet sein, wenn es nicht auch zu einem geringen Teil Kohlenstoff geben würde, der anstelle der sechs über sieben Neutronen verfügt und damit eine Masse von 13u aufweist. Die natürliche Isotopenhäufigkeit des  $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffs liegt bei 98,9% und die des  $^{13}\text{C}$  bei lediglich 1,1%. Dies erscheint zunächst einmal nicht viel, aber aus dem unterschiedlichen prozentualen Einbau dieser beiden C-Isotope in die Biomasse lassen sich wichtige Erkenntnisse über die Quellen des organischen Materials sowie über die biologischen Prozesse bei der Produktion und Umwandlung von organischer Biomasse ableiten.

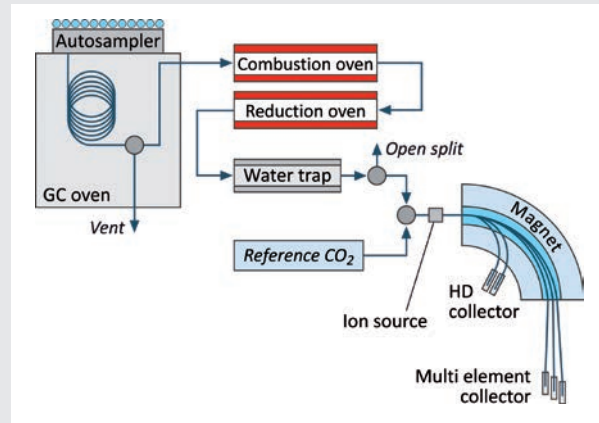
Obwohl der  $^{13}\text{C}$ -Anteil nur sehr gering ist, lässt sich dieser in einem Gaschromatographen (GC) gekoppelt mit einem Kohlenstoffisotopen-Massenspektrometer (IRM-MS) messen (siehe Toolbox rechts). Dabei werden zunächst die Biomoleküle in einem GC chromatographisch getrennt und auf dem Weg ins Massenspektrometer (MS) zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) verbrannt. Im MS wird dann die Menge an  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  spezifisch für das im GC getrennte Biomolekül gemessen und das  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis bestimmt. Das C-Isotopenverhältnis einzelner Verbindungen wird relativ zu einem internationalen Standard, dem Vienna-Pee-Dee-Belemnite-Standard (V-PDB) angegeben, mit dem Kohlenstoffisotopendaten aus den unterschiedlichen Laboren weltweit verglichen werden können. Das  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis wird als  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der Einheit Promille (‰) ausgegeben. Der Standard hat per Definition einen Wert von 0‰. Stoffe mit einem höheren  $^{13}\text{C}$ -Gehalt als der Standard weisen demnach positive, mit einem höheren  $^{12}\text{C}$ -Anteil negative Werte auf.

*Links: Natürlicher Whirlpool (Nordwestböhmen):  $\text{CO}_2$  steigt aus dem Erdmantel bis an die Oberfläche auf und wird durch aufsteigende Blasen in Wasserlöchern sichtbar. (Foto: K. Mangelsdorf, GFZ)*

*Left: Natural whirlpool (northwestern Bohemia):  $\text{CO}_2$  is ascending from the Earth's mantle to the surface, where it is bubbling up in small ponds.*

### Gaschromatographie-Isotopenverhältnis-Massenspektrometer

#### Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC-IRMS)



**Anwendung:** Bestimmung der substanzspezifischen Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ) von Kohlenwasserstoffen

**Analysiertes Material:** Erdöl, Erdgas, organische Extrakte aus Sedimenten, Gestein, Boden, Wasser, Pflanzen, Mikroorganismen

**Ionisierung:** Elektronenstoß-Ionisierung im Vakuum

**Massenseparation:** Fokussierung im elektromagnetischen Sektorfeld

**Ionendetektion:** 6 + 2 Faraday-Auffänger mit Sekundärionenunterdrückung und Verstärker zur Detektion einzelner Ionen

**Probenpräparation:** Extraktion von Biomolekülen, chromatographische Trennung in Substanzfraktionen, Probeninjektion ins GC-IRMS-System, Messung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Signals von Biomolekülen

**Probenmenge pro Messung:** für C-Isotopenmessung 25 ng einer Substanz pro 1  $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen, für H-Isotopenmessung 250 ng

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:**  
C  $\pm$  0,5 ‰, H  $\pm$  3 ‰

Nun würde sämtliche Biomasse das oben beschriebene Verhältnis von  $^{12}\text{C}$  zu  $^{13}\text{C}$  aufweisen, wenn biologische Systeme (und auch physikalische Prozesse) nicht zur Bevorzugung eines der beiden Isotope führen und damit das natürliche Verhältnis verändern würden. Da Verbindungen mit  $^{13}\text{C}$ -Atomen aufgrund physikalischer Eigenschaften stabiler sind und mehr Energie für das Brechen



**Kontakt:** K. Mangelsdorf  
(kai.mangelsdorf@gfz-potsdam.de)

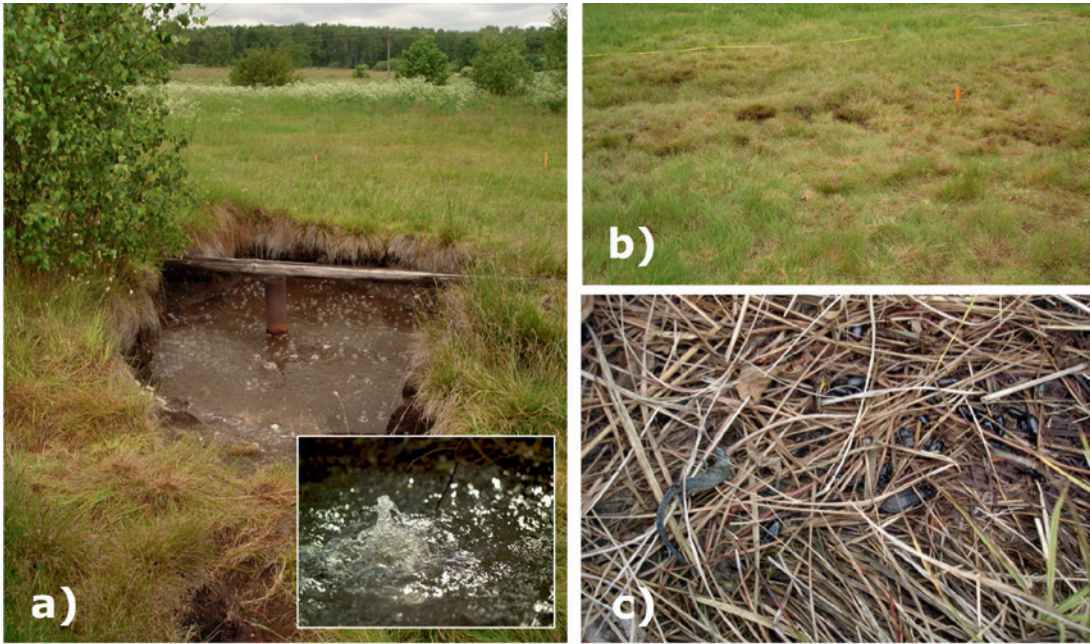


Abb. 1: a) Nasse Mofette nahe der tschechischen Ortschaft Hartoušov in Nordwestböhmen. In Mofetten steigt Mantel-CO<sub>2</sub> bis an die Erdoberfläche auf. b) Trockene Mofette mit spärlicher, abgestorbener Vegetation an derselben Lokation umgeben von üppiger Vegetation. c) CO<sub>2</sub>-gefüllte Mulden in dieser Zone stellen Fallen für kleine Tiere wie z. B. Käfer und Eidechsen dar, die darin ersticken. (Fotos: K. Mangelsdorf, GFZ)

Fig. 1: a) Wet mofette near the Czech village Hartoušov in NW Bohemia. In mofettes mantle-CO<sub>2</sub> is ascending to the surface. b) Dry mofette with lean vegetation in the same area surrounded by lush vegetation. c) CO<sub>2</sub> filled depressions within this area form deadly traps for small animals like beetles and lizards.

der Bindung aufgewendet werden muss, bevorzugen biologische Systeme den Einbau von <sup>12</sup>C und diskriminieren gegenüber dem <sup>13</sup>C. Das bedeutet, dass der relative Anteil des <sup>12</sup>C-Kohlenstoffs in der Biomasse gegenüber dem C-Isotopenverhältnis der Quelle zunimmt. Dieser Vorgang wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Zu einer Isotopenfraktionierung kommt es allerdings nur, wenn die Ausgangsquelle in ausreichender Menge vorhanden ist, um diese biologische Reaktion nicht zu limitieren. Bei limitierter Substratquelle würde diese komplett verbraucht werden und die daraus gebildete Biomasse würde das Isotopensignal der Ausgangsquelle annehmen (Hoefs, 1987).

Mit Hilfe der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse lassen sich die Quellen von Biomolekülen bestimmen. In marinen Systemen bildet das in den Meeren gelöste CO<sub>2</sub> (-6 ‰) oder Hydrogencarbonat (etwa 1 ‰) die Kohlenstoffquelle. Terrestrische Biomasse nutzt das atmosphärische CO<sub>2</sub> zur Photosynthese, welches einen δ<sup>13</sup>C Wert um -8 ‰ aufweist. Marine Biomasse liegt oftmals aufgrund der Isotopenfraktionierung bei der Photosynthese um -21 ‰. Die kohlenstoffisotopische Fraktionierung von Pflanzen ist stark durch unterschiedliche metabolische Prozesse und durch die beteiligten Enzyme bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung geprägt. Diese enzymatisch getriebenen Prozesse sind unterschiedlich zwischen C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und CAM-Pflanzen (CAM für Crassulaceen-Säurestoffwechsel; engl. crassulacean acid metabolism) und führen zu verschiedenen Isotopenfraktionierungen. C<sub>3</sub>-Pflanzen zeigen ein δ<sup>13</sup>C-Signal in ihren Biomolekülen um -28,1 ‰, C<sub>4</sub>-Pflanzen um -13,5 ‰.

CAM-Pflanzen decken den gesamten isotopischen Bereich der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen ab (Farquhar et al., 1989; O'Leary, 1981).

Im Folgenden werden zwei Beispiele aus der Forschung am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ präsentiert, die das Kohlenstoffisotopensignal in der belebten Materie nutzen, um biologische Quellen und Prozesse zu identifizieren. Diese Arbeiten sind in die GFZ-Forschungsthemen Erdoberflächen und Klima sowie Georessourcen eingebettet.

### Mofetten im Egergraben

Im Egergraben im Nordwesten der Tschechischen Republik steigt CO<sub>2</sub> in einer aktiven Bruchstörungszone aus dem lithosphärischen Erdmantel bis an die Oberfläche auf und bildet dort ein Netzwerk aus diffusen Entgasungsstrukturen, den sogenannten Mofetten. Diese CO<sub>2</sub>-Austrittsstellen können z. B. kleine Wasserstellen im Wald oder auf Wiesen und Feldern sein, aus denen das CO<sub>2</sub> wie in einem Whirlpool heraussprudelt oder sie bilden Inseln aus kümmerlicher, meist gelblicher Vegetation in einer üppig grünen Wiesenlandschaft (Abb. 1). Innerhalb dieser Inseln gibt es Bereiche, die keine Vegetation mehr aufweisen. Hier lassen sich in kleinen Mulden Tiere wie Käfer, Schlangen und Vögel finden, die auf der Suche nach Nahrung dort erstickt sind – ein Hinweis darauf, dass in diesen Senken die höchste Konzentration an CO<sub>2</sub> austritt. Während sehr hohe Konzentrationen an CO<sub>2</sub> letale Wirkung haben, können erhöhte Konzentrationen noch akzeptabel sein oder sogar stimulierend wirken.

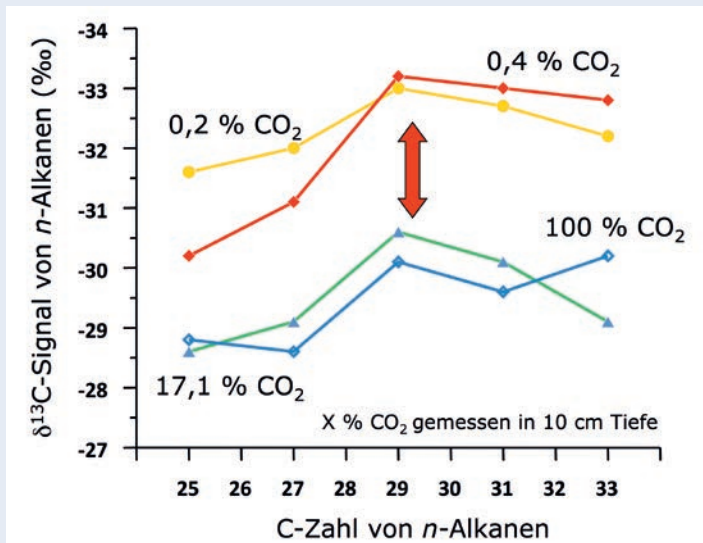


Abb. 2: Komponentenspezifische C-Isotopenzusammensetzung von Blattwachsalkanen unterschiedlicher C-Zahl des Grases *Deschampsia cespitosa* (Rasen-Schmiele) von vier Probenahmestellen im Hartoušov-Mofettenfeld, die sich in ihrer CO<sub>2</sub>-Konzentration in 10 cm Bodentiefe unterscheiden. Die Blattwaxe von den Standorten mit hoher CO<sub>2</sub>-Belastung weisen im Schnitt 2 bis 3 ‰ höhere δ<sup>13</sup>C-Signale auf.

Fig. 2: Compound-specific carbon isotope composition of cuticular wax n-alkanes with different carbon numbers from the grass *Deschampsia cespitosa* from four sites within the Hartoušov-mofette field, characterized by different CO<sub>2</sub> concentrations in 10 cm depth. The plant wax n-alkanes from sites with high CO<sub>2</sub> concentration show 2-3 ‰ higher δ<sup>13</sup>C-signals.

Aus diesem Grund wurden die Mofetten auch als Modellsysteme für die Wirkung des anthropogen erhöhten, atmosphärischen CO<sub>2</sub> auf die Vegetation untersucht. Mofetten beherbergen aufgrund der extremen Bedingungen Pflanzen, die sich an diese Bedingungen anpassen konnten und dort ihre Nische gefunden haben.

In einem Kooperationsprojekt mit der Universität Essen (Angewandte Botanik und Vulkanbiologie, Prof. Dr. H. Pfanz) stellte sich die Frage, wie die Mofettenvegetation auf das aufsteigende Mantel-CO<sub>2</sub> reagiert. Das geogene Mantel-CO<sub>2</sub> hat einen δ<sup>13</sup>C-Wert von -2 ‰, ist also um rund 6 ‰ schwerer als das atmosphärische CO<sub>2</sub>. Eine verstärkte Nutzung des Mantel-CO<sub>2</sub> sollte also zu Biomolekülen mit höheren δ<sup>13</sup>C-Werten führen. Als Untersuchungsobjekt wurde das Gras *Deschampsia cespitosa* (Rasen-Schmiele) beprobt, das sowohl im Bereich der Mofette als auch in der Peripherie zu finden war. Gleichzeitig wurde die CO<sub>2</sub>-Konzentration in 10 cm Bodentiefe an den Probenahmestellen gemessen. Das Gras aus der Peripherie zeigte gutes Wachstum und war satt grün, das Gras aus der Mofette war oftmals eher kümmerlich und gelblich. Die Grashalme wurden im Labor getrocknet, gemahlen und mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, um die Biomoleküle der Blattwaxe, die sogenannten langkettigen n-Alkane, zu gewinnen. Die n-Alkankonzentration in den Grashalmen der Peripherie war verglichen mit der in den Halmen aus der Mofette höher, was auf das bessere Wachstum der Pflanzen am Peripheriestandort zurückzuführen ist. Für die n-Alkane wurde dann das Kohlenstoffisotopensignal mit Hilfe des Isotopen-Massenspektrometers bestimmt. Es zeigte sich, dass die δ<sup>13</sup>C-Werte der n-Alkane aus der Peripherie in der Regel um 2 bis 3 ‰ niedriger waren als die aus dem Mofettenbereich. Das heißt, im Mofettenbereich war relativ zur Peripherie mehr <sup>13</sup>C in die n-Alkane eingebaut. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass das Gras im Bereich der Mofette – obwohl durch die erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Wachstum gehemmt – einen Teil des Mantel-CO<sub>2</sub> in die eigene Biomasse einbaut (Abb. 2).

Neben der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopenbestimmung lässt sich auch das Kohlenstoffisotopensignal der Gesamtbiomasse des Grases bestimmen. Hier wird dem Isotopen-Massenspektrometer ein Elementaranalysator vorgeschaltet, der den gesamten organischen Kohlenstoff der Blätter zu CO<sub>2</sub> verbrennt. Eine solche Elementarkohlenstoff-Isotopenanalyse wurde für Gras aus der Mofette, aus der Peripherie und einem weiter entfernten Referenzstandort durchgeführt. Auch hier zeigte die Probe aus dem Mofettenbereich den höchsten δ<sup>13</sup>C-Wert mit -24,4 ‰, gefolgt von der Peripherie mit -26,5 ‰ und der Referenz mit -29,6 ‰, was im erwarteten Bereich einer C<sub>3</sub>-Pflanze liegt. Dies bedeutet, dass nicht nur im Mofettenbereich, sondern auch in der Peripherie der Mofette geogenes CO<sub>2</sub> in das Gras eingebaut wird. Bringt man dies in Relation zum δ<sup>13</sup>C-Unterschied der geogenen und atmosphärischen Quellen von rund 6 ‰, so wird unter der Annahme, dass das Gras am Referenzstandort zu 100 % atmosphärisches CO<sub>2</sub> aufnimmt, rund 50 % geogenes Mantel-CO<sub>2</sub> in das Gras der Peripherie eingebaut und rund 80 % im Mofettenzentrum. Da CO<sub>2</sub> schwerer ist als Luft, verteilt es sich bodennah und beeinflusst so auch das Gras der Peripherie, wo keine erhöhten Mengen an CO<sub>2</sub> aus dem Boden austreten. Die Ergebnisse zeigen also, dass es an der Mofette zu direkten Wechselwirkungen von geogenen und biogenen Prozessen kommt. Sie liefern damit wichtige Informationen, um die Effekte erhöhter atmosphärischer Konzentrationen des Treibhausgases CO<sub>2</sub> auf die Vegetation zu verstehen und tragen somit zum besseren Verständnis zukünftiger Klimaszenarien bei.

### Karbonatkrusten in der Barentssee

Das zweite Beispiel aus der Forschung befasst sich mit Methanaustrittsstellen auf dem Grund der Barentssee. Diese wurden in einem Kooperationsprojekt des GFZ gemeinsam mit dem Geologischen Dienst Norwegen und der schwedischen Erdölfirma Lundin untersucht. Die Barentssee liegt zwischen Norwegen und Spitzbergen (Abb. 3). Der Meeresboden ist dort in manchen Gebieten übersät mit kleinen Kraterstrukturen, sogenannten „Pock-

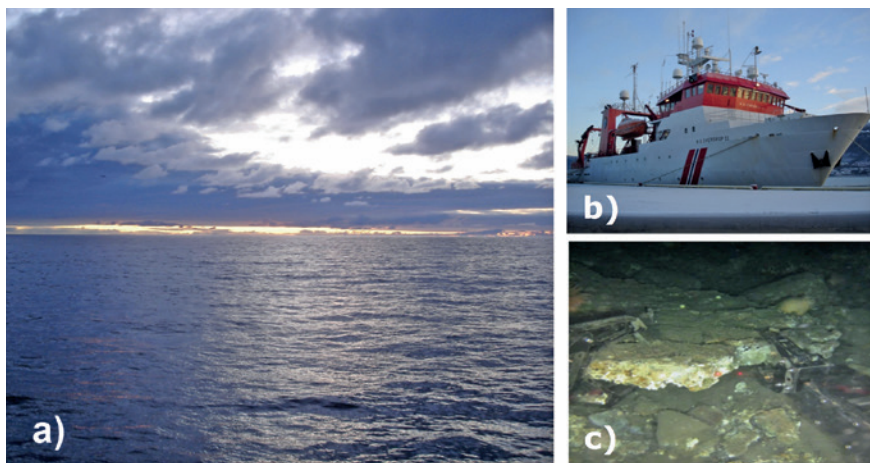


Abb. 3: a) Barentssee zwischen Norwegen und Spitzbergen an einem Novembertag um die Mittagszeit. b) Norwegisches Forschungsschiff Sverdrup vor der Abfahrt aus dem Hafen von Tromsø in Norwegen (Fotos: K. Mangelsdorf, GFZ). c) Karbonatkruste vom Meeresboden der Barentssee, die von einem Tauchroboter beprobt wird (Foto: A. Lepland, Geologischer Dienst Norwegen)

Fig. 3: a) Barents Sea located between Norway and Svalbard at noon time during November. b) Norwegian Research Vessel Sverdrup in Tromsø harbor Norway. c) Carbonate crust from the seafloor of the Barents Sea sampled by a remote operating vehicle (ROV).

marks“, die sehr wahrscheinlich durch Fluidausstoß entstanden sind. Heute scheinen diese inaktiv zu sein. Nickel *et al.* (2012) legen ihren Ursprung in die Übergangszeit von der ausgehenden letzten Eiszeit zum Holozän. Neben diesen inaktiven Systemen gibt es entlang von Störungszonen im Untergrund allerdings noch Gebiete mit Karbonatkrusten auf dem Meeresboden (Abb. 3c). Hier konnte mit Hilfe von Tauchrobotern das Aufsteigen von Gasblasen beobachtet werden. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um Methanaustrittsstellen am Meeresboden handelt und dass es sich bei den Karbonatkrusten um Ausfällungsprodukte im Zuge eines von Mikroorganismen verursachten Prozesses handelt: der anaeroben Methanoxidation, über den die beteiligten Mikroorganismen Energie gewinnen. Während der anaeroben Methanoxidation wird Sulfat aus dem Meerwasser durch sulfatreduzierende Bakterien zu Sulfid reduziert und Methan durch methanotrophe Archaeen zu Hydrogencarbonat oxidiert. Das Hydrogencarbonat kann in Verbindung mit gelösten Calciumionen zur Ausfällung von Karbonat führen.

Mit Hilfe der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopenanalyse konnte nachgewiesen werden, dass der beschriebene mikrobielle Prozess tatsächlich an der Bildung der beobachteten Karbonatkrusten beteiligt war. Hierfür wurden die Karbonatkrusten und das umgebene Sediment hinsichtlich vorhandener Biomoleküle für Mikroorganismen untersucht. Auch hier wurde das Probenmaterial zunächst getrocknet, gemahlen und mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Tatsächlich konnten spezifische Biomarker für die an der anaeroben Methanoxidation beteiligten sulfatreduzierenden Bakterien und methanotrophen Archaeen gefunden werden. Es handelte sich dabei um Biomoleküle aus den Zellmembranen der beteiligten Mikroorganismen. Durch chemische Spaltung konnten charakteristische Fettsäuren als Marker für die Bakterien und spezifische *n*-Alkane als Marker für die Archaeen gewonnen werden. Diese Biomarker wurden anschließend mit Hilfe der GC-IRMS untersucht und das jeweilige Kohlenstoffisotopensignal der einzelnen Verbindungen bestimmt. Methan ist eine Kohlenstoffquelle mit vergleichsweise sehr niedrigen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Das liegt daran, dass Methan in der Regel aus

Abbauprozessen von Biomasse entsteht. Dies kann sowohl biogen als auch thermogen geschehen. Die biogene Methangenesen erfolgt durch methanogene Archaeen, die am Abbau der marinen oder terrestrischen Biomasse beteiligt sind. Aufgrund der biologischen Isotopenfraktionierung wird dabei bevorzugt Methan mit sehr niedrigen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von  $-80$  bis  $-60$  ‰ freigesetzt. Bei der thermogenen Spaltung in tiefen Sedimentablagerungen (Kohlenwasserstoffgenese) entsteht ebenfalls Methan, das niedrigere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweist als die Ausgangsbio-masse. Allerdings ist die Isotopenfraktionierung nicht so groß wie bei der Genese des biogenen Methans, so dass thermogenes Methan  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-60$  bis  $-40$  ‰ aufweist.

Da die an der anaeroben Methanoxidation beteiligten Mikroorganismen den Methankohlenstoff in ihre Biomasse einbauen und da bei diesem Prozess wiederum eine Isotopenfraktionierung stattfindet, weisen die Biomoleküle dieser Mikroorganismen in der Regel extrem niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf. Biomoleküle der sulfatreduzierenden Bakterien zeigen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten um die  $-70$  ‰, während Biomarker für Archaeen Werte von  $-100$  ‰ und darunter aufweisen können.

In den Karbonatkrusten fanden sich sogenannte Tetraether (Glycerol dialkyl glycerol tetraether, GDGT). Diese Verbindungen bilden den membranüberbrückenden Kern von archaeellen Zellmembranen. Durch Spaltung der Ether wurden *n*-Alkane erzeugt, die bezüglich ihrer Kohlenstoffisotopie vermessen wurden (Abb. 4). Die Karbonatkrusten aus der Barentssee beinhalteten demnach Archaeenbiomarker mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten um  $-112$  ‰. Dies ist ein eindeutiger Beleg dafür, dass die Krusten in Folge der anaeroben Methanoxidation entstanden sind. Auch im umliegenden Sediment wurde sehr leichte Archaeenbiomarker gefunden. Bakterielle Biomarker waren in den Krusten nur noch schwach vertreten, dagegen im umliegenden Sediment umso deutlicher vorhanden. Die aus bakteriellen Zellmembranen gewonnenen Fettsäuren wiesen ebenfalls sehr niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um die  $-60$  bis  $-70$  ‰ auf. Dies belegt, dass auch im umgebenden Sediment der Prozess der anaeroben Methanoxidation abläuft.

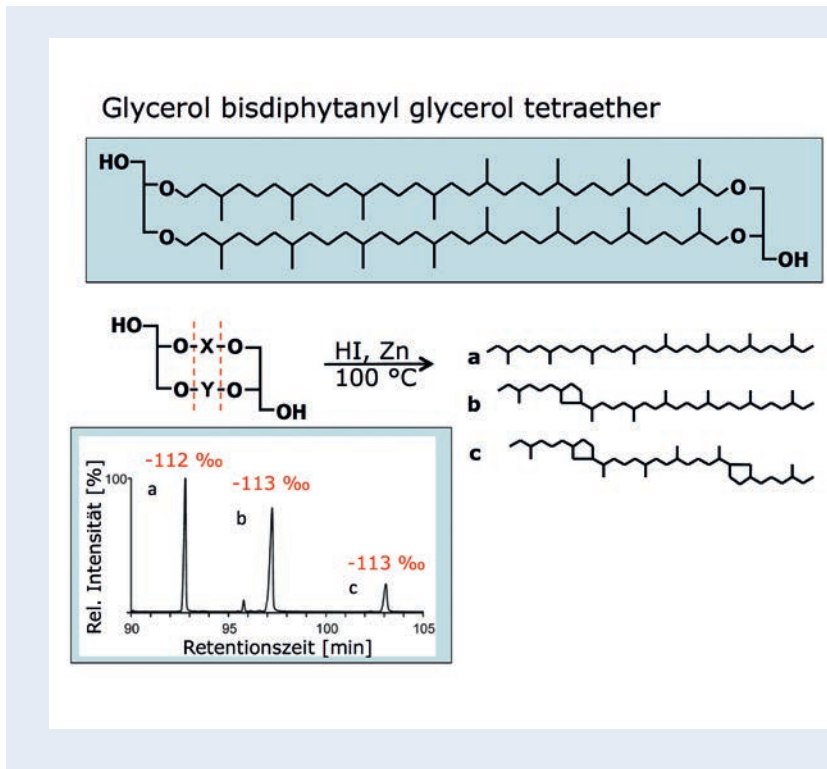


Abb. 4: Spaltung der Etherbindungen von Zellmembranlipiden (Glycerol dibisphytanyl glycerol tetraether, GDGT) von Archaeen zu den entsprechenden Alkanen. Die Zellmembranlipide wurden aus den Karbonatkrusten vom Grund der Barentssee extrahiert. Die verbrückenden Diether können auch Ringe enthalten. Die komponentenspezifische C-Isotopenzusammensetzung der gebildeten Alkane weisen sehr niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Signale auf und belegen damit die Beteiligung der anaeroben Methanoxidation an der Bildung der Karbonatkrusten.

Fig. 4: Cleavage of ether bonds from cell membrane lipids (glycerol dibisphytanyl glycerol tetraether, GDGT) from Archaea resulting into respective alkanes. The membrane lipids were extracted from carbonate crusts located at the seafloor of the Barents Sea. The bridging diethers can also contain ring structures. The compound specific carbon isotope composition of the alkanes after cleavage indicates very low  $\delta^{13}\text{C}$ -signals confirming that the anaerobic oxidation of methane is involved in the formation of the carbonate crusts.

## Fazit

Die Analyse von stabilen Kohlenstoffisotopen ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von Systemen, in denen biologische Prozesse eine entscheidende Rolle spielen. Bei allen biologisch gesteuerten Bildungs-, Abbau- und Umwandlungsprozessen von organischer Biomasse finden Kohlenstoffisotopenfraktionierungen statt, die ihre Spuren im Kohlenstoffisotopensignal der Biomasse hinterlassen. Diese Kohlenstoffisotopensignale lassen damit wertvolle Rückschlüsse auf die Ausgangsquellen und beteiligten Umwandlungsprozesse in biologischen Systemen zu. Da die Faktoren, die das Kohlenstoffisotopensignal beeinflussen, Umwelteinflüssen unterliegen, lassen sich über diese Methode nicht nur Informationen zu einem besseren Verständnis des Kohlenstoffkreislaufs, sondern auch zu vergangenen Umweltbedingungen ableiten. Die komponentenspezifische C-Isotopenanalyse stellt innerhalb des GFZ eine wichtige Technik für weiterführende Erkenntnisse in den vom GFZ maßgeblich betriebenen Kernthemen zur Erforschung neuer Georessourcen, zur Untersuchung des Einflusses geologischer Prozesse auf biologische Systeme und zur Entwicklung von Landschaften und Klima dar.

## Literatur

- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R., Hubick, K.T. (1989): Carbon isotope discrimination and photosynthesis. - *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40, pp. 503-537, 10.1146/annurev.pp.40.060189.002443.
- Hoefs, J. (1987): *Stable isotope geochemistry*, 3rd completely rev. and enl. ed., (Minerals and Rocks ; 9), Berlin [u.a.] : Springer, 241 p., 10.1007/978-3-662-09998-8.
- Nickel, J., di Primio, R., Mangelsdorf, K., Stoddart, D., Kallmeyer, J. (2012): Characterization of microbial activity in pockmark fields of the SW-Barents Sea. - *Marine Geology*, 332-334, pp. 152-162, 10.1016/j.margeo.2012.02.002.
- O'Leary, M. H. (1981): Carbon isotope fractionation in plants. - *Phytochemistry*, 20, 4, pp. 553-567, 10.1016/0031-9422(81)85134-5.

# Mikrobieller Aktivität in Erdöllagerstätten mit stabilen Isotopen auf der Spur

Anwendung substanzspezifischer Isotopenverhältnisse für Kohlenstoff ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in Erdölen

Andrea Vieth-Hillebrand

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*Petroleum hydrocarbons in reservoirs are subjected to different degrees of abiotic and biotic alteration processes, which often have strong economic consequences since they lead to a decrease in oil quality and reduce the total volume of petroleum in place. Moreover, producibility of the respective fluids strongly depends on physical properties and hence composition. To evaluate these microbial processes in more detail, different approaches can be followed. Here, the changes in stable carbon isotopic signatures of petroleum hydrocarbons are evaluated in detail as biodegradation processes are known to result in an enrichment of the heavier isotopes in the residual hydrocarbons. The change in the isotopic composition can be used to quantify biodegradation by applying the Rayleigh-equation. The Rayleigh-equation correlates the decrease in concentration and the enrichment in the isotopic composition by a fractionation factor ( $\alpha$ ). This factor depends on the degradation mechanism and the substrate molecule and can be derived from degradation experiments. Thus, the use of carbon isotope ratios has become a sensitive tool in identification and quantification of biodegradation processes in petroleum reservoirs. This quantification is demonstrated using a set of slightly to moderately biodegraded crude oils from the Gullfaks oil field which was analysed for  $\delta^{13}\text{C}$  of the light hydrocarbons.*



In vielen bekannten Erdölfeldern deuten die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des produzierten Erdöls auf mikrobielle Aktivität hin. Die molekulare Zusammensetzung mikrobiell beeinflussten Erdöls unterscheidet sich deutlich von jener, die durch abiotische Prozesse in der Erdöllagerstätte verursacht wurde. Durch biologischen Abbau reduziert sich im Erdöl der Anteil an gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wohingegen der Anteil an Säuren, Schwefel und Metallen steigt. Diese Änderungen in der Ölzusammensetzung wirken sich auf die physikalischen Eigenschaften (z. B. Dichte und Viskosität) und damit auch auf den Wert und die Qualität des Erdöls aus.

Für die Erdölindustrie wird es immer wichtiger, die chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse, die die Entstehung, Migration, Lagerstättenbildung und den Abbau des Erdöls kontrollieren, sehr genau zu verstehen, um die Fündigkeit und damit die Wirtschaftlichkeit eines Explorationsvorhabens einschätzen zu können. Die Arbeiten am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ befassen sich hier mit der Erforschung und späteren Anwendung neuartiger experimenteller Methoden und Techniken zur Charakterisierung dieser relevanten Prozesse im Reservoir, die zur Vorhersage der Qualität des zu findenden Erdöls führen können. Mit der Nutzung der substanzspezifischen Kohlenstoffisotopensignaturen lassen sich Aussagen über die qualitative und quantitative Bedeutung von biologischen Veränderungen treffen.

### Mikrobieller Abbau unter anaeroben Bedingungen

In den letzten Jahrzehnten hat die Kenntnis der Mikrobiologie des tiefen Untergrunds sehr stark zugenommen. Mittlerweile ist allgemein anerkannt, dass der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Erdöllagerstätte unter anaeroben Bedingungen, also ohne Sauerstoff stattfindet und mit der Reduktion von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oder der Entstehung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) verbunden ist. Die Mikroorganismen leben überwiegend in der Übergangszone zwischen dem Erdöl und dem Lagerstättenwasser, da hier für sie die besten Bedingungen vorherrschen. Das Lagerstättenwasser bietet den Mikroorganismen die in ihm gelösten Nährstoffe und die Erdölbestandteile dienen als Kohlenstoff- und Energiequelle des mikrobiellen Stoffwechsels. Der biologische Abbau scheint überwiegend in Lagerstätten vorzukommen, die aktuell und

auch in ihrer geologischen Vergangenheit eine Temperatur von rund 80 °C nicht überschritten haben (Head et al., 2003). Aus einer Vielzahl von Studien wurden modellhafte Vorstellungen zur Reihenfolge abgeleitet, in der die Mikroorganismen in den Lagerstätten die vorhandenen Erdölbestandteile abbauen. So werden die kleineren kettenförmigen Moleküle der gesättigten Kohlenwasserstoffe bevorzugt vor den größeren kettenförmigen Molekülen und denen mit cyclischen Strukturen abgebaut. Und erst nach dem Abbau der gesättigten Kohlenwasserstoffe werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe degradiert (Head et al., 2003; Abb. 1).

Für den tatsächlichen Nachweis, dass die Zusammensetzung des produzierten Erdöls durch mikrobielle Aktivität beeinflusst worden ist, werden verschiedene Parameter herangezogen, wie beispielsweise Änderungen im Konzentrationsverhältnis von verschiedenen Erdölkohlenwasserstoffen, die ähnliche Molekülgrößen aufweisen, aber sich in ihren Molekülstrukturen und damit in ihrer biologischen Abbaubarkeit unterscheiden (z. B. Pristan/*n*-Heptadekan; Phytan/*n*-Oktadekan; Methylcyclohexan/*n*-Heptan; *i*-Pentan/*n*-Pentan; Vieth und Wilkes, 2006). Neben den Konzentrationsänderungen sind auch die Änderungen im Isotopenverhältnis der Erdölbestandteile ein verlässlicher Parameter zur Beschreibung des biologischen Abbaus, da beim mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen bevorzugt die  $^{12}\text{C}$ -Isotope genutzt werden und sich in den verbliebenen Kohlenwasserstoffen die  $^{13}\text{C}$ -Isotope anreichern (Abb. 2).

In mehreren Forschungsprojekten des GFZ werden substanzspezifische Isotopenverhältnisse genutzt, um die relevanten Prozesse in einer Erdöllagerstätte zu charakterisieren, die zu einer Änderung der Ölzusammensetzung und -qualität führen. Ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeiten liegt in der sowohl qualitativen als auch quantitativen Abschätzung, welche Bedeutung der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen in den Lagerstätten auf das Erdöl hat, auch im Vergleich zu möglichen abiotischen Prozessen.

### Messung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse

Die organischen Verbindungen im Erdöl bestehen überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff, welche in verschiedenen stabilen Isotopen in der Natur vertreten sind. Durchschnittlich sind 98,9 % des Kohlenstoffs das leichte  $^{12}\text{C}$ -Isotop und nur 1,1 % liegen als das schwere  $^{13}\text{C}$  Isotop vor. Im Wasserstoff liegt der Anteil des schweren Wasserstoffs  $^2\text{H}$  (auch Deuterium, D) bei nur 0,015 %. Die isotopische Zusammensetzung einer Substanz kann massenspektrometrisch bestimmt werden, für die substanzspezifische Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse in Erdölen wird ein GC-IRMS-System eingesetzt (siehe Toolbox

Links: Förderplattform Gullfaks Alpha im Gullfaks-Ölfeld, norwegische Nordsee (Foto: JanChr ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gullfaks\\_Alpha.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gullfaks_Alpha.jpg)), <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode>)

Left: Gullfaks oil platform Alpha in the norwegian North Sea



Kontakt: A. Vieth-Hillebrand  
(vieth@gfz-potsdam.de)

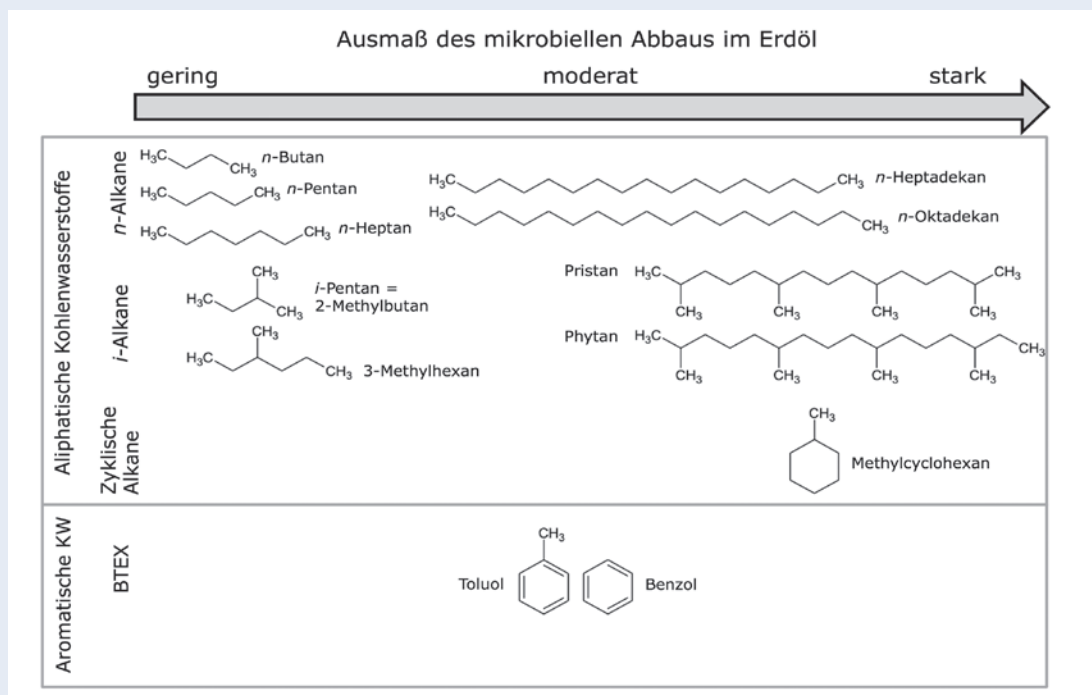


Abb. 1: Strukturformeln der hier beschriebenen Erdölkohlenwasserstoffe. Die Anordnung der Strukturformeln erfolgt mit abnehmender biologischer Abbaubarkeit (unter anaeroben Bedingungen) von links nach rechts.

Fig. 1: Molecular structures of selected petroleum hydrocarbons. Susceptibility to anaerobic microbial degradation decreases from left to right.

im Beitrag von Kai Mangelsdorf Seite 33). Dabei wird jedoch nicht die absolute Konzentration der verschiedenen Isotope in einer Probe analysiert, sondern die relative Konzentration. Das Isotopenverhältnis wird als Abweichung zum Isotopenverhältnis eines definierten internationalen Standards angegeben, für die Kohlenstoffisotopenmessungen gilt der Vienna-Pee-Dee-Belemnite-Standard (V-PDB).

### δ<sup>13</sup>C-Werte in Erdöl

Die Isotopenverhältnisse im Erdöl sind vor allem abhängig von den Isotopenverhältnissen des organischen Materials im Erdölmuttergestein, aus dem das Erdöl generiert wurde. Daher werden für die Untersuchung, aus welchem Muttergestein das Erdöl entstanden ist, häufig die Isotopenverhältnisse von Erdöl und organischem Material im potenziellen Muttergestein verglichen. Im Muttergestein werden die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs durch frühe Diagenese und thermische Reife nur geringfügig geändert. Auch die Migration des Erdöls bis in die Lagerstätte führt zu keiner signifikanten Änderung in den Isotopenverhältnissen. Von den Prozessen, die in der Lagerstätte relevant sind, können der mikrobielle Abbau von Erdölbestandteilen und auch die thermochemische Sulfatreduktion eine Isotopenfraktionierung verursachen. Weitere Reservoirprozesse zeigen nur einen geringen Isotopeneffekt. Typischerweise liegt der δ<sup>13</sup>C-Wert von Erdöl zwischen -24 und -34 ‰. Einzelne Frak-

tionen und natürlich auch einzelne Verbindungen des Erdöls können davon abweichende Isotopenverhältnisse haben (Vieth und Wilkes, 2008).

### Das Gullfaks-Ölfeld

Das Gullfaks-Ölfeld gilt als das viertgrößte Feld im norwegischen Sektor der Nordsee. Ölproben aus diesem Feld bieten sich besonders dazu an, den mikrobiellen Abbau quantitativ anhand der substanzspezifischen Isotopie zu untersuchen. Denn frühere Untersuchungen konnten bereits nachweisen, dass die vertikale Homogenität innerhalb des Ölfeldes relativ hoch ist und das Erdöl aus dem gleichen Muttergestein stammt. Zudem weist es eine ähnliche thermische Reife auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass mögliche Unterschiede in den Kohlenstoffisotopenverhältnissen von einzelnen Kohlenwasserstoffen zwischen den verschiedenen Ölproben des Gullfaks-Feldes vor allem durch mikrobielle Aktivität bedingt sind.

Aus dem Gullfaks-Ölfeld wurden für die hier vorgestellten Untersuchungen sechs Ölproben auf ihre molekulare und isotopische Zusammensetzung untersucht. Innerhalb des Ölfeldes liegt ein klarer Konzentrationsgradient von West nach Ost für die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe vor, was ein erster Indikator für mikrobielle Aktivität ist. Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe zeigen die leichtesten



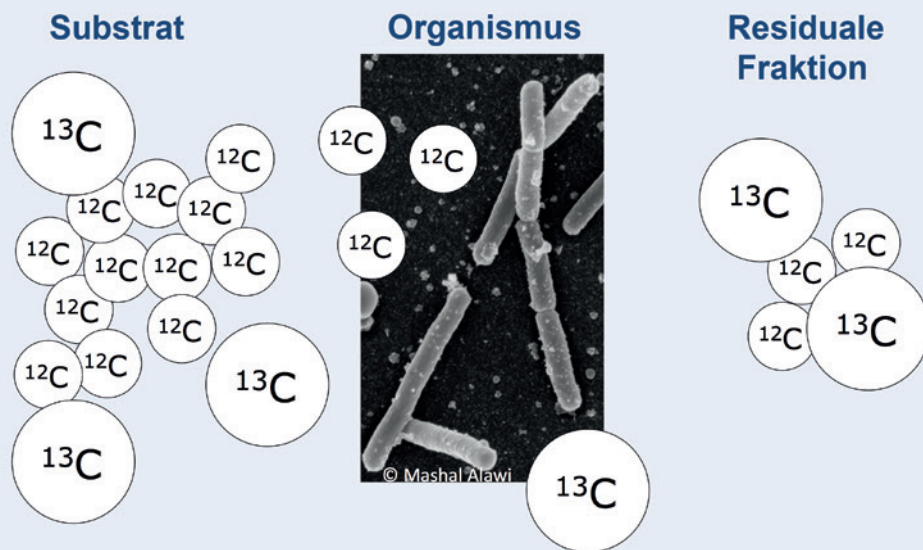


Abb. 2: Schematische Darstellung der mit dem biologischen Abbau von Kohlenwasserstoffen verbundenen Isotopenfraktionierung, die zu einer Anreicherung der schweren  $^{13}\text{C}$ -Isotope im noch nicht abgebauten, residualen Substrat führt.

Fig. 2: Schematic view on isotope fractionation caused by biodegradation of hydrocarbons. Due to isotope fractionation, the residual substrate is enriched in  $^{13}\text{C}$ .

Werte für das Öl aus der Bohrung 34/10-9, in diesem Öl wurden auch die höchsten Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe gemessen. In den Proben aus den anderen fünf Bohrungen sind für die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte jeweils schwerer und die Konzentrationen geringer (Abb. 3). Innerhalb dieser sechs Ölproben sind die Unterschiede in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten größer für kleinere Moleküle mit linearer Struktur (z. B. *n*-Butan) und geringer für größere Moleküle mit verzweigter (z. B. 3-Methylhexan), cyclischer (z. B. Methylcyclohexan) oder aromatischer Struktur (z. B. Toluol). Diese Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen deuten grundsätzlich auf Unterschiede im Ausmaß des biologischen Abbaus hin.

Für Methylcyclohexan zeigen die verschiedenen Ölproben Konzentrationen zwischen 6,2 und 4,5 mg/g Öl. Diese Konzentrationsunterschiede spiegeln sich jedoch nicht in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten wider, die Ölprobe mit der höchsten Konzentration zeigt nicht den leichtesten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für das Methylcyclohexan. Somit gibt es kein klares Anzeichen, dass der Konzentrationsrückgang durch mikrobiellen Abbau verursacht wurde. Für *n*-Heptan gibt es einen deutlichen Konzentrationsrückgang, der mit einem Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des *n*-Heptans korreliert, was ein klares Indiz für den mikrobiellen Abbau dieser Verbindung darstellt. Methylcyclohexan scheint aufgrund der cyclischen Struktur für den biologischen Abbau schwerer verfügbar zu sein als das lineare *n*-Heptan.

Eine Besonderheit des Gullfaks-Ölfeldes ergibt sich für die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol. In den Ölproben aus dem Gullfaks-Feld zeigt sich ein geringer Konzentrationsgradient für Toluol, die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen nur eine geringe Variabilität zwischen -27,3 und -26,4 ‰. Es gibt also keinen verlässlichen Indikator für mikrobiellen Abbau des Toluols. Analog zum Toluol konnte für Benzol ein geringer Gradient in den Konzentrationen festgestellt werden, der jedoch nicht mit einer Änderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte korreliert. Daher ist auch für Benzol davon auszugehen, dass der mikrobielle Abbau keine wesentliche Rolle spielt. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als beide Substanzen unter anaeroben Bedingungen, wie sie in einem Ölfeld vorherrschen, als biologisch abbaubar eingestuft werden.

Neben dieser rein qualitativen Aussage liefern die gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zusammen mit den Konzentrationen für einzelne Kohlenwasserstoffe weitere wichtige Aussagen über den biologischen Abbau. Hierzu können die geringfügig unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften und Reaktionsraten der leichten und schweren Isotope genutzt werden. So kann beispielsweise der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen mit der Spaltung einer chemischen Bindung im Molekül verbunden sein. Für die Spaltung einer chemischen Bindung zwischen einem schweren und einem leichten Isotop ist eine höhere Aktivierungsenergie notwendig, als für die Spaltung einer Bindung zwischen zwei leichten Isotopen. So kommt es im Verlauf einer

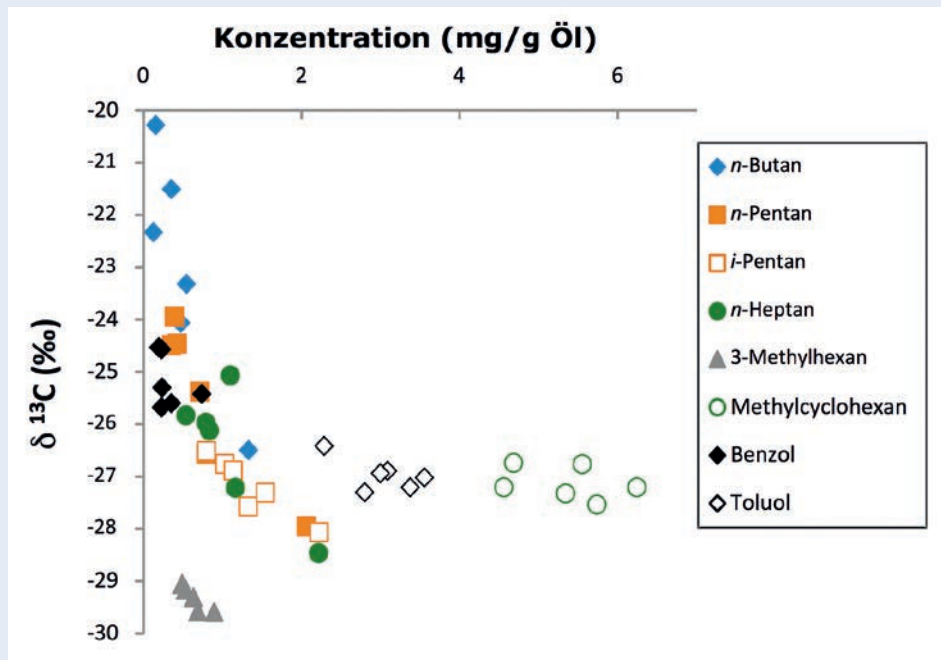


Abb. 3: Konzentrationen und  $\delta^{13}\text{C}$  für *n*-Butan, *i*-Pentan, *n*-Pentan, *n*-Heptan, 3-Methylhexan, Methylcyclohexan, Toluol und Benzol in Erdölproben aus sechs verschiedenen Bohrungen des Gullfaks-Feldes, Norwegen

Fig. 3: Concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  of *n*-butane, *i*-pentane, *n*-pentane, *n*-heptane, 3-methylhexane, methylcyclohexane, toluene and benzene in oil samples taken from six different wells of the Gullfaks field, offshore Norway

chemischen Reaktion zur Anreicherung der Moleküle mit einem schweren Isotop im Edukt, wohingegen es in der Produktphase zu einer Anreicherung von Molekülen mit leichten Isotopen kommt. Diese Änderung in der Verteilung der Isotope wird auch als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Zur Beschreibung der kinetischen Isotopenfraktionierung wird häufig die Rayleigh-Gleichung (Rayleigh, 1896) herangezogen (Gleichung 1), die die Änderung der Konzentration der umgesetzten Substanz ( $C/C_0$ ) mit der gemessenen Änderung der Isotopenverhältnisse ( $R/R_0$ ) dieser Substanz über den dimensionslosen Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  in Beziehung setzt.

$$\frac{R}{R_0} = \left( \frac{C}{C_0} \right)^{\left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right)} \quad \text{Gleichung 1}$$

Aus zahlreichen Versuchen zum Abbau von Kohlenwasserstoffen ist bekannt, dass mikrobielle Umsetzungen zu einer Anreicherung der schweren Isotope in der nicht abgebauten, residualen Substratfraktion führen. Grundsätzlich gilt, dass die Isotopenanreicherung größer ist, je mehr Substrat bereits abgebaut wurde. Weiterhin ist das Ausmaß der Anreicherung im residualen Substrat, also der Isotopenfraktionierung, auch abhängig von der biochemischen Reaktion mit der die Mikroorganismen die jeweilige Kohlenwasserstoffverbindung abbauen. Und da dieser initiale Abbauweg im Allgemeinen nur an einem Kohlenstoffatom abläuft und nicht an jedem Kohlenstoffatom der jeweiligen Verbindung, ist der Fraktionierungsfaktor auch abhängig von der Anzahl von Kohlenstoffatomen im gesamten

Molekül („Verdünnungseffekt“). Wenn der erste Schritt im biochemischen Abbauweg bekannt ist, dann sind Rückschlüsse auf das Ausmaß der Isotopenfraktionierung möglich. Damit ergibt sich einerseits die Option, aus vorhandenen Fraktionierungsfaktoren auf bestimmte Reaktionsschritte zu schließen, und andererseits können für verschiedene Substrate, die mit der gleichen initialen Reaktion abgebaut werden, die Fraktionierungsfaktoren theoretisch hergeleitet werden. Wenn ein Fraktionierungsfaktor für den mikrobiellen Abbau einer bestimmten Verbindung vorhanden ist, dann kann aus der Änderung der Isotopenverhältnisse der Abbau quantifiziert werden, unabhängig von Konzentrationsangaben.

Beispielhaft kann für die Daten von *i*-Pentan und *n*-Pentan der biologische Abbau mit Hilfe der Rayleigh-Gleichung näher untersucht werden. Die Ölprobe mit den höchsten Konzentrationen und leichtesten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten dieser Substanzen (Probe 34/10-9) wird hier als Ausgangspunkt („Endmember“) des biologischen Abbaus betrachtet, da sie die geringste Beeinträchtigung durch mikrobiellen Abbau zeigt. Daher dienen die Konzentration und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert als  $C_0$  bzw.  $R_0$ . Die anderen Proben des Gullfaks-Ölfeldes zeigen mit ihren geringeren Konzentrationen und den schwereren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mehr Einfluss durch biologischen Abbau. In der grafischen Darstellung der Logarithmen der Gradienten der Isotopenverhältnisse ( $R/R_0$ ) über den Konzentrationsgradienten ( $C/C_0$ ) zeigen sich für beide Verbindungen sehr gute lineare Trends mit sehr hohem Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,93$  bzw.  $R^2 = 0,90$  für *n*-Pentan bzw. *i*-Pentan). Der aus der Steigung der Trendlinie berechnete Fraktionierungsfaktor für *n*-Pentan ist deutlich höher als der für *i*-Pentan (Abb. 4). Der mikrobielle Abbau von *n*-Pentan zeigt also einen stärkeren Isotopeneffekt

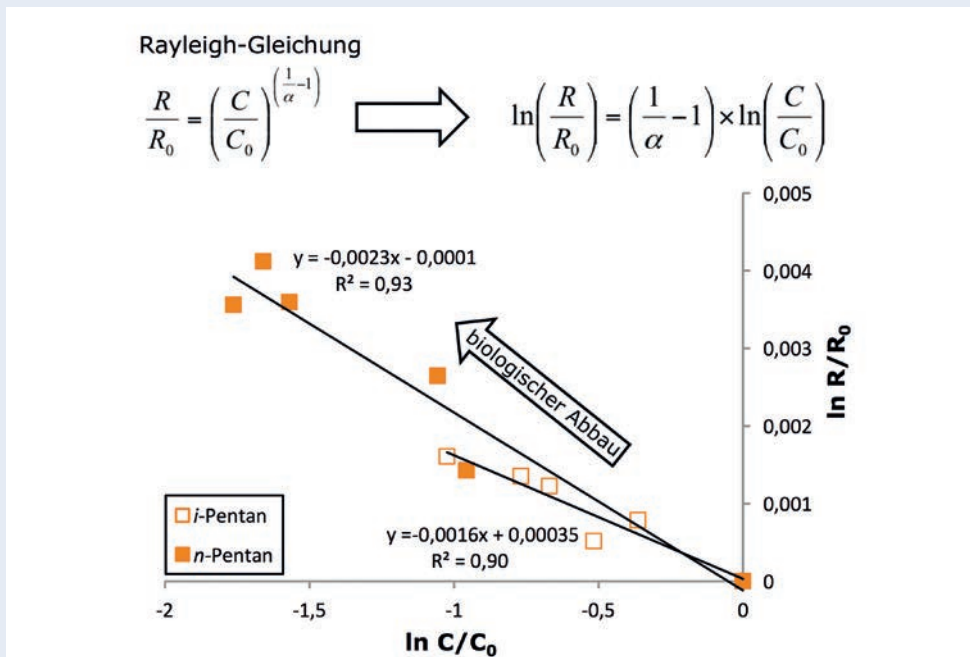


Abb. 4: Darstellung der Konzentrationen und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für *i*- und *n*-Pentan entsprechend der Rayleigh-Gleichung als  $\ln C/C_0$  und  $\ln R/R_0$

Fig. 4: Concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  values of *i*- and *n*-pentane were plotted following the Rayleigh equation as  $\ln C/C_0$  and  $\ln R/R_0$

in der residualen Substratfraktion als der Abbau von *i*-Pentan. Da beide Verbindungen aus der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen und damit der „Verdünnungseffekt“ bei beiden Molekülen gleich sein sollte, deutet dieser Unterschied im Fraktionierungsfaktor auf Unterschiede im biochemischen Abbauweg hin.

Mit diesen Ergebnissen für eine einzelne Erdöllagerstätte stellt sich die Frage, inwieweit dieser methodische Ansatz und die Fraktionierungsfaktoren auch auf andere Erdöllagerstätten anwendbar sind. In einer weiteren Studie an einem Erdölfeld in Angola konnten beispielsweise für die organischen Verbindungen *n*-Pentan und *i*-Pentan sehr ähnliche Fraktionierungsfaktoren bestimmt werden (Wilkes *et al.*, 2008). Das legt den Schluss nahe, dass für einzelne organische Verbindungen der mikrobielle Abbau unabhängig von der Lokalität mit der gleichen Isotopenfraktionierung verbunden ist. Es impliziert weiterhin, dass mikrobielle Aktivitäten nicht von Lagerstätte zu Lagerstätte unterschiedlich ausgeprägt, sondern auch in einem größeren geologischen Kontext vergleichbar sein können. In weiteren Studien gilt es daher herauszufinden, wodurch die mikrobielle Aktivität und ihre qualitative und quantitative Auswirkung auf das Erdöl kontrolliert und gesteuert werden.

## Literatur

- Head, I. M., Jones, D. M., Larter, S. R. (2003): Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. - *Nature*, 426, 6964, pp. 344-352, 10.1038/nature02134.
- Rayleigh, J. W. S. (1896): Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. - *Philosophical Magazine Series 5*, 42, 259, pp. 493-498, 10.1080/14786449608620944.
- Vieth-Hillebrand [Vieth], A., Wilkes, H. (2006): Deciphering biodegradation effects on light hydrocarbons in crude oils using their stable carbon isotopic composition: a case study from the Gullfaks oil field, offshore Norway. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3, pp. 651-665, 10.1016/j.gca.2005.08.022.
- Vieth-Hillebrand [Vieth], A., Wilkes, H. (2010): Stable isotopes in understanding origin and degradation processes of petroleum. - In: Timmis, K. N. (Ed.), *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, Berlin [u.a.] : Springer, pp. 97-111, 10.1007/978-3-540-77587-4\_5.
- Wilkes, H., Vieth-Hillebrand [Vieth], A., Elias, R. (2008): Constraints on the quantitative assessment of in-reservoir biodegradation using compound-specific stable carbon isotopes. - *Organic Geochemistry*, 39, 8, pp. 1215-1221, 10.1016/j.orggeochem.2008.02.013.

# Wann kam das Leben an Land?

## Mit einem Hightech-Laborgerät auf Isotopen-Spurensuche in Afrika

Michael Wiedenbeck<sup>1</sup>, Sami Nabhan<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

<sup>2</sup> FB Geowissenschaften, Freie Universität Berlin

<sup>3</sup> Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena

*Detailed geological mapping in the Barberton Mountains of north-eastern South Africa has identified units once deposited on a river flood plain. Investigations using an optical microscope have found structures that strongly suggested they developed within a soil profile, and these units had been previously dated to an age of 3.22 billion years. Within these soil horizons we found pyrite grains (FeS<sub>2</sub>) which contained rounded cores, and these most likely resulted from abrasion during river transport. These cores are commonly overgrown by pyrite rims that have well expressed morphologies. Furthermore, trace element data indicate these rims crystallized on the grain cores at or near the time of soil formation. Using a Secondary Ion Mass Spectrometer, a highly advanced analytical technology, we found that the sulphur isotopic composition of the pyrite cores is consistent with a magmatic origin. In contrast, the rim forming pyrite has a <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S isotope ratio which is some 20 ‰ lower, indicative of a biological processing of sulphur. Our results demonstrate that biological processes were already taking place outside of the marine environment at 3.22 billion years ago, which is 400 million years earlier than previously documented.*



## Wie entwickelte sich das frühe Leben auf der Erde?

Wann ist das Leben auf der Erde entstanden? Wie schnell hat sich das Leben über den Erdball verteilt? Ab wann konnte sich das frühe Leben aus dem aquatischen in einen terrestrischen Lebensraum ausbreiten? Trotz jahrhundertelanger Forschung sind diese grundlegenden Fragen der Erdgeschichte noch zu klären. Der Zeitabschnitt vor der Entstehung komplexer Lebensformen mit festen Bauteilen, wie Schalen, Zähne, Knochen sowie Pflanzenteile und Sporen, wurde von Mikroorganismen dominiert. Daher steht die paläontologische Forschung zu diesem Zeitabschnitt vor einer besonderen Herausforderung: einfache Organismen ohne Hartteile bleiben nur selten als Fossilien erhalten.

Bereits aus dem Zeitalter des Silurs, vor etwa 443 bis 419 Mio. Jahren, sind Spuren der ersten Gefäßpflanzen in Gesteinen zu finden. Zur Mitte des Devons, vor etwa 400 bis 380 Mio. Jahren, hat diese neue Lebensart das Festland erobert und dabei die Ökologie der terrestrischen Welt komplett verändert. Aber wie sah das Festland vor diesem gewaltigen Entwicklungssprung aus? Die ersten Landpflanzen aus dem Zeitalter des mittleren Ordoviziums vor etwa 473 Mio. Jahren sind nur als Sporen bekannt. Diese weniger als 0,05 mm großen Fossilien wurden aus einem Tonstein gewonnen, welcher sich damals in einer küstennahen Zone ablagerte. Diese von ihrem Aufbau recht einfache Pflanzengruppe hat sich vermutlich aus Grünalgen entwickelt (Mishler und Churchill, 1985), eine Revolution, die dem Anfang des Paläozoikums vor rund 500 Mio. Jahren zugeordnet wird. Vor dieser Ära waren die Kontinente nur durch karge Landschaften geprägt.

*Links: Ein Blick auf die Barberton-Gebirgskette in der Republik Südafrika, unweit der Grenze zu Swasiland. Diese trockene Landschaft birgt eines der ältesten und am besten erhaltenen geologischen Terrains der Erde unter sich – den Barberton-Grünsteingürtel. Diese Berglandschaft ist von mächtigen Lagen vulkanischer Gesteine dominiert, die von Kilometer mächtigen Ablagerungen sedimentärer Gesteine durchzogen sind. (Foto: S. Nabhan, FSU Jena)*

*View of the Barberton Mountains of the Republic of South Africa near the border to Swaziland. This dry landscape preserves some of the oldest and least altered rocks on Earth. Known to geologists as the Barberton Greenstone Belt, this terrain is dominated by elongated bands of volcanic deposits that are intercalated with kilometer-thick packages of sedimentary rocks.*

## Die Flusslandschaft von Barberton

Das Barberton-Gebirge in Südafrika weist gut erhaltene, sedimentäre Ablagerungen mit eingebetteten vulkanischen Sequenzen auf, mit einem Alter zwischen 3,55 und 3,21 Mrd. Jahren. Gefördert durch die Helmholtz-Allianz für „Planetenentwicklung und Leben“, hat die Freie Universität Berlin im Jahr 2012 ein Projekt für eine detaillierte Auskartierung von geologischen Einheiten innerhalb des Barberton-Gebirges gestartet. Im Fokus stand die Stratigraphie der Moodies Group, einer etwa 3,5 km mächtigen Abfolge von überwiegend quarzhaltigem Sandstein, Siltstein und Konglomerat. Diese Gesteine lagerten sich teilweise in einem marinen und teilweise in einem terrestrischen Milieu ab. Dank der detaillierten stratigraphischen Kartierung im Bereich der Stolzberg-Synklinale (Abb. 1) konnte ein klares Bild der geologischen Entwicklung des jüngeren Abschnitts des Barberton-Gebirges gewonnen werden. Sedimentäre Strukturen im unteren Bereich der 2 km mächtigen Stolzberg-Abfolge weisen eindeutig darauf hin, dass dieser Teil der Moodies Group als Überflutungsebene einer kontinentalen Flusslandschaft entstanden ist (Nabhan *et al.*, 2016a). Mikrotexturen belegen zudem an mehreren Stellen Vorkommen strukturierter Bodenprofile.

Bei lichtmikroskopischen, petrographischen Untersuchungen an den Paläoböden der Moodies Group konnte bei mehreren Proben das Eisensulfidmineral Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) festgestellt werden. Eine wichtige Beobachtung an dieser Stelle war, dass viele dieser Pyritkörner abgerundete Kernbereiche haben. Eine solch abgerundete Kristallmorphologie ist typisch für einen Kristall, der mechanischen Abrieb während des Flusstransports erfahren hat – diese Kerne sind also detritischen Ursprungs. Die geologische Kartierung im Raum der Stolzberg-Synklinale deutet sowohl auf erodierte Eisensulfidkristalle aus älteren Sedimentschichten hin, als auch auf Pyrit aus magmatischen Gesteinen.

Besonders interessant war jedoch der Umstand, dass die Mehrheit der Pyritkörner mit einem Kristallsaum – ebenfalls aus Pyrit – überwachsen sind (Abb. 2A). Anhand einer Auskartierung der Spurenelementverteilung mittels einer Elektronenmikrosonde (Abb. 2B und 2C) konnte festgestellt werden, dass die detritischen Kerne einen gleichmäßig niedrigen Gehalt an Nickel sowie Kobalt haben. Im Gegensatz dazu weisen die überwachsenen Säume einen viel höheren und variableren Spurenelementgehalt auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Säume aus spurenelementreichem Porenwasser entstanden sind. Ein Gebiet mit einem hohen Vorkommen an ultramafischen Gesteinen, wie sie im Barberton-Grünsteingürtel zu finden sind, wäre erwartungsgemäß reich an den Elementen Nickel und Kobalt.



**Kontakt:** M. Wiedenbeck  
(michael.wiedenbeck@gfz-potsdam.de)

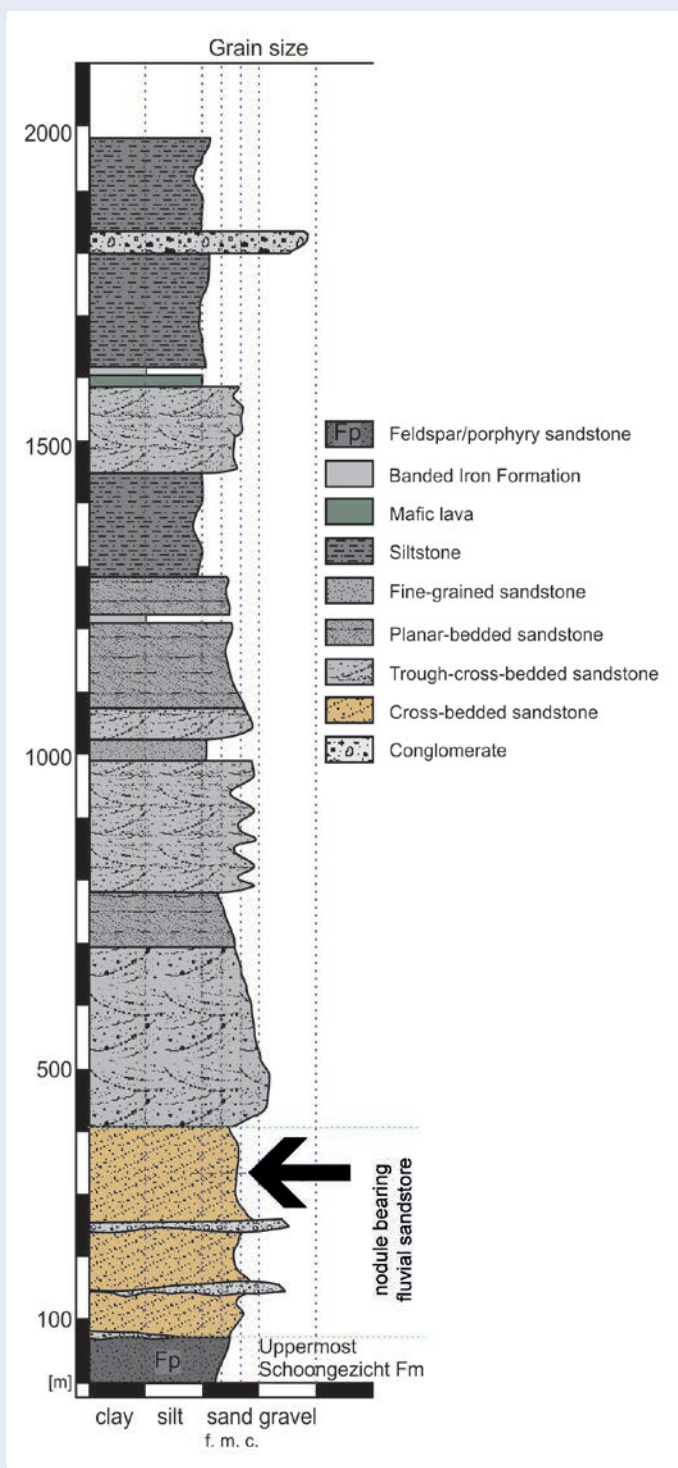


Abb 1: Stratigraphisches Profil der Moodies Group in der Stolzburg-Synklinale. Fokus der hier vorgestellten geochemischen Untersuchungen war ein Paläoboden, der etwa 350 m oberhalb der Basis des Profils zu finden ist (Pfeil).

Fig. 1: Stratigraphic profile of the Moodies Group in the vicinity of the Stolzburg Syncline. The focus of our geochemical investigation was the palaeosol located roughly 350 m above the base of this section (arrow).

Verschiedene Eigenschaften lassen vermuten, dass sich dieses Vorkommen in einer idealen Umgebung für die Entwicklung früher Lebensformen gebildet hat und dessen Erforschung ermöglicht: Erstens ist das Entstehungsalter der Proben gut bekannt, es liegt bei 3,22 Mrd. Jahren (Heubeck et al., 2013). Die genaue Feldkartierung sowie das Gefüge der Proben unter dem optischen Lichtmikroskop weisen zudem eindeutig darauf hin, dass dieser Teil der Moodies Group von einem Flusssystem gebildet wurde. Die untersuchten Proben stammen aus der Flutebene eines solchen Ablagerungsmilieus. Zudem lassen sich die internen Strukturen der meisten Sulfidkörner kaum anders als detritische Kerne mit darauf gewachsenen Säumen interpretieren. Zuletzt gibt es klare Argumente dafür, dass die Säume zur Zeit der Bodenbildung entstanden sind.

### Hightech-Laboranalytik

Im unteren Teil der Moodies Group Südafrikas sind also Pyritkörner in Paläoböden zu finden, die mit Kristallsäumen aus Pyrit überwachsen sind. Dabei ist interessant, aus welchen Isotopen sich die Säume zusammensetzen. Denn wenn der Schwefel einen biologischen Prozess durchlaufen hat, wird sich dies erwartungsgemäß in den Isotopenwerten niederschlagen.

Schwefel besitzt insgesamt vier stabile Isotope:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{36}\text{S}$ . Diese kommen in der Natur mit einer Häufigkeit von je etwa 95,0 %, 0,8 %, 4,2 % und 0,02 % vor. Die zwei häufigsten Isotope  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  kommen mit einem Verhältnis von etwa 22,6 zu 1 vor. Das Verhältnis kann in der Natur um mehrere Prozent (entspricht mehreren Zehner Promille) variieren. Diese Verschiebung kann durch geologische Prozesse hervorgerufen werden, aber auch durch eine biogene Zyklierung des Schwefels, z. B. in einer schwefelhaltigen Lösung, in der Sulfationen in  $\text{Fe}_2\text{S}$  umgewandelt werden. Wie groß eine solche Verschiebung ist, hängt von vielen Faktoren ab, z. B. wie schnell dieser Vorgang ablief, ob er in einem offenem System stattfand (z. B. in Gesteinsporen, die noch mit Grundwasser durchgespült sind), oder ob die Produktion von Wasserstoffsulfid in den chemischen Prozess involviert war. Eine Verschiebung im Verhältnis von  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  von bis zu 50 ‰ (entspricht 5 %) ist durch eine biogene Transformationen durchaus denkbar.

Aber wie soll man die Isotope der Kerne der Pyritkristalle von denen der aufgewachsenen Säume unterscheiden? Diese Domänen zu unterscheiden ist eine Herausforderung, denn die aufgewachsenen Säume sind an den größten Stellen nur etwa 70  $\mu\text{m}$  in der Breite. Zur Lösung dieser Frage steht am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ genau die richtige Technik in Form eines hochauflösenden Sekundärionen-Massenspektrometers (SIMS, siehe Toolbox Seite 49) zur Verfügung. Aufgrund der Beschaffungskosten und ihrer Komplexität sind weltweit nur wenige solcher Laborgeräte für die Geowissenschaften vorhanden, wobei Potsdam zu den insgesamt sechs Standorten in Europa zählt. Die SIMS-Methode setzt einen fein fokussierten Ionenstrahl ein, um ein kleines Loch in die polierte Oberfläche einer Probe zu bohren.

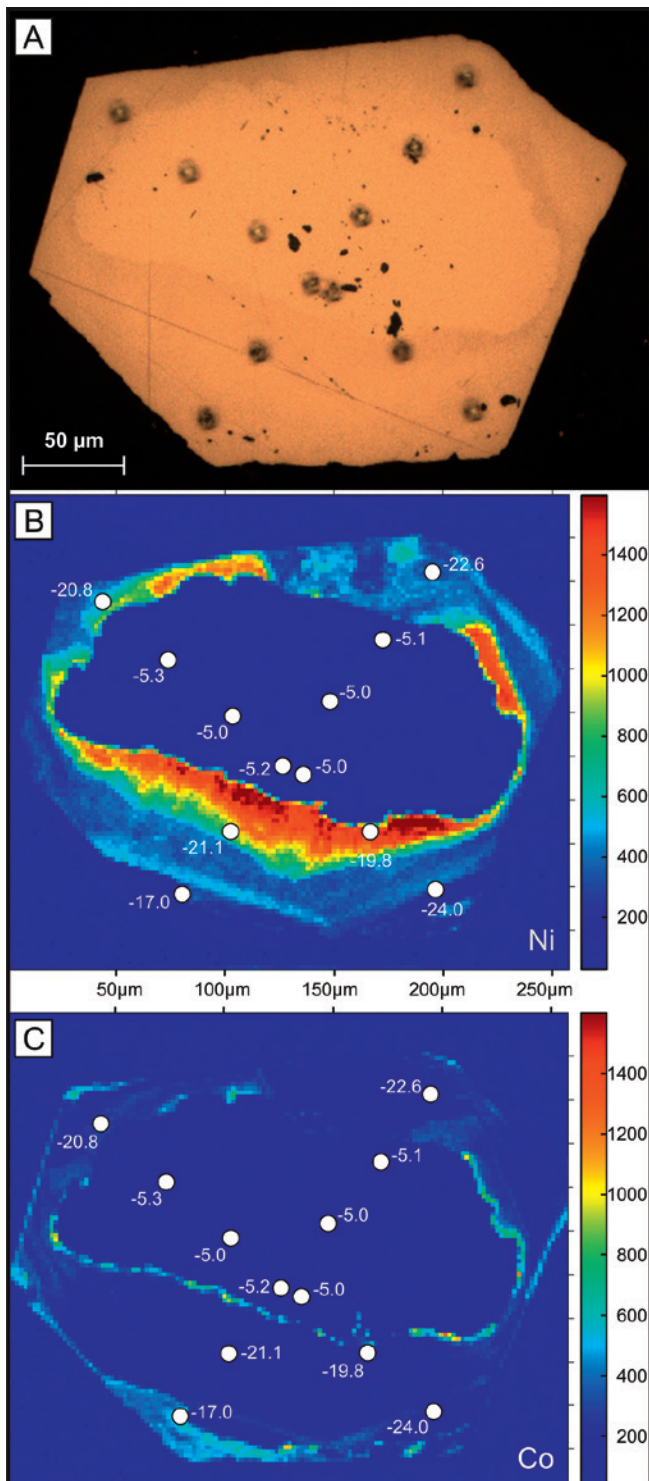


Abb 2: A) Auflichtmikroskopische Aufnahme eines Pyritkorns aus einer am GFZ mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, siehe Toolbox Seite 49) untersuchten Probe. Sichtbar sind die zwölf Löcher der SIMS-Schwefelisotopenmessungen. Der Farbunterschied lässt die Grenze des inneren Kernbereichs (heller) zum externen Saumbereich (dunkler) deutlich erkennen. B) Verteilungsbild des Nickelgehalts im gleichen Korn, gemessen mittels Elektronenmikrosonde. C) Verteilungsbild der Kobaltgehalte im gleichen Korn. Die Zahlen in B) und C) geben die SIMS- $\delta^{34}\text{S}$ -Messwerte von  $-24,0$  ( $^{34}\text{S}$  abgereichert) bis  $-5,0$  ( $^{34}\text{S}$  relativ angereichert) gegenüber dem international vereinbarten Nullpunkt der S-Isotopenmessskala an. Hier sieht man, dass im Kernbereich die Schwefelisotopie um 15 ‰ bis 20 ‰ reicher an  $^{34}\text{S}$  ist als im Saumbereich. (Abbildung aus: Nabhan et al., 2016b)

Fig. 2: A) Reflected light photograph of a pyrite crystal from our SIMS investigation. Visible are 12 pits from individual SIMS sulphur isotope determinations. The visible colour difference clearly demarks the boundary between the core region (brighter) and the overgrowth rim region (darker). B) Nickel content distribution map from the same grain as acquired using an electron microprobe. The quantitative values indicate the SIMS  $\delta^{34}\text{S}$  sulphur isotope ratio results ranging between  $-24,0$  ( $^{34}\text{S}$  depleted) to  $-5,0$  ( $^{34}\text{S}$  relatively enriched) with reference to the internationally agreed zero-point for the sulphur isotope scale. Clearly visible is that the core of the crystal has a  $\delta^{34}\text{S}$  value some 15 ‰ to 20 ‰ enriched in  $^{34}\text{S}$  as compared to the rim overgrowths. (Source: Nabhan et al., 2016b)

wird durch ein Magnetfeld geführt, wodurch die Laufbahnen der verschiedenen Ionenarten auf Basis ihrer Massen unterschiedlich abgelenkt werden. Zum Schluss des Prozesses wird die Zahl an  $^{32}\text{S}$ - sowie  $^{34}\text{S}$ -Ionen aufgezeichnet. Mit dieser Methode kann die Zusammensetzung eines winzig kleinen Bereichs eines Pyritkristalls bestimmt werden. In Zahlen gesprochen: die gesamte Messmenge ist unter einem Milliardstel Gramm; die Dauer einer Messung beträgt drei Minuten; die Genauigkeit der Isotopenbestimmung beträgt  $\pm 0,2$  ‰.

Bei der Untersuchung zweier Proben aus dem Barberton-Gebirge mit dem SIMS am GFZ wurden insgesamt 228 Schwefelisotopenmessungen durchgeführt, davon 105 im Kernbereich sowie 105 Messungen im Randbereich und 18 Messungen im Kontaktbereich zwischen den beiden morphologischen Einheiten. Dieser Datensatz entspricht nur einigen Tagen Messzeit, woraus aber ein unerwartet klares Datenmuster entstanden ist. Die Messungen ergaben in den Kernbereichen ausschließlich  $^{34}\text{S}$ -reiche Isotopenverhältnisse und in den Randbereichen ausschließlich  $^{34}\text{S}$ -arme Isotopenverhältnisse. Der Unterschied zwischen den Einheiten lag wiederum bei gut 20 ‰, und dies bei einer Genauigkeit der Messmethode von  $\pm 0,2$  ‰.

Im Fall der Schwefelisotopenbestimmung in Sulfidmineralien wird ein  $^{133}\text{Cs}^+$ -Ionenstrahl eingesetzt, der auf einen Durchmesser von etwa 5  $\mu\text{m}$  fokussiert wird. Die Cäsiumionen prallen mit einer Geschwindigkeit von 170 km pro Sekunde auf die Probe, und die daraus entstandenen Ionen werden in ein 6 m langes Massenspektrometer geleitet. Dieser „Sekundär“-Ionenstrahl

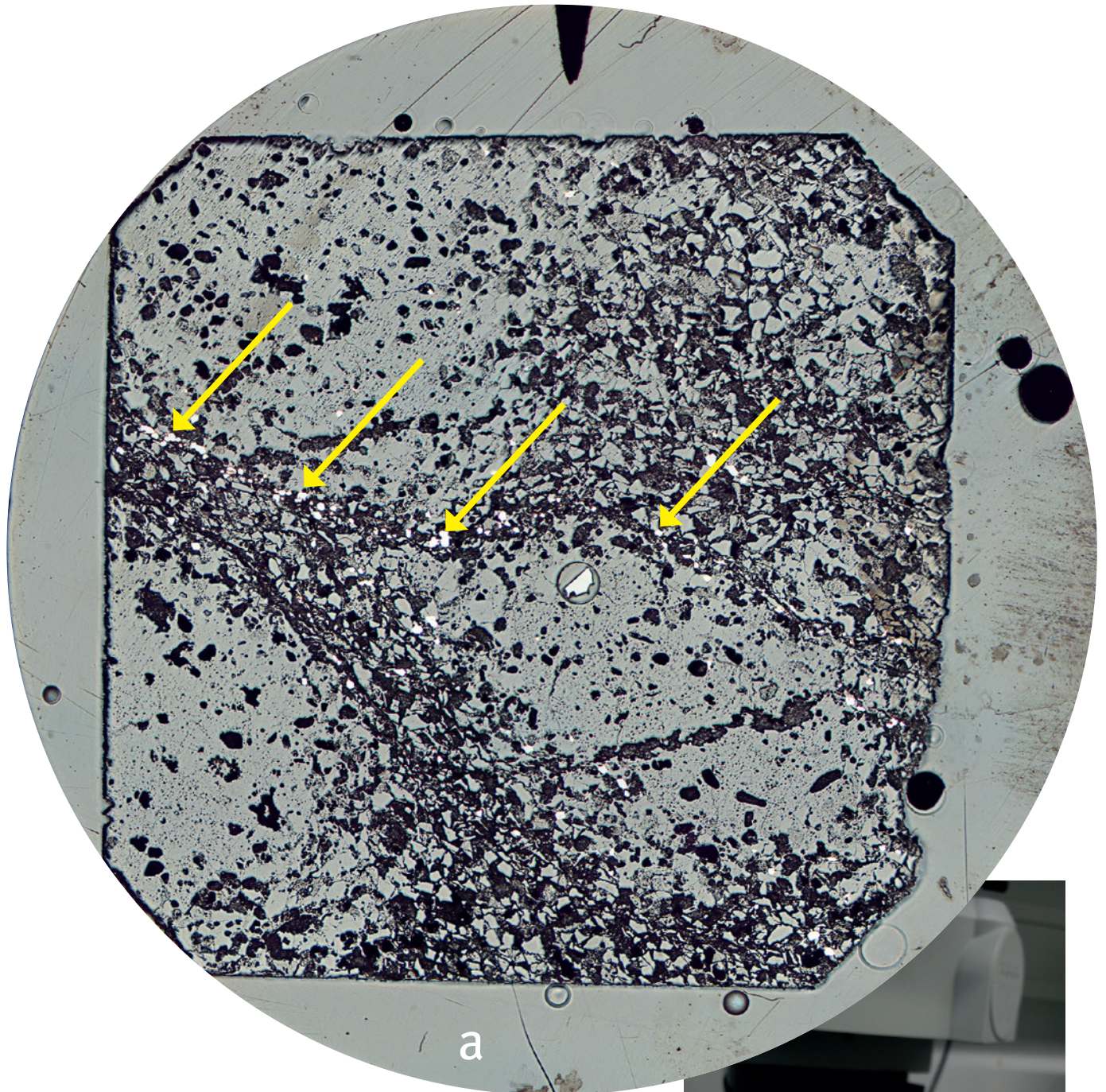
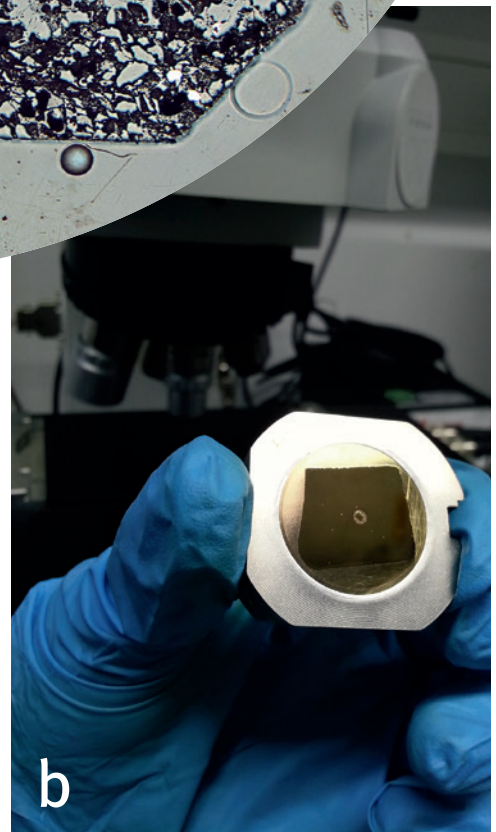


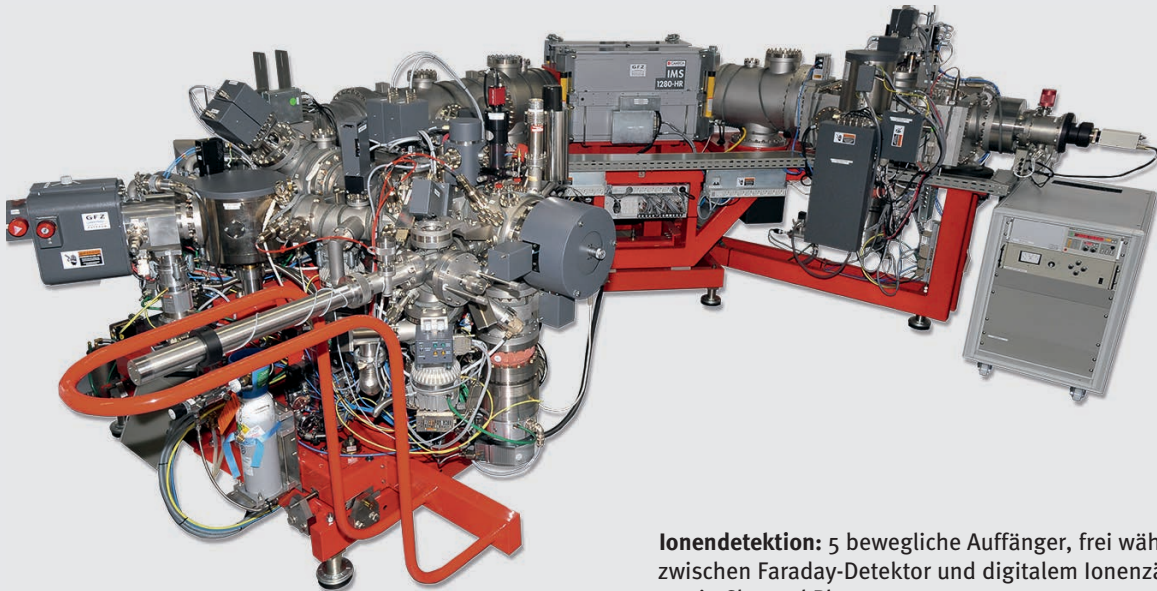
Abb. 3: a) Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Gesteinsprobe aus Barberton vor der SIMS-Messung – das Gesteinsbruchstück wurde in eine Epoxidharzscheibe eingebettet und danach poliert (Bild Durchmesser 25,4 mm). Die hell reflektierenden Körner (Pfeile) sind die zu analysierenden Pyritkristalle. In der Mitte ist eine eingearbeitete Kalibrierungsprobe zu sehen. b) SIMS-Probe in einem Edelstahlprobenträger. Diese Probe ist mit einer hauchdünnen Goldschicht beschichtet, um eine elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Fig. 3: a) Reflected light photomicrograph of a Barberton sample before SIMS analysis – a rock piece is cast into a epoxy disk which was subsequently polished to a mirror surface (image diameter: 25.4 mm). The visible high reflectivity grains (arrows) are the iron sulphide crystals which are meant for analysis. In the middle a calibration sample which was added to the mount can be seen. Inset: photo of a SIMS sample positioned within a stainless steel sample holder. b) The sample has been coated with a very thin layer of gold, which is needed in order to make the sample electrically conductive.





### Sekundärionen-Massenspektrometer Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS)



**Anwendung:** Präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen sowie Spurenelementkonzentrationen in festen Proben

**Analysiertes Material:** Feststoffe mit polierter Oberfläche

**Ionisierung:** Kinetische Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Primärionen und Probenoberfläche

**Massenseparation:** Dreifache Fokussierung in elektrischen und magnetischen Sektorfeldern

**Ionendetektion:** 5 bewegliche Auffänger, frei wählbar zwischen Faraday-Detektor und digitalem Ionenzähler sowie Channel Plate

**Probenpräparation:** : Polierte Probe mit sauberer Oberfläche, die mit einem Goldfilm leitfähig gemacht wird

**Probenmenge pro Messung:** 4 bis 0,1 ng

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:**  
Bis zu 1:15 000

**Erreichbare Nachweisgrenze:** Spurenelementkonzentrationsbestimmung bis etwa 50 ng/g

## Leben auf trockenem Boden

Die Veröffentlichung der Daten hat in den Geowissenschaften für einiges Aufsehen gesorgt. Die mit der SIMS-Technologie gemessenen Schwefelisotopenverhältnisse der Pyritsäume sind auf biologische Prozesse zurückzuführen. Damit ist belegt, dass im heutigen Südafrika im Boden einer Flusslandschaft vor rund 3,2 Mrd. Jahren frühe biochemische Vorgänge abgelaufen sind. Das wiederum bedeutet, dass das Leben gut 400 Mio. Jahre früher auf dem Land Fuß gefasst hat, als der bisherige Stand der Forschung vermuten ließ (Stüeken *et al.*, 2012). Zudem belegen die hier vorgestellten neuen Daten aus Barberton eine rasche Entwicklung der Vielfaltigkeit des Lebens innerhalb von „nur ein paar“ Hundert Millionen Jahren.

## Literatur

- Heubeck, C., Engelhardt, J., Byerly, G. R., Zeh, A., Sell, B., Luber, T., Lowe, D. R. (2013): Timing of deposition and deformation of the Moodies Group (Barberton Green-stone Belt, South Africa): Very-high-resolution of Archaean surface processes. - *Precambrian Research*, 231, pp. 236–262, 10.1016/j.precamres.2013.03.021.
- Mishler, B. D., Churchill, S. P. (1985): Transition to a land flora: phylogenetic relationships of the green algae and bryophytes. - *Cladistics*, 1, 4, pp. 305–328, 10.1111/j.1096-0031.1985.tb00431.x.
- Nabhan, S., Luber, T., Scheffler, F., Heubeck, C. (2016a): Climatic and geochemical implications of Archaean pedogenic gypsum in the Moodies Group (~3.2 Ga), Barberton Greenstone Belt, South Africa. - *Precambrian Research*, 275, pp. 119–134, 10.1016/j.precamres.2016.01.011.
- Nabhan, S., Wiedenbeck, M., Milke, R., Heubeck, C. (2016b): Biogenic overgrowth on detrital pyrite in ca. 3.2 Ga Archaean paleosols. - *Geology*, 44, 9, pp. 763–766, 10.1130/G38090.1.
- Stüeken, E. E., Catling, D. C., Buick, R. (2012): Contributions to late Archaean sulphur cycling by life on land. - *Nature Geoscience*, 5, 10, pp. 722–725, 10.1038/ngeo1585.

# Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen

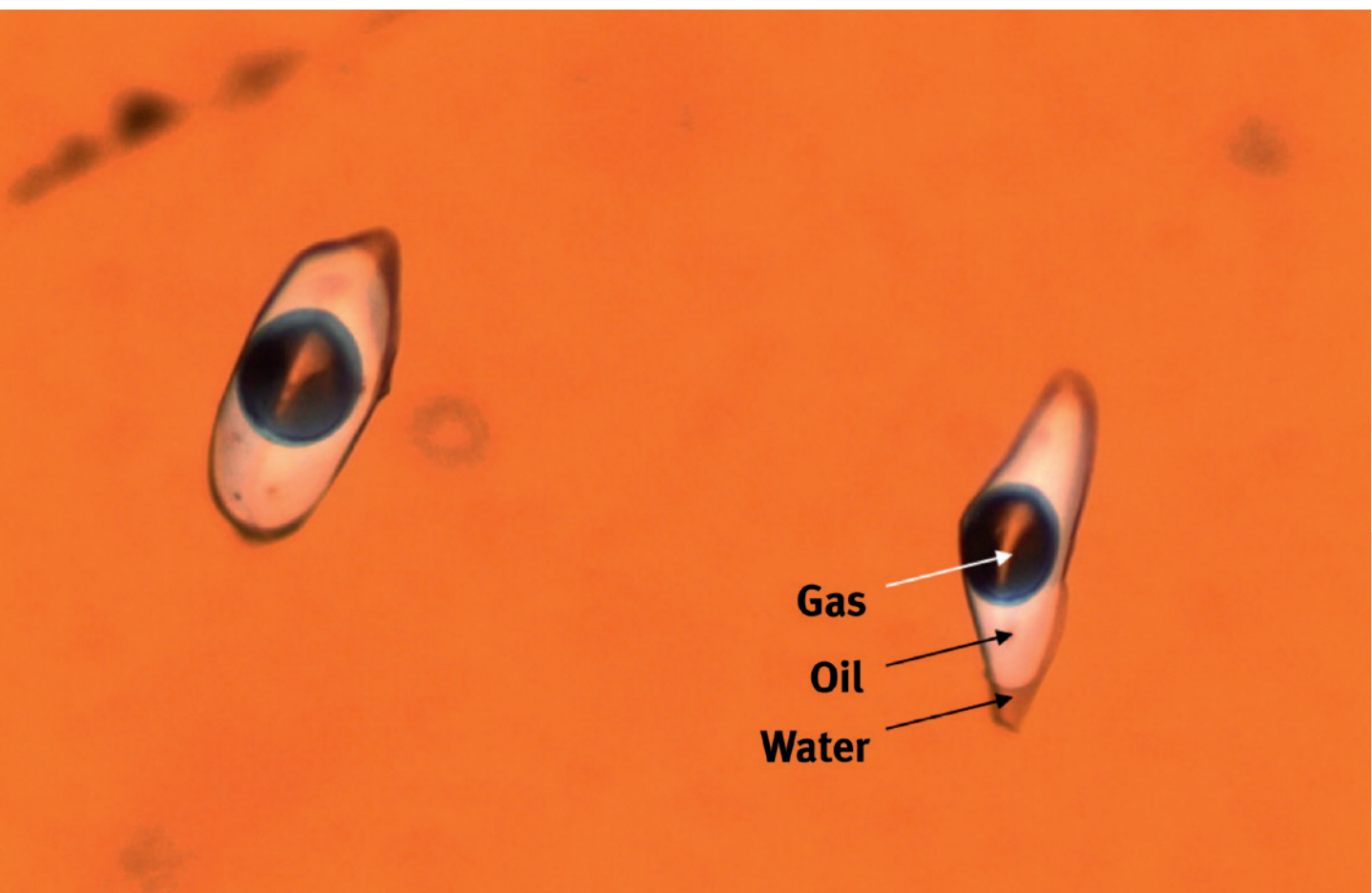
## Geoarchive für die Migration von Fluiden und Gasen in der Erdkruste

Volker Lüders, Birgit Plessen

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*The use of stable carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon exploration and active magmatic and/or hydrothermal systems (e. g. black smoker, volcanic and geothermal fields) is widely applied and provides important information about the sources and isotopic compositions of natural gases. However, no information about the composition, origin and fate of migrated gases can be obtained in unexplored hydrocarbon provinces or commercially dry fields due to the lack of gas tests during drilling. The same holds true for fossil magmatic and hydrothermal ore-forming systems. In such frontier areas gas-bearing fluid inclusions hosted in minerals can provide pointers to past gas migration and the origin of gases.*

*A new analytical method for simultaneous measurements of stable isotope ratios of nitrogen ( $N_2$ ), methane ( $CH_4$ ), and carbon dioxide ( $CO_2$ ) in natural gas mixtures released by crushing of fluid inclusions in minerals was developed at the GFZ. Isotopic studies of fluid inclusion gases using this on-line method have been performed so far with regard to the origin of gases in hydrocarbon- and ore-forming systems. These studies have demonstrated the applicability and importance of the developed method in the field of Geo Resources research.*



## Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen

Fluide spielen eine entscheidende Rolle bei geochemischen und geodynamischen Prozessen und sind Medien für Stoff- und Wärmetransport in der Erdkruste. Rezente Fluid- und Gasmigrationen aus der Erdkruste an die Erdoberfläche werden z. B. in aktiven Geothermalfeldern oder am Ozeanboden in submarinen Hydrothermalsystemen („black smoker“) beobachtet und sind Gegenstand geowissenschaftlicher Untersuchungen. Zeugen vergangener Fluidmigrationen im Verlauf der Erdgeschichte sind Erdgasakkumulationen in Sedimentbecken oder Mineralisationen, z. B. entlang tektonischer Störungszonen, aber auch Erzabscheidungen in wirtschaftlich wichtigen Lagerstätten. Ein direkter Zugang für die Untersuchung von Fluiden, die vor Millionen von Jahren Stoffabsätze in der Erdkruste bewirkten, findet sich in Form von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen. Hierbei handelt es sich um mikroskopisch kleine, meist 10 bis 50 µm große, mit Flüssigkeit und/oder Gas gefüllte Hohlräume in Mineralen, die während des Kristallwachstums oder zu einem späteren Zeitpunkt beim Verheilen von Rissen in Kristallen infolge tektonischer Beanspruchung gebildet wurden. Entsprechend unterscheidet man primäre und sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse (Abb. 1). Primäre Flüssigkeitseinschlüsse, die direkt während des Kristallwachstums gebildet wurden und somit winzige Mengen der heißen mineralbildenden Lösung eingeschlossen haben, liefern direkte Informationen über die Druck- und Temperaturbedingungen während des Kristallwachstums sowie über die chemische Zusammensetzung der mineralbildenden Lösung und gegebenenfalls über die Zusammensetzung von Gasen, die in der Lösung enthalten waren.

Am häufigsten sind zweiphasige Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen enthalten, die neben einer wässrigen Einschlussfüllung auch eine Gasblase beinhalten. Die gasförmige Phase in Flüssigkeitseinschlüssen besteht oft aus reinem Wasserdampf, aber auch aus komplexen Gasmischungen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und/oder Stickstoff (N<sub>2</sub>). Einschlüsse mit nur einer reinen Gasspezies (z. B. CO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>) sind weniger häufig. Die Isotopenverhältnisse der

in Flüssigkeitseinschlüssen enthaltenen Gase in Mineralen aus verschiedenen geologischen Milieus (z. B. magmatisch, hydrothermal, sedimentär) liefern wichtige Informationen zur Herkunft und Migration natürlicher Gase.

Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse, die nach der Kristallisation, d. h. meist Millionen Jahre später infolge von Verheilen von Rissen im Kristall in Gegenwart von Fluiden entstanden sind, können gänzlich verschiedene Druck- und Temperaturinformationen liefern und sich auch in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich von der chemischen Zusammensetzung primärer Flüssigkeitseinschlüsse unterscheiden. Dennoch liefern auch sie wichtige Informationen über Fluidmigrationen in der Erdkruste im Verlauf der Erdgeschichte.

## Analytik

Doch wie können die winzigen Mengen an Gas in diesen Einschlüssen auf ihre Isotopenzusammensetzung analysiert werden? Am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ wurde hierfür eine neue Methode für direkte simultane Messungen von Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenverhältnissen in geringen Gasmengen entwickelt (Plessen und Lüders, 2012), die beim Mahlen von Mineralkörnern in einem Edelstahl-Crusher aus darin enthaltenen Flüssigkeitseinschlüssen freigesetzt werden (Abb. 2). Die freigesetzten Gase werden mit einem Helium-Gasstrom durch ein Molekularsieb (mol sieve in Abb. 2) geleitet, wo sie voneinander getrennt werden. Nach der Separation der Gase erfolgt die sequenzielle Einleitung (N<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> → CO<sub>2</sub>) in ein Oxidationsrohr. Nachdem N<sub>2</sub> dieses passiert hat, wird in dem Oxidationsrohr bei einer Temperatur von 950 °C durch simultane Injektion von Sauerstoff CH<sub>4</sub> zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Das in den aus Flüssigkeitseinschlüssen freigesetzte natürliche CO<sub>2</sub> passiert als letztes Gas die Oxidationssäule. Danach werden die separierten Gase in eine Reduktionssäule eingeleitet, in der bei 600 °C überschüssiger Sauerstoff abgetrennt wird. Das durch die Oxidation von CH<sub>4</sub> entstandene Wasser (CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) wird anschließend abgetrennt und nach Passieren eines zweiten Molekularsiebs werden die separierten Gase in das Massenspektrometer eingeleitet. Dort erfolgt die simultane Messung der δ<sup>15</sup>N (normalisierte <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N-Isotopenverhältnisse)-Werte von N<sub>2</sub> und der δ<sup>13</sup>C (normalisierte <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnisse)-Werte von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>. Der Vorteil der am GFZ entwickelten Methode für die Messung von Isotopenverhältnissen von Gasen in Flüssigkeitseinschlüssen gegenüber bisherigen Methoden beruht darin, dass während einer einzigen Messung gleichzeitig die Isotopenverhältnisse von drei Gasen statt einer Gasspezies gemessen werden können und nur geringe Probenmengen von 0,2 bis 1 g benötigt werden (herkömmlich 10 bis 15 g).

*Links: Mikroskopaufnahme von wasser-, öl- und gashaltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Quarz aus einer Kluftfüllung in triassischem Sandstein, Niedersächsisches Becken. Die Größe der Einschlüsse liegt bei 50 µm. (Aufnahme: V. Lüders, GFZ)*

*Left: Photomicrograph of water, oil, and gas-bearing fluid inclusions in quartz from a fracture-fill mineralization hosted by Triassic sandstone, Lower Saxony Basin. The size of the inclusions is about 50 µm.*



**Kontakt:** V. Lüders  
(volker.lueders@gfz-potsdam.de)

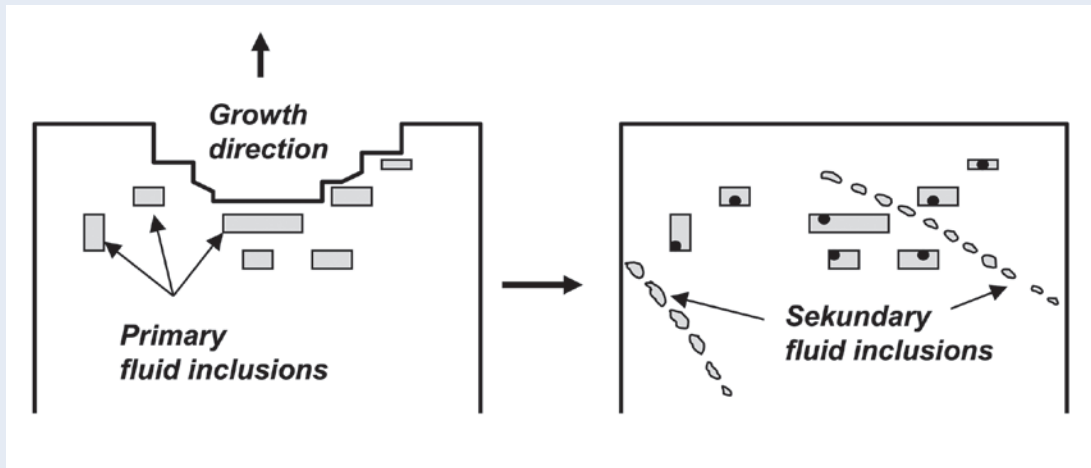


Abb. 1: Schematische Darstellung zur Bildung primärer Flüssigkeitseinschlüsse in einem Kristall (links) und Verheilen eines später entstandenen Risses und Bildung sekundärer Flüssigkeitseinschlüsse (rechts). Primäre Flüssigkeitseinschlüsse in der rechten Darstellung haben nach der Einschlussbildung infolge von Druck- und Temperaturabnahme nach der Kristallisation eine Gasblase ausgebildet (modifiziert nach Roedder, 1984).

Fig. 1: Schematic illustration showing the mechanism of entrapment of primary fluid inclusions in a crystal (left) and healing of a later fracture and entrapment of secondary fluid inclusions (right). Primary inclusions shown in the right drawing have nucleated a vapor bubble after fluid entrapment due to decreasing temperature and pressure conditions after crystallization of the host mineral (modified after Roedder, 1984).

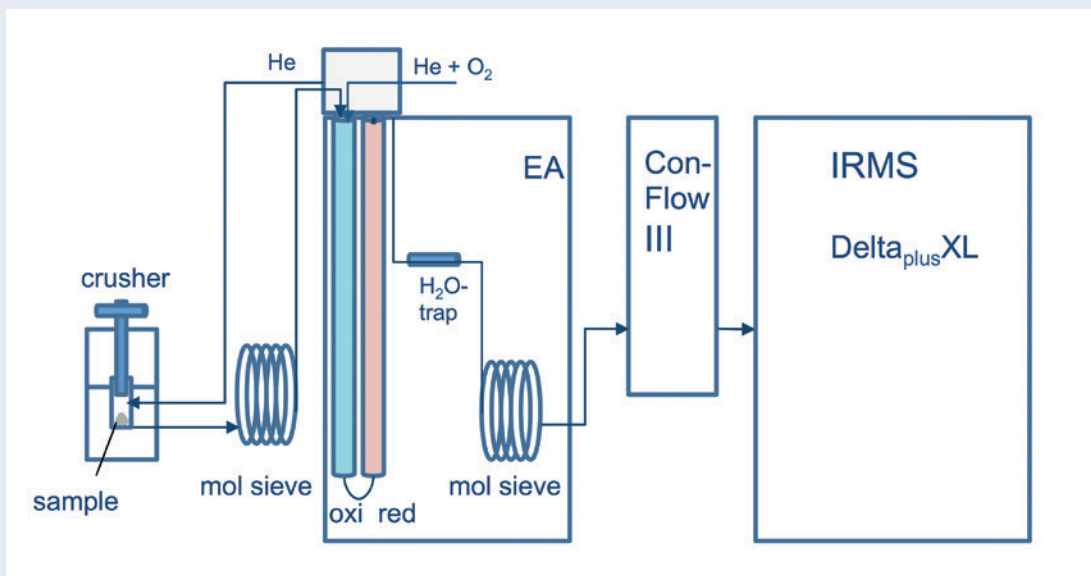


Abb. 2: Schematische Darstellung des analytischen Aufbaus für simultane On-line-Messungen stabiler Isotopenverhältnisse von N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> von Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen unter Verwendung eines Proben-Crushers (Entwurf und Konstruktion: Hochdrucklabor am GFZ), eines Elementanalytators (EA) und eines Continuous-Flow (Con-Flow III)-Massenspektrometers (IRMS DeltaplusXL)

Fig. 2: Schematic diagram of the analytic setup for simultaneous on-line measurements of stable isotope ratios of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> of fluid inclusion gases using a sample crusher (design and construction: GFZ high-pressure lab), gas chromatography, an elemental analyzer (EA), and a continuous-flow (Con-Flow III) isotope ratio mass spectrometer (IRMS DeltaplusXL)

## Kohlenwasserstoff-Systeme

Die Untersuchung stabiler Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte) von natürlichen Gasen findet eine breite Anwendung in der Kohlenwasserstoff-Exploration und liefert wertvolle Hinweise über die Herkunft von Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen wie z. B.  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$  (Schoell, 1980; Rooney et al., 1995; Berner et al., 1995; Kroos et al., 2008; Lüders et al., 2012). Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $\text{CH}_4$  in natürlichen Gaslagerstätten werden in erster Linie durch das polymere organische Material (Kerogen) in Erdöl-/Erdgas-Muttergesteinen charakterisiert (Tissot und Welte, 1984). Zudem können auch die Versenkungsgeschichte, die Migration oder das Mischen von Gasen unterschiedlicher thermischer Reife und Herkunft sowie lokale Alterationsprozesse einen wesentlichen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung von Kohlenwasserstoffen haben (Vieth-Hillebrandt, 2017). Kerogene und biogene Gase entstehen während der Diagenese (Verfestigung von Sedimenten in einem Sedimentbecken) von Erdölmuttergesteinen z. B. durch bakterielle Umwandlung organischer Substanz. Frühdiagenetisches biogenes Gas, das durch methanogene Mikroben gebildet wird, ist typischerweise an leichtem Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}$ ) angereichert und hat daher sehr negative  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werte (Abb. 3). Mit zunehmender Überlagerung in einem Sedimentbecken gelangen potenzielle Erdöl-/Erdgas Muttergesteine in Bereiche erhöhter Druck- und Temperaturbedingungen und die darin enthaltene organische Substanz erfährt eine thermische Veränderung, die als Reife eines Erdöl-/Erdgas Muttergesteins bezeichnet und in Reifegrade unterteilt wird (Abb. 3). Ab einem bestimmten Reifegrad setzt die biogene Gasbildung aus. Sinkt das Muttergestein weiter ab, erfolgt nun eine thermische Umwandlung des organischen Materials, bei der zunächst Erdöl und anschließend Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden. Dieses Stadium der thermischen Erdöl-/Erdgasgenerierung wird als Katagenese bezeichnet. Bei der thermischen Zersetzung werden zunächst die  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffbindungen und bei weiter steigenden Temperaturen die stabileren  $^{13}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffbindungen zerbrochen (Sackett, 1978), was zu einer Fraktionierung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gebildeten Methans führt (Abb. 3). Bei gleicher thermischer Reife der Muttergesteine unterscheiden sich Gase, die aus mariner organischer Substanz gebildet wurden, von Gasen, die aus terrestrischen Kerogenen entstanden sind, durch deutlich negativere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Schoell, 1980; Rooney et al., 1995). Unabhängig vom Kerogentyp im Muttergestein ist häufig eine deutliche, temperaturabhängige Korrelation zwischen zunehmender thermischer Reife (Maturität) des Muttergesteins und zunehmenden  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werten zu beobachten (Abb. 3).

Um nun die oben beschriebenen Umwandlungsprozesse organischen Materials aus der geologischen Vergangenheit zu rekonstruieren, wurden isotopengeochemische Untersuchungen an gasreichen Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen aus Kluftmineralisationen in oberkarbonischen und mesozoischen Sedimentgesteinen aus dem Niedersächsischen Becken durchgeführt (Lüders et al., 2012; Lüders und Plessen, 2015). Das Nie-

dersächsische Becken ist die wichtigste Erdöl- und Erdgasregion in Deutschland. Paläozoische Muttergesteine für Erdgas, das meist aus permischen Speichergesteinen gefördert wird, sind oberkarbonische Kohleflöze. Mesozoische Muttergesteine für Erdöl und Erdgas sind vornehmlich jurassische und unterkretazische Schwarzschiefer. Jurassische Schwarzschiefer aus oberflächennahen Bohrungen in der Hilsmulde sind durch unterschiedliche Reife der darin enthaltenen organischen Substanz charakterisiert (Rullkötter et al., 1988). Die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Methan aus Flüssigkeitseinschlüssen in horizontalen, früh entstandenen, calcitgefüllten Klüften innerhalb der Bohrung Harderode belegen, dass die Entstehung von Methangas bereits eingesetzt hatte, bevor das Muttergestein seine heutige Reife  $R_o = 0,88\%$  erreichte (Abb. 4). In Gegensatz zu dieser frühen Entstehung von Methan beinhalten Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen (Quarz, Calcit) aus später gebildeten, vertikalen Klüften der Bohrung Haddessen Methan, das aus hochreifem Muttergestein ( $R_o = 1,45\%$ ) entstanden ist. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf eine junge bakterielle Methanbildung, die vermutlich mit einer Zufuhr glazialer Wässer im Pleistozän in Zusammenhang steht.

Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen wertvolle Hinweise auf die Bildung von Methan und Kohlenwasserstoffen, deren Migration entlang Störungen und die Reife der Muttergesteine zum Zeitpunkt der Gasgenerierung liefern (Abb. 4).

## Erzlagerstätten

Die Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in Erz- und Gangartmineralen wie z. B. Quarz oder Karbonate aus fossilen Lagerstätten ist eine wichtige Methode in der Lagerstättenforschung. Fast alle Informationen über Druck- und Temperaturbedingungen sowie zur chemischen Zusammensetzung erzbildender Lösungen resultieren aus der Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen. Neben wässrigen Einschlüssen sind in Mineralen aus Erzlagerstätten auch häufig gasreiche Einschlüsse enthalten. Hierbei überwiegen  $\text{CO}_2$ -führende Einschlüsse, die in magmatischen und metamorphen Systemen häufig in Quarz, aber in einigen Fällen auch in Erzmineralen enthalten sind.

Ein besonderes Augenmerk gilt wegen seines hohen Werts der Entstehung von Goldlagerstätten. Die größten Goldlagerstätten der Erde bilden paläo-sedimentäre Gold-Quarkonglomerat-Lagerstätten (sogenannte „Placer Deposits“), goldhaltige massive Pyritvererzungen und goldführende Quarzgänge. Quarze aus Goldlagerstätten beinhalten für gewöhnlich wässrige, niedrigsalinare,  $\text{CO}_2$ -haltige Flüssigkeitseinschlüsse, die neben  $\text{CO}_2$  auch andere Gase wie  $\text{N}_2$  und/oder Kohlenwasserstoffe beinhalten können (Ridley und Diamond, 2000). Allgemein wird vermutet, dass die Herkunftsbereiche von  $\text{CO}_2$  und Gold eng miteinander verknüpft sind. Somit können isotopengeochemische Untersuchungen an  $\text{CO}_2$ -haltigen Flüssigkeitseinschlüssen nicht nur die Frage zur Herkunft von  $\text{CO}_2$ , sondern auch zur Herkunft des Goldes beantworten.

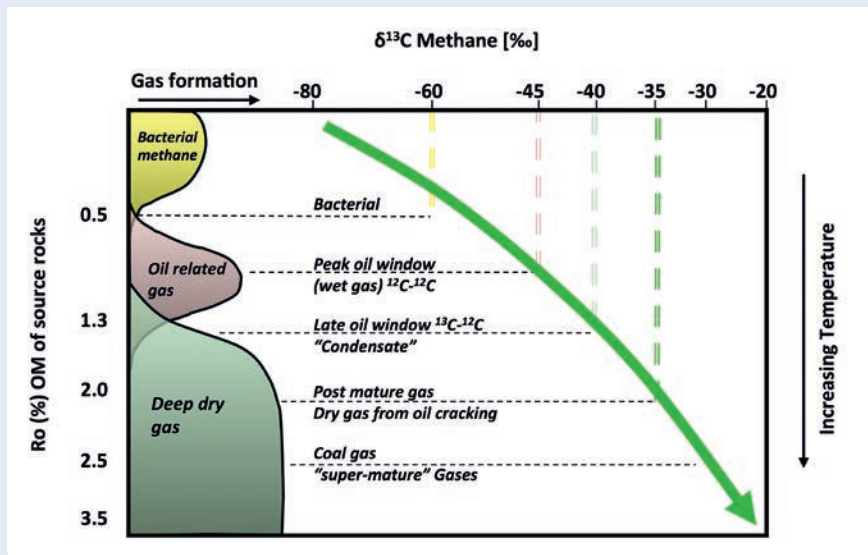


Abb. 3: Klassifizierung natürlicher Gase und Intervalle der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan mit zunehmender thermischer Reife ( $R_o$ ) der organischen Substanz (OM für Organic Matter; Abb. modifiziert nach Schoell, 1980)

Fig. 3: Classification of natural gases and ranges of  $\delta^{13}\text{C}$  values of methane with increasing maturity ( $R_o$ ) of organic matter (OM) (modified after Schoell, 1980)

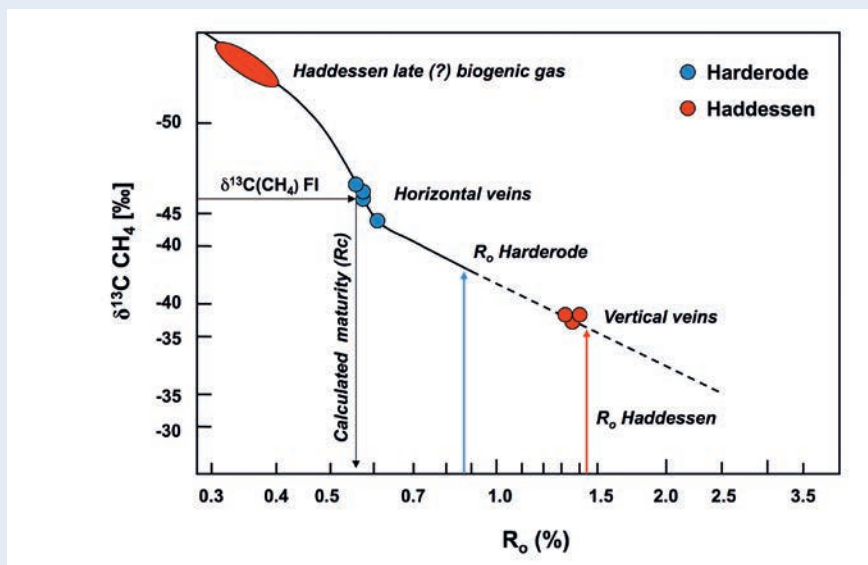


Abb. 4: Maturität ( $R_o$ ) organischer Substanz in Erdöl-/Erdgasmuttergesteinen der Bohrungen Harderode und Haddessen (Hilmsulde) vs.  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werte von Methan aus Flüssigkeitseinschlüssen (FI für Fluid Inclusions) in Calcit sowie die daraus kalkulierte Maturität ( $R_c$ ) des Muttergesteins zum Zeitpunkt der Gasbildung

Fig. 4:  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$  values of fluid inclusion gases vs. maturity ( $R_o$ ) of source rocks of organic matter in the Harderode and Haddessen well, Hills Syncline also showing the calculated maturity ( $R_c$ ) derived from stable isotopic composition of methane from fluid inclusions (FI) in calcite

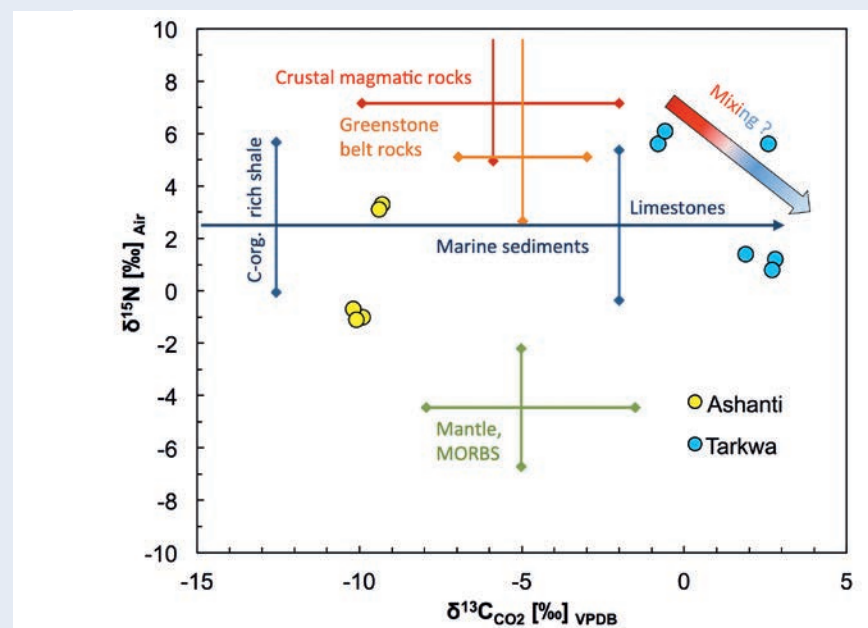


Abb. 5:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  vs.  $\delta^{15}\text{N}$ -Diagramm gasreicher Einschlüsse in Quarz aus der proterozoischen Ganglagerstätte Ashanti und dem Placer Deposit Tarkwa.  $\text{CO}_2$ -reiche Fluide in Ashanti stammen vermutlich aus der thermischen Zersetzung organischer Substanz. Die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Gasen aus Einschlüssen in Quarzgeröllern aus Tarkwa deuten auf eine Mischung von magmatischem  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_2$ , das aus der Auflösung von Karbonatgesteinen stammt, hin. Eine Zufuhr von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  aus dem Erdmantel erscheint in beiden Lagerstätten unwahrscheinlich.

Fig. 5:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  vs.  $\delta^{15}\text{N}$  relationship of quartz-hosted fluid inclusions from Proterozoic vein-type (Ashanti) and placer gold (Tarkwa) deposits.  $\text{CO}_2$ -rich fluids at Ashanti seem to be derived from thermal decomposition of organic matter. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values of inclusions hosted in Tarkwaian pebble quartz suggest mixing of magmatic  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$  being derived from decarbonation of limestones. A mantle origin of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  at both studied sites is unlikely.

Als mögliche Quellen für CO<sub>2</sub> und Gold werden die Herkunft aus dem Erdmantel und/oder metamorphe Fluid-Gestein-Wechselwirkungen diskutiert (McCuaig und Kerrich, 1988). Zur genaueren Charakterisierung möglicher Herkunftsbereiche von CO<sub>2</sub> und Gold bietet die Untersuchung von Isotopenverhältnissen von Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen ein neues Untersuchungsgebiet. Als Beispiel werden isotopengeochemische Untersuchungen an Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzen aus wirtschaftlich bedeutenden, proterozoischen Goldlagerstätten in Ghana (Westafrika) nachfolgend vorgestellt.

Die untersuchten Proben stammen aus der gangförmigen Goldlagerstätte Ashanti und dem Tarkwaian Paleoplacer Gold Deposit. Quarze aus beiden Vorkommen beinhalten vergleichbare CO<sub>2</sub>-Einschlüsse, was vermuten ließ, dass die goldführenden Quarzgerölle in Tarkwa einem älteren, dem Ashanti-Typ ähnlichen, gangförmigen Goldvorkommen entstammen (Klemd, 1989). Die  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte der untersuchten Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen widerlegen jedoch dieses Modell. Während die  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte der Einschlüsse in goldführenden Gangquarzen aus der Ashanti-Mine ausschließlich deutlich negativ sind, sind die  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte von Einschlüssen aus dem Tarkwaian Paleo-Placer Gold Deposit meist positiv (Abb. 5) und schließen daher einen vergleichbaren Herkunftsbereich für das CO<sub>2</sub> (und vielleicht auch für das Gold) in beiden Lagerstätten aus. Die Untersuchungsergebnisse zeigen auch, dass eine oft diskutierte CO<sub>2</sub>-Herkunft aus dem Erdmantel für die untersuchten Vorkommen unwahrscheinlich ist, da die  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte von Mantel-CO<sub>2</sub> zwischen -4 und -7 ‰ liegen und sich daher von den gemessenen  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werten der Flüssigkeitseinschlüsse deutlich unterscheiden. Dies gilt auch für N<sub>2</sub>, der neben CO<sub>2</sub> in einigen Proben enthalten ist. Die gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Flüssigkeitseinschlüsse sind deutlich schwerer als die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Mantelstickstoff (-2 bis -8 ‰; Abb. 5).

## Ausblick

Die isotopengeochemische Untersuchung kleinster Gasmengen in Flüssigkeitseinschlüssen liefert wertvolle Informationen über die Entstehung wirtschaftlicher Georessourcen (Kohlenwasserstoff- und Erzlagerstätten). In naher Zukunft werden noch höher auflösende Massenspektrometer zu Verfügung stehen, mit denen die hier vorgestellte Methodik weiter verfeinert werden kann. Denkbar wäre der Einsatz von Lasern, um Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen zu extrahieren. Auch wird es möglich sein, die Untersuchungsmethodik auf weitere Isotopensysteme (z. B. Deuterium und Sauerstoff) anzuwenden, um noch mehr Informationen über Herkunft und Migration von Fluiden im Verlauf der Erdgeschichte zu erhalten, die Hinweise über mögliche, bislang verborgene Rohstoffvorkommen in der Erdkruste liefern können.

## Literatur

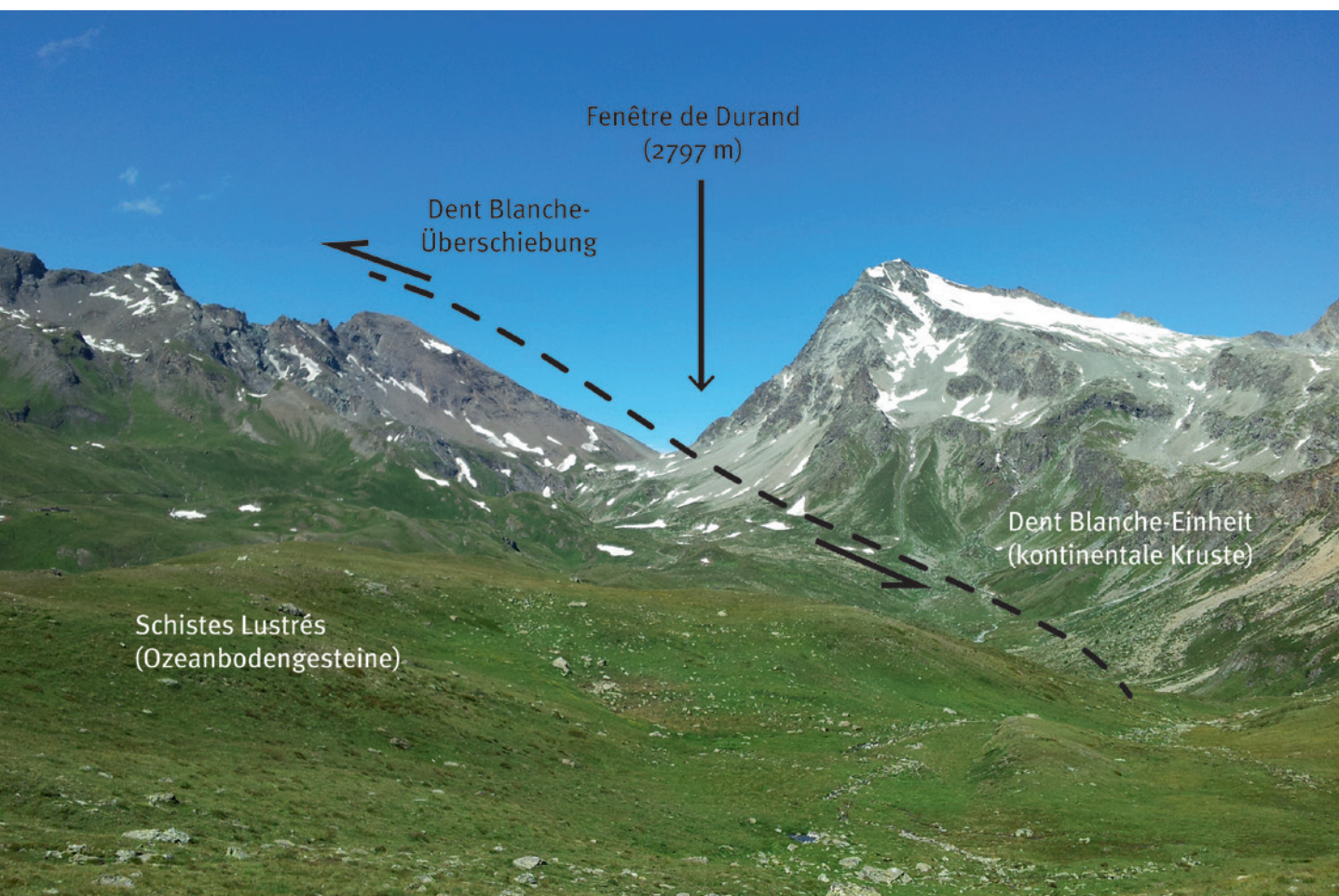
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G., Panten, D. (1995): Primary cracking of algal and landplant kerogens: Kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. - *Chemical Geology*, 126, 3-4, pp. 233-245, 10.1016/0009-2541(95)00120-4.
- Klemd, R. (1998): Comment on the paper by Schmidt Mumm et al. High CO<sub>2</sub> content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? (*Mineralium Deposita* 32: 107-118, 1997). - *Mineralium Deposita*, 33, 3, pp. 317-319, 10.1007/s001260050151.
- Krooss, B. M., Plessen, B., Machel, H. G., Lüders, V., Littke, R. (2008): Origin and distribution of non-hydrocarbon gases. - In: Littke, R., Bayer, U., Gajewski, D., Nelskamp, S. (Eds.), *Dynamics of Complex Intracontinental Basins. The Central European Basin System*, Springer, pp. 433-458.
- Lüders, V., Plessen, B. (2015): Stable carbon isotope ratios of CH<sub>4</sub>-rich gas inclusions in shale-hosted fracture-fill mineralization: A tool for tracing hydrocarbon generation and migration in shale plays for oil and gas. - *Marine and Petroleum Geology*, 63, pp. 68-81, 10.1016/j.marpetgeo.2015.02.017.
- Lüders, V., Plessen, B., di Primio, R. (2012): Stable carbon isotopic ratios of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in fracture-fill mineralization from the Lower Saxony Basin (Germany) – A tool for tracing gas sources and maturity. - *Marine and Petroleum Geology*, 30, 1, pp. 174-183, 10.1016/j.marpetgeo.2011.10.006.
- McCuaig, T. C., Kerrich, R. (1998): P-T-t-deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics - *Ore Geology Reviews*, 12, 6, pp. 381-453, 10.1016/S0169-1368(98)80002-4.
- Plessen, B., Lüders, V. (2012): Simultaneous measurements of gas isotopic compositions of fluid inclusion gases (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. - *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26, 9, pp. 1157-1161, 10.1002/rcm.6201.
- Ridley, J. R., Diamond, L. W. (2000): Fluid chemistry of orogenic lode gold deposits and implications for genetic models. - *Reviews in Economic Geology*, 13, p. 141-162.
- Roedder, E. (1984): *Fluid inclusions: an introduction to studies of all types of fluid inclusions, gas, liquid, or melt, trapped in materials from earth and space, and their application to the understanding of geologic processes*, (Reviews in Mineralogy ; 12), Washington, D. C. : Mineralogical Society of America, 644 p.
- Rooney, M. A., Claypool, G. E., Chung, H. M. (1995): Modelling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. - *Chemical Geology*, 126, 3-4, pp. 219-232, 10.1016/0009-2541(95)00119-0.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Horsfield, B., Littke, R., Mann, U., Müller, P. J., Radke, M., Schaefer, R. G., Schenk, H.-J., Schwochau, K., Witte, E. G., Welte, D. H. (1988): Organic maturation under the influence of a deep intrusive heat source: a natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, northern Germany). - *Organic Geochemistry*, 13, 4-6, pp. 847-856, 10.1016/0146-6380(88)90237-9.
- Sackett, W. M. (1978): Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 6, Pt. A, pp. 571-580, 10.1016/0016-7037(78)90002-9.
- Schoell, M. (1980): The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 5, pp. 649-661, 10.1016/0016-7037(80)90155-6.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984): *Petroleum formation and occurrence*, 2nd rev. and enl. ed., Berlin [u.a.] : Springer, 699 p.

# Altersbestimmung geologischer Prozesse mit dem Rb-Sr-Zerfallssystem

Johannes Glodny

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

*The Rb-Sr decay system forms the basis for one of the oldest and most established isotopic dating techniques in geology. Its versatility arises from the fact that Rb and Sr are present in most rock-forming minerals, which provides the means to date geologic processes in a wide variety of rocks and geologic environments. In recent years, one of the main innovations of the Rb-Sr method was the direct age dating of deformation processes in the Earth's crust. Since deformation is a key factor in shaping the Earth's surface and the internal architecture of the crust, age data for deformation processes are essential to constrain the time scales of crustal evolution. Time constraints on deformation facilitate the calculation of rates of movements of crustal units, the understanding of orogenic processes and ultimately of the dynamics of the Earth's crust. Deformation processes occur over the entire range of depths and temperatures in the crust, from migration of melts at depth, through ductile deformation in the middle crust, to brittle fragmentation of rocks in earthquake-related near-surface shear zones. This contribution provides an overview of the potential of Rb-Sr geochronology of rock deformation.*





## Geologische Altersbestimmungen – Wie und wozu

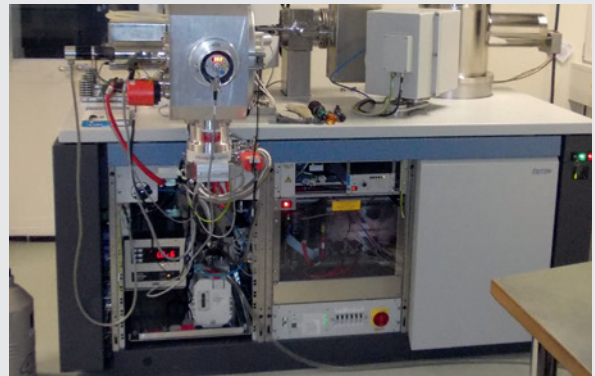
Geochronologie ist die Wissenschaft, die sich mit der Suche nach geologischen Zeitmarken und der Bestimmung absoluter Alter geologisch-erdgeschichtlicher Archive befasst. Wissenschaftsgeschichtlich steht die Frage nach dem Alter der Erde und den Geschwindigkeiten geologischer Prozesse schon lange im Fokus. Folgend auf frühe, biblisch inspirierte Vorstellungen gab es vor allem im 19. Jahrhundert eine Reihe von Versuchen, das Alter der Erde und geologischer Einheiten auf physikalisch-naturwissenschaftlicher Basis abzuschätzen. Ein wissenschaftlicher Durchbruch auf diesem Feld gelang mit der Entdeckung der Radioaktivität. Ernest Rutherford wies im Jahre 1904 als erster auf die Möglichkeit hin, aus dem Zerfall radioaktiver Nuklide ein absolutes Zeitmaß abzuleiten. Die moderne Geochronologie hat seitdem eine Reihe von Methoden zur Altersbestimmung entwickelt. Alle nutzen den natürlichen Zerfall radioaktiver Nuklide, wie z. B. von  $^{238}\text{U}$  zu  $^{206}\text{Pb}$  und  $^4\text{He}$ , von  $^{87}\text{Rb}$  zu  $^{87}\text{Sr}$ , von  $^{40}\text{K}$  zu  $^{40}\text{Ar}$ , oder von  $^{176}\text{Lu}$  zu  $^{176}\text{Hf}$ . Zur Altersbestimmung muss die Zerfallskonstante des jeweiligen Zerfalls bekannt sein und es müssen die jeweiligen Konzentrationen der Mutternuklide und der im Gestein angesammelten Zerfallsprodukte (Tochternuklide) bestimmt werden. Exemplarisch werden im Folgenden das Rb-Sr-Zerfallssystem und seine geochronologische Anwendung dargestellt.

### Das $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ -Zerfallssystem

Bereits im Jahr 1937 haben O. Hahn, F. Strassmann und E. Waling nachgewiesen, dass die schon länger bekannte natürliche Radioaktivität von Rb auf den Zerfall des Isotops  $^{87}\text{Rb}$  zu  $^{87}\text{Sr}$  zurückgeht. Daraufhin schlug der Geochemiker V. M. Goldschmidt im gleichen Jahr vor, dieses Zerfallssystem zur Datierung geologisch alter, Rb-haltiger Minerale zu nutzen. Mit der Entwicklung

der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS, siehe Toolbox unten) konnte etwa ab den 1960er-Jahren das Rb-Sr-System zu verschiedensten geochronologischen Fragestellungen erprobt und genutzt werden. Ein besonderer Vorteil des Rb-Sr-Systems ist, dass Rb und/oder Sr in den meisten gesteinsbildenden Mineralen

#### Thermionen-Massenspektrometer Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS)



**Anwendung:** Hochpräzise Messung von Isotopenverhältnissen thermisch ionisierbarer Elemente (hauptsächlich Metallelemente) sowie Isotopenverdünnungsanalyse (zur präzisen Spurenelement-Konzentrationsbestimmung)

**Analysiertes Material:** Minerale, Gesteine, Material der Bio- und Hydrosphäre, jeweils nach entsprechender Probenvorbereitung

**Ionisierung:** Thermisch; Probe wird als Lösung auf ein dünnes Metallband aufgebracht; Stromfluss durch das Band trocknet, erhitzt und ionisiert die Probe

**Massenseparation:** Separation in einem magnetischen Sektorfeld

**Ionendetektion:** Je nach Geräteausstattung bis zu 9 bewegliche Faraday-Detektoren und bis zu 8 Sekundärelektronenvervielfacher

**Probenpräparation:** Trennung des zu analysierenden Elements von seiner Matrix und chemische Anreicherung mittels Ionenaustauschchromatographie unter Reinraumbedingungen

**Probenmenge pro Messung:** Meist zwischen 20 und 200 ng des gemessenen Elements, extrahiert aus 0,1 bis 100 mg Mineral oder Gestein

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:** Besser als 10 ppm

*Links: Fenêtre de Durand, Walliser Alpen (Schweiz/Italien). Beispiel einer durch Gebirgsbildung herausgehobenen Paläosubduktionszone. Deutlicher Farb- und Verwitterungskontrast zwischen Gneisen eines Kontinentrands (rechts), die auf Ozeanbodengesteine (links) überschoben sind. Mylonite entlang der Überschiebungsbahn zeigen Rb-Sr-Alterswerte zwischen ~48 und ~38 Mio. Jahre. (Foto: S. Angiboust, Paris)*

*Left: Fenêtre de Durand, Valais Alps (Switzerland/Italy). Example of an exhumed paleosubduction thrust system. Note colour contrast between rocks with oceanic affinity (to the left) and gneisses of former continental margin (right). Mylonites along the thrust have been dated to between ~48 and ~38 Ma (Rb-Sr multimineral data, Angiboust et al., 2014)*



**Kontakt:** J. Glodny  
(glodnyj@gfz-potsdam.de)

vorkommen. Der über die Zeit gesammelte Erfahrungsschatz zur geochemischen Verteilung von Rb und Sr, zu geeignetem und ungeeignetem Probenmaterial, zur analytischen Handhabung auch kleiner Mengen an Rb und Sr und zur geologischen Interpretation der Daten ist heute für die Geochronologie und für die laufende Weiterentwicklung der Methodik enorm wertvoll.

## Grundlagen der Datierung mit Rb/Sr

Sr besteht aus vier Isotopen, nämlich  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$ . Während die relativen Mengenanteile von  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$  in der Natur annähernd konstant sind, steigt der Mengenanteil des  $^{87}\text{Sr}$  in Rb-haltiger Matrix (also z. B. in einem Rb-haltigen Mineral) im Laufe der Zeit durch den  $\beta$ -Zerfall von  $^{87}\text{Rb}$  an. In einem Gestein mit Sr-haltigen Mineralen wird also ein Mineral mit einem hohen Rb/Sr-Verhältnis im Laufe der Zeit ein besonders hohes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis entwickeln. Im Gegensatz dazu werden sich die Sr-Isotopenverhältnisse in einem Rb-freien Mineral im Laufe der Zeit gar nicht verändern. Diese Proportionalität zwischen  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  und mit der Zeit entwickeltem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis lässt sich in einem sogenannten Isochronendiagramm darstellen (Abb. 1). In diesem Diagramm zeigt sich die Proportionalität in einer Geraden (Isochrone), die die Minerale mit verschiedenen  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen verbindet. Aus der Steigung dieser Geraden kann, mit der bekannten Zerfallskonstante des  $^{87}\text{Rb}$ , direkt das Alter der Mineralvergesellschaftung berechnet werden.

Eine wichtige Voraussetzung dafür ist, dass die Minerale genetisch, d. h. von ihrer Kristallisationsgeschichte her zusammengehören. Nur wirklich gleichzeitig und im gleichen Milieu kristallisierte oder umkristallisierte Minerale haben Sr mit gleichen Ausgangsisotopenverhältnissen eingebaut, entsprechend einer horizontalen Lage

der Isochrone (Steigung von 0) zum Zeitpunkt der Mineralbildung. Es lassen sich also geologische Prozesse mit Rb-Sr datieren, die zur Neubildung von Mineralpaaren (oder Mineralgruppen) geführt haben. Solche Prozesse sind z. B. magmatische Kristallisation, Kristallisation einer Mineralvergesellschaftung aus einem Fluid (z. B. in einer Erzmineralisation) oder auch duktile Deformation in Scherzonen. Falls die bei einem solchen Prozess gebildete Mineralvergesellschaftung physikalisch in ihre einzelnen Mineralkomponenten separiert werden kann (Abb. 2) und wenigstens ein deutlich Rb-haltiges Mineral enthält, wird eine Altersbestimmung realisierbar.

## Datierung von Deformationsprozessen in der Erdkruste

Deformation des Gesteins, mit der damit verbundenen Bildung von Gebirgen, von Dehnungsstrukturen mit Vulkanismus, sowie Landhebung und -senkung, ist entscheidend für die Gestalt der Erdoberfläche und für die Architektur der Erdkruste. Abgesehen von Erdbeben verläuft Deformation sehr langsam, mit Versatzbeträgen von unter einem mm bis zu wenigen cm pro Jahr. Solche Bewegungen sind, außer mit hochpräzisen geodätischen Methoden an der Oberfläche, kaum erfassbar. Deformation in tieferen Bereichen der Erdkruste bleibt der direkten Beobachtung jedoch verborgen. Rb-Sr-Datierungen von ehemals in der Tiefe deformierten Gesteinen sind eine der wenigen Möglichkeiten, die Zeitlichkeit von Deformation zu erfassen und damit die Dynamik der Erdkruste zu erschließen. Dabei liegt der Schlüssel darin, solche Gesteine und Strukturen zu datieren, die diskrete „Zeitmarken“ der Deformationsgeschichte in verschiedenen Krustenstockwerken markieren. Die im Folgenden dargestellten Anwendungsbeispiele illustrieren diesen Ansatz.

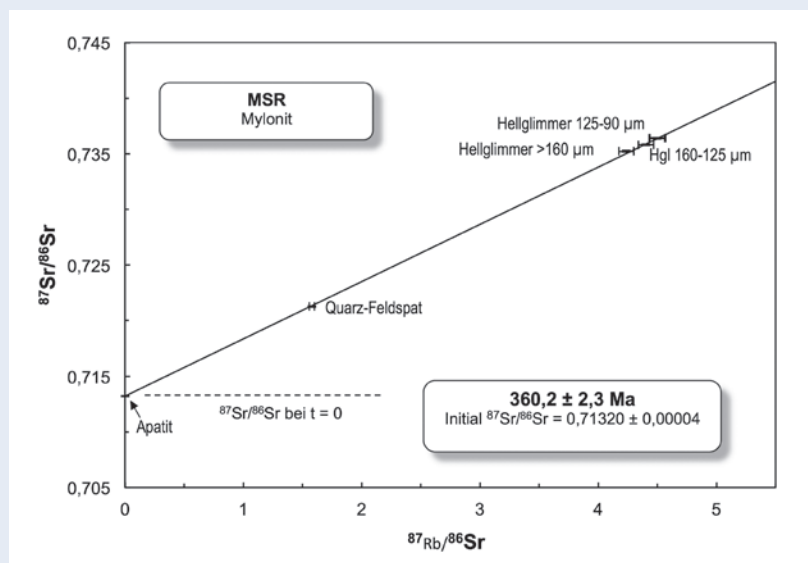


Abb. 1: Datierung eines Mylonits (vgl. Abb. 5) mit dem Rb-Sr-Isochronendiagramm. Das Alter der Mineralbildung wird aus der Steigung der Regressionsgeraden (Isochrone) berechnet. Gestrichelt: initiales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis aller Minerale zum Zeitpunkt der Mineralbildung (Ma = Mio. Jahre)

Fig. 1: Rb-Sr isochron diagram for a mica-bearing mylonitic rock (see Fig. 5). The age is derived from the slope of the regression line. Dashed line: common  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio of all minerals at the time of assemblage (re)crystallization

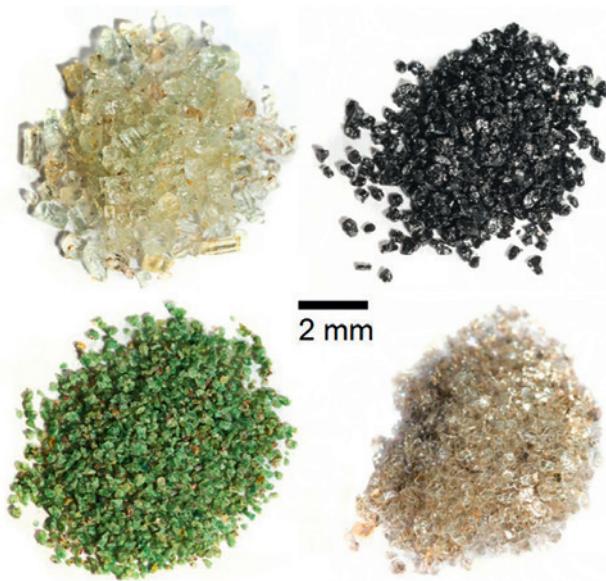


Abb. 2: Mineralseparate aus einem Eklogit (einem in einer Subduktionszone bei hohem Druck umkristallisiertem Gestein) für die Rb-Sr-Analyse. Oben li.: Apatit; oben re.: Amphibol; unten li.: Omphazit; unten re.: Hellglimmer. Nur jeweils wenige mg werden für eine Analyse benötigt. (Fotos: Bernd Kröger/Agentur Kröger, Potsdam)

Fig. 2: Mineral separates from an eclogite (a rock formed in a subduction zone under high pressure), for Rb-Sr analysis. Upper left: apatite; upper right: amphibole; lower left: omphacite; lower right: white mica. Only a few mg of each mineral is required for analysis.

## Pegmatite

Pegmatite sind sehr grobkörnige magmatische Gesteine, die oft als Gangfüllungen vorkommen (Abb. 3). Hinweise auf das Alter von Deformationsprozessen können sich aus Pegmatiten ergeben, wenn ein Pegmatitgang Deformationsgefüge durchschneidet. In Abb. 3 ist zu erkennen, wie ein Pegmatitgang Brüche in einem Gneis ausfüllt. Der Gneis selbst zeigt ein Deformationsgefüge, erkennbar an in etwa von oben nach unten durch das Bild verlaufenden hellen und dunkleren „Schlieren“ im Gestein. Dieses Deformationsgefüge muss also älter sein als die Bruchbildung und der Pegmatitgang, der wiederum mit Rb-Sr datiert werden kann.

Pegmatite können auch wichtige Rohstoffquellen sein, z. B. für Tantal und Beryllium. In einem aktuellen Projekt am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ werden Rb-Sr-Altersdaten für Pegmatite zur Definition von Pegmatitprovinzen genutzt, um das Rohstoffpotenzial einzelner Pegmatitvorkommen besser einschätzen zu können.



Abb. 3: Pegmatitgang in Korsika, der das Deformationsgefüge des Nebengesteins (Gneis) durchsetzt. (Foto: S. Büttner, Grahamstown, Südafrika)

Fig. 3: Pegmatite vein system cutting through a weakly foliated gneiss, Corsica

## Metamorph deformierte Pegmatite

Viele metamorphe Gesteine verlieren bei starker Durchbewegung unter hohen Temperaturen komplett ihr „metamorphes Gedächtnis“, so dass geochronologisch aus ihnen nur noch das Alter der letzten Durchbewegung bestimmt werden kann. Metamorph überprägte Pegmatite haben bei Deformation aber oft eine sehr viel höhere Scherfestigkeit als die umgebenden feinerkörnigen Gesteine, so dass der Pegmatit zwar mit zerschert wird, aber einzelne große Kristalle erhalten bleiben. Die großen Kristalle des Ausgangsgesteins liegen dann eingebettet in einer feinerkörnigen, bei der Durchbewegung mobilisierten und neu kristallisierten Matrix (Abb. 4). Glodny *et al.* (1998) konnten zeigen, dass in solchen Gesteinen die grobkörnigen Kristallrelikte von Plagioklas und Muskovit ihre Rb-Sr-Signaturen behalten, während die bei der Deformation umkristallisierten feinerkörnigen Anteile eine auf den Zeitpunkt der Deformation zurückgesetzte „Rb-Sr-Uhr“ zeigen. Geschickte Präparation ermöglicht es dann, aus ein und derselben Probe sowohl das Alter der Deformation als auch das Alter der primären Kristallisation zu bestimmen, wobei letzteres oft der einzige Hinweis auf die prädeformative Geschichte eines Gesteinskomplexes ist.

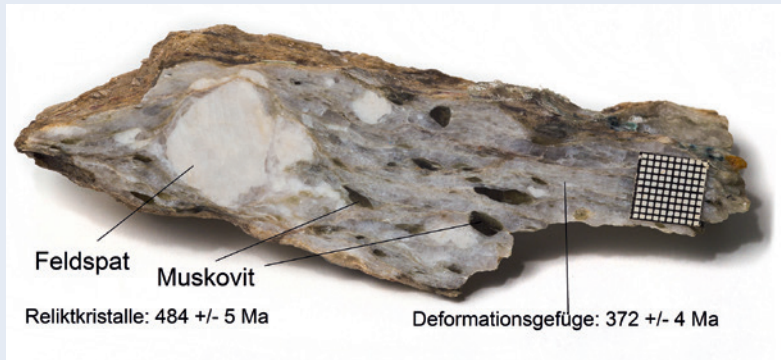


Abb. 4: Metamorph überprägter Pegmatit (Domažlice, Tschechien), mit prädeformativen Relikten von Plagioklas und Muskovit in feinkörniger Matrix. Rekristallisierte Minerale der Matrix erlauben die Datierung der Deformation. Altersinformation: Glodny et al. (1998). Skala: 1x1 cm (Foto: Bernd Kröger/Agentur Kröger, Potsdam)

Fig. 4: Metapegmatite sample. Predeformative relics of plagioclase and muscovite in a fine grained recrystallized matrix. Rb-Sr age is reset only in the strongly deformed matrix. 1 cm<sup>2</sup> for scale

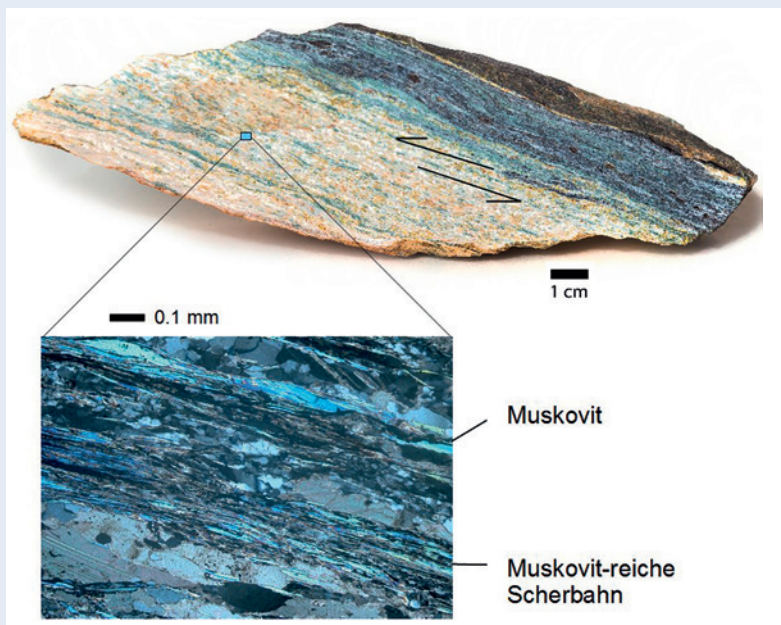


Abb. 5: Mylonit aus einer Deformationszone, Nord-Bayern (vgl. Abb. 1). Sowohl im Anschnitt (oben) als auch im Dünnschliff im Polarisationsmikroskop (unten) wird das Deformationsgefüge deutlich. Feinkörnig rekristallisierte Minerale in Scherbahnen ermöglichen eine direkte Rb-Sr-Datierung der Deformation auf  $360,2 \pm 2,3$  Ma. (Altersinformation: GFZ; Foto des Anschnitts: Bernd Kröger/Agentur Kröger, Potsdam)

Fig. 5: Mylonite, NE Bavaria (see Fig. 1). Metasediment with greenschist facies metamorphic overprint. Dynamic recrystallization facilitates Rb-Sr dating of deformation.

## Mylonitische Deformation

Mylonite sind Gesteine, die in der Tiefe an tektonischen Grenzflächen durch schernde Bewegung zwischen zwei Gesteinskörpern entstehen. Der Begriff „Mylonit“ ist vom griechischen Wort für Mühle abgeleitet. Diese Begriffsbildung beruht darauf, dass bei mylonitischer Deformation das betroffene Gestein durch plastische Verformung weitgehend aufgearbeitet wird, was meist mit einer Kornverkleinerung und immer mit einer Um- oder Neubildung der Minerale verbunden ist (Abb. 5). Bei den meisten Gesteinen ist plastische Verformung nur bei Temperaturen oberhalb von etwa 300 °C möglich, so dass Mylonite über Deformationsprozesse in tiefen und mittleren Krustenstockwerken Auskunft geben können. Unter anderem enthalten Mylonite Information über die

Druck- und Temperaturbedingungen bei der Deformation, über die Richtung der Verformung, zum Teil auch über den Gesamtversatz an der Störung.

Ein Hauptarbeitsfeld der Geodynamik ist derzeit die Untersuchung von Plattenrändern mit Subduktionszonen. Das Interesse begründet sich wesentlich durch das Auftreten großer Erdbeben an solchen Plattenrändern (z. B. in Chile, Japan, Sumatra) und die Einsicht, dass die Prozesse in der Tiefe, in denen die Erdbeben ausgelöst werden, unzureichend verstanden sind. Die Untersuchung fossiler, bei Gebirgsbildung herausgehobener Subduktionszonen (vgl. Titelfoto dieses Beitrags) leistet hier wichtige Beiträge. Beispielsweise konnten *Angiboust et al. (2014)* mit Hilfe von Rb-Sr-Datierungen am GFZ und Geländeuntersuchungen an Myloniten

der westlichen Alpen zeigen, wie dort in einer Subduktionszone Ozeanbodengesteine, Sedimente des Ozeanbodens und Fragmente kontinentaler Kruste über etwa 20 Mio. Jahre (Ma) hinweg (etwa zwischen 60 und 40 Ma vor heute) in die Tiefe verfrachtet worden sind. Dort sind diese Gesteine sukzessiv immer wieder an die überschiebende kontinentale Platte angelagert worden. Diese Anlagerung ist mit Hebung und weiterer Deformation der überschiebenden Platte verbunden, wie sie heute auch an aktiven Subduktionssystemen beobachtet werden kann.

## Oberkrustale tektonische Bruchbildung und Mineralisationen

Im Bereich der oberen Erdkruste, bei Temperaturen unterhalb von etwa 300 °C, kommt es bei starken tektonischen Spannungen nicht mehr zu duktiler Deformation, sondern zur Bruchbildung. Mit einer Kombination von Rb-Sr-Altersdaten aus den GFZ-Laboratorien mit K-Ar-basierten Altersdaten konnten zum Beispiel *Blisniuk et al. (2001)* mehrere Phasen von Fluidfluss und Mineralisation in einem Grabenbruch, also in einer dehnungsbezogenen Störung, im zentralen tibetischen Hochland datieren. Dehnung in Ost-West-Richtung in diesem Bereich des tibetischen Hochlands wird als Konsequenz der Heraushebung des Hochlands verstanden. Die geochronologischen Daten deuten auf eine mehrphasige Dehnungsgeschichte, die mindestens bei 13,5 Ma begonnen hat und auch bei nur 4 Ma noch nachweisbar ist. Die Heraushebung des tibetischen Plateaus muss also bei etwa 13,5 Ma schon weit fortgeschritten gewesen sein, mit allen ihren Konsequenzen für die Kinematik (Bewegungsgeometrie) der Kollision zwischen den indischen und eurasischen Kontinentalplatten, für die regionale Paläoklimaentwicklung (Monsun) und für globale atmosphärische Strömungsmuster, für die ein weit herausgehobenes tibetisches Plateau ein bedeutendes Hindernis ist.

## Ausblick – Neue Entwicklungen

In jüngster Zeit hat es erhebliche Fortschritte in der Interpretation von Rb-Sr-Daten für Mineralvergesellschaftungen in Gesteinen gegeben. Hier hat sich gezeigt, dass entgegen früherer Annahmen der Einfluss von Deformation und Fluidüberprägung auf das Rb-Sr-System sehr viel gewichtiger ist als der Einfluss von Temperatur. Diese Erkenntnis hat zu einer deutlichen Erweiterung des Anwendungsfeldes der Rb-Sr-Methode hin zu Hochtemperaturprozessen beigetragen.

Die Rb-Sr-Methode ermöglicht jetzt auch die Datierung von Paläoerdbeben. Erdbeben führen oft oberflächennah zur Bildung von feinkörnigen Störungsbrekzien. Durch Zutritt von Wasser kann es in diesen zur Neubildung von Illit kommen, einem grundsätzlich mit Rb-Sr datierbaren Tonmineral. In der Frage der Entwicklung von Störungen in Teilen Anatoliens werden derzeit, vor dem Hintergrund der dortigen Erdbebengefährdung, am GFZ Arbeiten zur Rb-Sr-Systematik von illitführenden Störungsgesteinen durchgeführt

Ein aktuelles Forschungsfeld ist die Entwicklung von Rb-Sr hin zu einer In-situ-Methode. Bislang gab es die auch am GFZ eingesetzte Technik, kleine Volumina unter dem Mikroskop auszu-bohren (microdrilling), aus diesen kleinen Volumina Rb und Sr zu separieren und die beiden Elemente per TIMS zu analysieren. Für die Zukunft erscheint ein neuer Ansatz vielversprechend, der auf Laserablation und Online-Separation von Rb und Sr in einer Reaktionszelle innerhalb eines ICP-Massenspektrometers basiert. Hierdurch würde eine schnelle und effiziente Methode entstehen, die der Rb-Sr-Geochronologie neue Anwendungsfelder erschließen könnte.

## Literatur

- Angiboust, S., Glodny, J., Oncken, O., Chopin, C. (2014): In Search of Transient Subduction Interfaces in the Dent Blanche–Sesia Tectonic System (W. Alps). - *Lithos*, 205, pp. 298-321, 10.1016/j.lithos.2014.07.001.
- Blisniuk, P. M., Hacker, B. R., Glodny, J., Ratschbacher, L., Bi, S. W., Wu, Z. H., McWilliams, M. O., Calvert, A. (2001): Normal faulting in central Tibet since at least 13.5 Myr ago. - *Nature*, 412, 6847, pp. 628-632, 10.1038/35088045.
- Glodny J, Grauert B., Fiala J., Vejnar Z., Krohe A. (1998): Metapegmatites in the Western Bohemian Massif: Ages of crystallisation and metamorphic overprint, as constrained by U-Pb zircon, monazite, garnet, columbite and Rb-Sr muscovite data. - *Geologische Rundschau*, 87, 1, pp. 124-134, 10.1007/s005310050194.
- Goldschmidt, V. M. (1938): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente : 9, Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten, (Skripter / Norske Videnskaps-Akadademi i Oslo, Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse ; 1937,4), Oslo : Dybwad, 148 p.
- Hahn O., Strassmann F., Walling E. (1937): Herstellung wägbarer Mengen des Strontiumisotops 87 als Umwandlungsprodukt des Rubidiums aus einem kanadischen Glimmer. – *Naturwissenschaften*, 25, 12, p. 189, 10.1007/BF01492269.
- Rutherford, E. (1904): op. cit. – In: Badash, L. (1968), Rutherford, Boltwood, and the age of the earth: the origin of radioactive dating techniques. – *Proceedings of the American Philosophical Society*, 112, 3, S. 157-169.

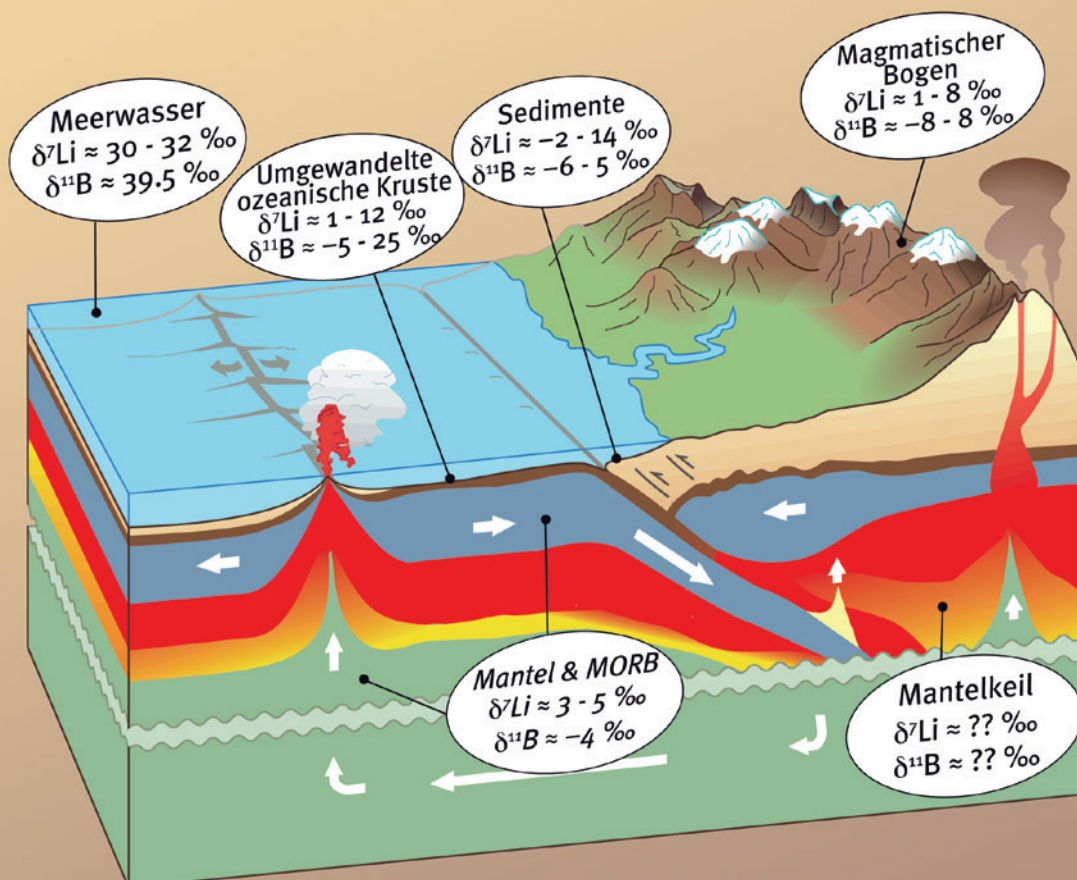
# Stofftransport in Subduktionszonen

## Die leichten Elemente Lithium und Bor

Rolf L. Romer

Deutsches GeoForschungsZentrum, Potsdam

In the Earth's subduction zones, some material from the down-going plate is transferred into the overlying mantle wedge and partly into subduction-related volcanic rocks. Lithium (Li) and boron (B) of subducted rocks, in particular of altered oceanic crust and siliciclastic sedimentary rocks, show a large and characteristic variation in their isotopic compositions. During progressive metamorphism and partial melting of the subducting material, Li and B are largely lost from the subducted rocks by fluid-mediated processes. The rising fluids eventually produce a geochemically and isotopically heterogeneous mantle wedge just above the subducting plate. The loss of Li and B from the down-going rocks is controlled by mineral stability in the subducting slab. Small-volume melts from this mantle wedge inherit the isotopic and chemical signature of the subducted material, i. e., of the altered oceanic crust and/or of siliciclastic sedimentary rocks. Thus, small-volume melts derived from the mantle wedge may reveal the nature of old sutures in orogenic belts.



Die Plattentektonik wird durch die großskalige Konvektion des Erdmantels angetrieben. Dabei steigt Material aus dem tiefen Mantel auf, erstarrt an den Spreizungszonen als ozeanische Kruste und sinkt an den Subduktionszonen wieder in den Mantel ab. Die subduzierten Gesteine unterscheiden sich allerdings von den an den Spreizungszonen gebildeten Gesteinen: die ozeanische Kruste wurde chemisch umgewandelt und enthält zudem eine Auflage von Sedimenten. Durch die Subduktion dieses zusätzlichen Materials hat sich auch die chemische Zusammensetzung des Erdmantels über die Zeit verändert. Die Isotopenzusammensetzung der Elemente Strontium, Neodymium, Hafnium und Blei, welche sich durch radioaktiven Zuwachs verändert hat und in Erdkruste und Erdmantel unterschiedlich ist, kann verwendet werden, um Beiträge von den verschiedenen subduzierten Gesteinen zu identifizieren und den Anteil des subduzierten Materials über eine Massenbilanz abzuschätzen (Zindler und Hart, 1986). Dabei stellt sich die grundsätzliche Frage, ob das subduzierte Material insgesamt in den Mantel transferiert wird, oder aber ob ein Teil davon durch Vulkanismus und Plutonismus entlang der Subduktionszone in die Kruste zurückgeführt wird und ob sich dieser zurückgeführte Anteil in seiner Zusammensetzung vom subduzierten Material unterscheidet.

Die leichten Elemente Beryllium (Be), Lithium (Li) und Bor (B) haben eine besondere Bedeutung für diese Fragestellung:

(i) Beryllium hat zwei Isotope, das stabile  $^9\text{Be}$  und das sehr seltene kosmogene  $^{10}\text{Be}$ , welches eine Halbwertszeit von 1,4 Mio. Jahre hat und nach fünf bis zehn Halbwertszeiten analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Meteorisches  $^{10}\text{Be}$  wird in der Atmosphäre gebildet und gelangt von dort in Sedimente (Wittmann et al., 2017). Das Auftreten von  $^{10}\text{Be}$  in rezenten vulkanischen Gesteinen, die von jeglicher kosmischer Strahlung abgeschirmt waren, beweist, dass Sedimente zu den vulkanischen Gesteinen der Subduktionszone beitragen und der Stofftransfer vom Ozeanboden zum Vulkan via Subduktion, Aufschmelzen, Magmenentwicklung und Eruption innerhalb einiger weniger Millionen Jahre stattfinden muss (Morris und Tera, 1989).

(ii) Lithium und Bor haben jeweils zwei stabile Isotope,  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  bzw.  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$ . Die Verhältnisse  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  werden

Links: Typische Werte für die Li- und B-Isotopenzusammensetzung für einzelne Einheiten, welche am Stoffkreislauf zwischen Mantel und Kruste, der die Plattentektonik antreibt, teilnehmen (MORB = mittelozeanische Rückenbasalte).

Left: Typical ranges of Li and B isotopic compositions are shown for major reservoirs in the context of the large-scale material exchange between mantle and crust that is driving plate tectonics (MORB = mid-ocean ridge basalt).

Aus messtechnischen Gründen werden stabile Isotopenverhältnisse im Allgemeinen nicht als absolute Werte angegeben, sondern als Abweichung (in Promille) gegenüber einem Referenzmaterial.

$$\delta^7\text{Li} = \left( \frac{^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{probe}}}{^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{referenz}}} - 1 \right) * 1000$$

$$\delta^{11}\text{B} = \left( \frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{probe}}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{referenz}}} - 1 \right) * 1000$$

Zum Beispiel:

Ein positiver  $\delta^7\text{Li}$ -Wert für eine Probe bedeutet, dass diese ein höheres  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnis hat als das Referenzmaterial.

bei chemischen Reaktionen verändert, da  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt in die Phase mit der stärkeren Bindung eingebaut werden. Diese Isotopenfraktionierung hängt stark von der Koordination von Li und B und der Reaktionstemperatur ab und bewirkt eine Isotopenvariation zwischen geologisch relevanten Reservoirs von bis zu einigen  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Einheiten (für Schreibweise siehe Infobox; für typische Werte siehe Abb. links). Sie ist besonders ausgeprägt zwischen Fluiden und Mineralen (Schüssler und v. Blanckenburg, 2017). Es gilt vereinfacht: Bei der chemischen Verwitterung von Gesteinen wird  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt mit dem Wasser abgeführt. Deshalb haben siliziklastische Sedimente tiefe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte und die Ozeane hohe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Ozeanische Kruste, welche an Spreizungszonen hydrothermalen Austausch mit dem Meerwasser hatte, weist höhere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf als nicht umgewandelte ozeanische Kruste (Abb. links).

### Eine genial einfache Idee

Da  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in Sedimenten und kontinentaler sowie umgewandelter ozeanischer Kruste stark von Mantelwerten abweichen können, kann die Isotopenzusammensetzung von Li und B dazu benutzt werden, um den Materialfluss dieser Materialien zurück in den Mantel zu dokumentieren. Systematische Variationen von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in vulkanischen Gesteinen mit dem Abstand von der Subduktionszone könnten zudem erlauben, den Transport von Li und B von der subduzierten Platte zurück in die kontinentale Kruste zu charakterisieren und zu quantifizieren und damit auch den Transport von Li und B in den Mantel zu bestimmen.

In der Tat zeigen erste systematische Beprobungen und Analysen von Li und B in an Subduktionszonen gebildeten vulkanischen Gesteinen mit zunehmendem Abstand im Durchschnitt tiefere Gehalte an Li und B und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Diese Variation wird dahingehend interpretiert, dass  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt mit Fluiden aus dem subduzierten Material abgeführt werden und damit das verbleibende subduzierte Material tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte erhält. In größerem Abstand werden zwar auch wieder  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$



Kontakt: R. L. Romer  
(romer@gfz-potsdam.de)

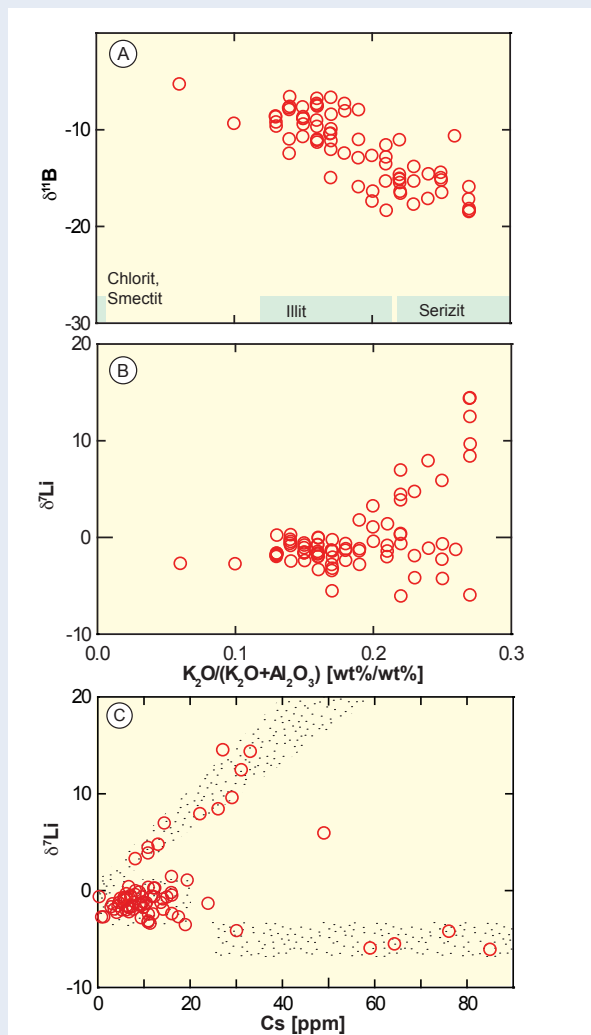


Abb. 1:  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  von Tonsteinen sind nicht konstant, sondern hängen von der chemischen Zusammensetzung des Gesteins ab.  $\delta^7\text{Li}$  korreliert auch mit Elementen, die sich ähnlich wie Li verhalten.

Fig. 1:  $\delta^7\text{Li}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  of shales is variable and depends on the chemical composition of the rock.  $\delta^7\text{Li}$  also correlates with trace elements that behave similarly as Li.

bevorzugt abgeführt, doch da das Restmaterial durch den vorhergehenden Verlust geringere Li- und B-Gehalte und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aufweist, haben das in größerem Abstand abgeführte Li und B auch tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Diese Interpretation lehnt sich an Beobachtungen an metamorphen Gesteinen an. So zeigen vergleichbare Ausgangsgesteine, die unterschiedlich stark metamorph überprägt wurden, mit zunehmender Metamorphose tiefere Gehalte an Li und B und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (z. B. *Leeman und Sisson, 1996; Rosner et al., 2003; Tomascak et al., 2016*). Diese Beobachtungen wurden dahingehend interpretiert, dass zunehmende Dehydrierung des Gesteins zu einem Verlust der fluid-mobilen Elemente Li und B führt und dabei auch eine Isotopenfraktionierung stattfindet.

Die systematische räumliche Variation von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  an den Subduktionsvulkanen eröffnet die Möglichkeit, die Isotopenzusammensetzung von Li und B zur Quantifizierung des Li- und B-Verlusts während der Subduktion einzusetzen. Dazu muss man nur wissen, wie Li und B zwischen Fluiden und Mineralen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen verteilt werden

und dabei die leichten von den schweren Isotopen fraktionieren. Zahlreiche klassische Experimente zur Li- und B-Verteilung und Fraktionierung zwischen Mineralen und Fluiden wurden am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ durchgeführt (z. B. *Wunder et al., 2005, 2006*).

## Eine Idee trifft auf Beobachtungen

Originelle Ideen bringen die Wissenschaft oft nicht dadurch weiter, dass sie korrekt sind, sondern dadurch, dass sie Studien veranlassen, welche das Verständnis für die Natur einen Schritt weiter bringen. So auch hier: Nicht in allen späteren Studien konnte eine systematische Variation von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in vulkanischen Gesteinen mit zunehmendem Abstand von der Subduktionszone beobachtet werden. Die offensichtlichsten Probleme waren jedoch noch gravierender:

- 1) Die Resultate von Experimenten und Feldstudien scheinen im Widerspruch zu stehen. Die Experimente zeigen, dass die Fraktionierung der Li- und B-Isotope bei Temperaturen, welche für die Metamorphose in Subduktionszonen typisch sind, relativ gering ist. Um bedeutende Veränderungen in der Li- und B-Isotopenzusammensetzung des Gesteins zu erhalten, muss viel Li und B durch Fluide abgeführt werden. Aus Feldstudien sind jedoch Gesteine bekannt, welche eine bedeutende Veränderung der Li- und B-Isotopenzusammensetzung erfahren haben, ohne dass die Gehalte von Li und B deutlich reduziert wurden.
- 2) Wenngleich die subduzierten Gesteine sehr variable Li- und B-Isotopenzusammensetzungen haben und diese sich deutlich von derjenigen des Mantels unterscheiden, haben Karbonatite, ozeanische Inselbasalte (OIB) und mittelozeanische Rückenbasalte (MORB) – obwohl sie von unterschiedlichen Bereichen des Mantels stammen – sehr ähnliche Li- und B-Isotopenzusammensetzungen und zeigen zumindest seit dem Archaikum keine systematische Veränderung. Das bedeutet, dass die Li- und B-Isotopenzusammensetzung des Mantels relativ homogen ist und sich mit der Zeit kaum verändert hat, obwohl kontinuierlich Gesteine mit einer deutlich unterschiedlichen Li- und B-Isotopenzusammensetzung subduziert wurden (z. B., *Krienitz et al., 2012; Tomascak et al., 2016*).

## Ein zweiter Blick

Zu 1) Die scheinbar unterschiedlichen Resultate aus Experimenten und Feldstudien sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung der in den Feldstudien untersuchten metamorphen Gesteine zwar sehr genau bestimmt werden kann, die Zusammensetzung des Ausgangsgesteins jedoch nur durch einen Durchschnittswert für den entsprechenden Gesteinstyp geschätzt wurde. Dabei stellt sich die Frage, wie gut ein „typischer“ Wert den realen Wert reflektiert. Das untersuchte Material kann eine vom „typischen“ Wert sehr abweichende Startzusammensetzung gehabt haben. Dann ist der Widerspruch zwischen Feldstudien und experimentellen Studien nur scheinbar. Abb. 1 zeigt die Streubreite von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  von Tonschiefern. Die Streubreite von beinahe 20  $\delta$ -Einheiten ist größer als die durch die Metamorphose verursachte Variation.



Die Zusammensetzung von Bor ( $\delta^{11}\text{B}$ ) korreliert mit den Hauptelementen und deshalb auch mit dem Mineralinhalt der Tonsteine (Abb. 1A). Die beobachtete Variation kann als Mischung von verschiedenen Mineralen erklärt werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Lithiumzusammensetzung ( $\delta^7\text{Li}$ ) keine systematische Variation mit der chemischen Zusammensetzung der Tonsteine (Abb. 1B). Doch gibt es einzelne Proben, bei denen abweichende  $\delta^7\text{Li}$ -Werte entweder mit den Cäsium(Cs)-Gehalten korrelieren oder die Proben anomale Cs-Gehalte aufweisen (Abb. 1C). Da Cs stark an Oberflächen von Tonmineralen adsorbiert, deutet dieser Zusammenhang darauf hin, dass auch ein Teil des Li an den Mineraloberflächen adsorbiert ist, wobei die  $\delta^7\text{Li}$ -Werte des adsorbierten Li die Li-Zusammensetzung des Ablagerungsmilieus reflektiert (marin: hohe  $\delta^7\text{Li}$ -Werte, kontinental: tiefe  $\delta^7\text{Li}$ -Werte). Beide Prozesse – unterschiedliche Sekundärminerale und Adsorption – können also eine Heterogenität des Ausgangsgesteins verursachen.

Zu 2) Wenn die Li-Isotopenzusammensetzung des konvektierenden Mantels sich über die Zeit nicht ändert, dann bedeutet dies, dass das subduzierte Li im Durchschnitt eine ähnliche Zusammensetzung hat wie der konvektierende Mantel. Es kann aber auch bedeuten, dass das subduzierte Li zumeist in den nicht-konvektierenden lithosphärischen Mantel gelangt, weil es weitgehend in den Mantel über der subduzierenden Platte abgegeben wird.

## Implikationen

Da Li und B in verschiedene Minerale eingebaut werden und teilweise auch auf Mineraloberflächen adsorbiert werden, können die beiden Systeme voneinander entkoppeln und unterschiedliche Aspekte der gleichen Geschichte charakterisieren oder quantifizieren. Der Verlust von Li und B bei zunehmender Metamorphose ist nicht kontinuierlich, sondern durch die Stabilität der Li- und B-führenden Minerale kontrolliert, sowie durch die Fähigkeit stabiler Minerale, freigesetztes Li und B aufnehmen zu können. Ein solcher an Mineralreaktionen gebundener Li- und B-Verlust steht in Kontrast zu Interpretationen, welche auf einem kontinuierlichen Verlust von Li und B und einer damit verbundenen kontinuierlichen Veränderung von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  aufbauen. Solche generellen Interpretationen, welche kontinuierliche Prozesse involvieren, schmeicheln zwar dem Verstand und sind sehr gut für numerische Modellierungen geeignet, stimmen jedoch im Falle von Li und B schlecht mit den Beobachtungen überein.

Andererseits ergeben sich dadurch völlig unerwartete Möglichkeiten: Anstatt Li und B und deren Isotopenzusammensetzung als Maß für den Fortschritt eines Prozesses zu sehen (Entwässerungsreaktionen in subduzierten Gesteinen), können Li und B als Fingerabdruck des subduzierten Materials gesehen werden. Gesteine, welche hydrothermal mit Meerwasser interagiert haben, zeigen typischerweise hohe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, während tonminerale, kontinentale Sedimente im Allgemeinen tiefe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aufweisen (siehe Titelbild dieses Beitrags). Wenn diese Gesteine subduziert werden und bedeutende Mengen ihres Li und B an den lithosphärischen Mantel über der subduzierenden Platte abgeben, dann wird der lithosphärische Mantel durch seine Li- und

B-Isotopenzusammensetzung dokumentieren, ob er durch Sedi- ment oder hydrothermal geänderte ozeanische Kruste chemisch angereichert wurde. Gesteine, die von lokalen Schmelzen aus dem überprägten lithosphärischen Mantel abstammen, wie z. B. Lamprophyre und Lamproite, erben diese Isotopensignaturen. Damit lässt sich in alten Orogenen möglicherweise unterscheiden, ob an einer Subduktionszone ozeanische Kruste oder ausgedünnte kontinentale Kruste subduziert worden ist. Diese Möglichkeit wird im Moment am Beispiel des variszischen Orogens im Rahmen einer überregionalen Studie untersucht.

Welcher Typ von Material an einer Subduktionszone subduziert worden ist, liefert primär Randbedingungen für das tektonische Verständnis von alten Orogenen, indirekt aber auch Information darüber, ob ein Segment eines alten Orogens ein Potenzial dafür hat, dass sich Lagerstätten von bestimmten Metallen gebildet haben.

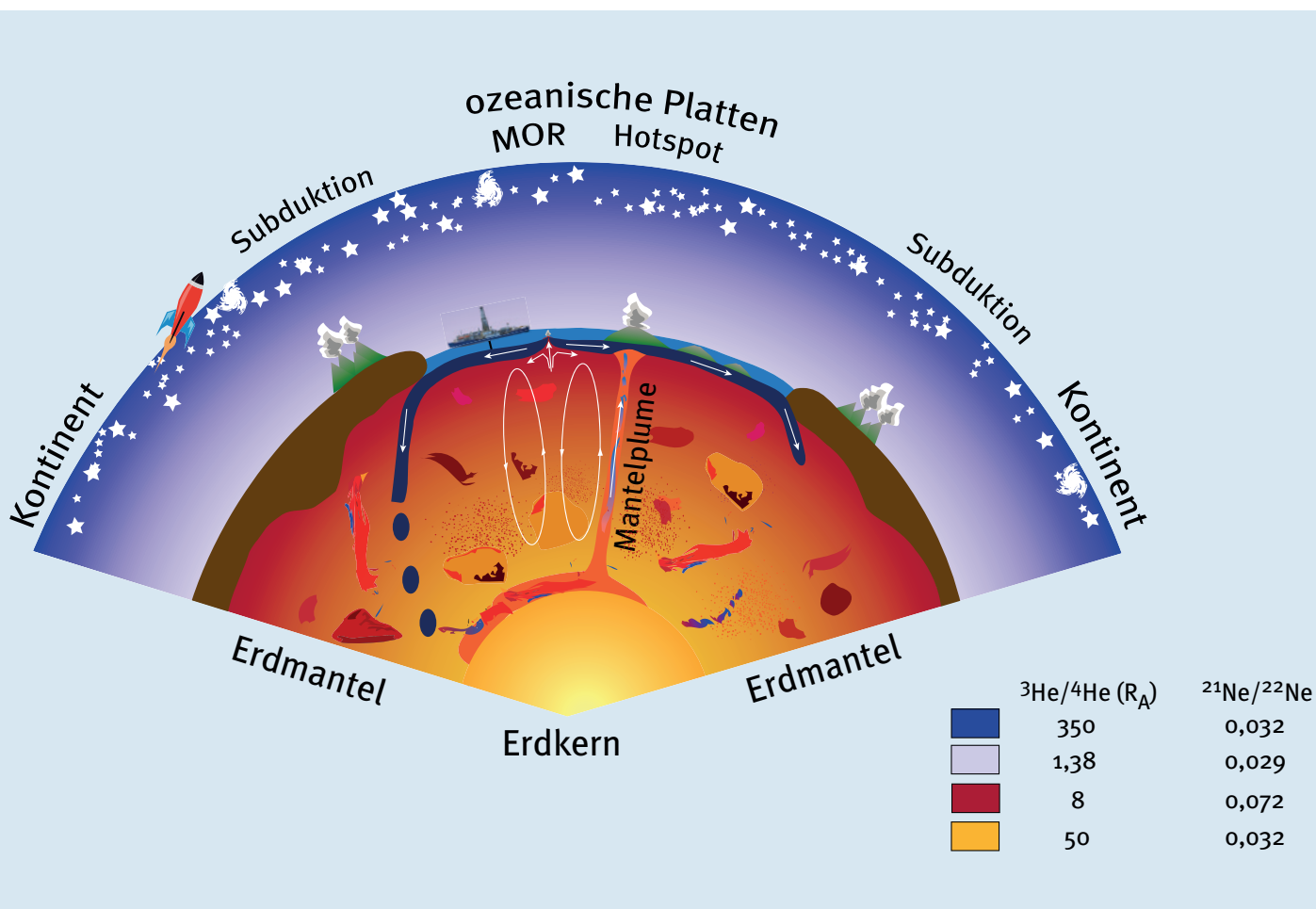
## Literatur

- Krienitz, M.-S., Garbe-Schönberg, C.-D., Romer, R., Meixner, A., Haase, K. M., Stronck, N. A. (2012): Lithium Isotope Variations in Ocean Island Basalts - Implications for the Development of Mantle Heterogeneity. - *Journal of Petrology*, 53, 11, pp. 2333-2347, 10.1093/ptrology/egs052.
- Leeman, W. P., Sisson, V. B. (1996): Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. – *Reviews in Mineralogy*, 33, 1, pp. 645-707.
- Morris, J., Tera, F. (1989):  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$  in mineral separates and whole rocks from volcanic arcs: Implications for sediment subduction. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 12, pp. 3197-3206, 10.1016/0016-7037(89)90100-2.
- Rosner, M., Erzinger, J., Franz, G., Trumbull, R. (2003): Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. - *Geochemistry Geophysics Geosystems (G3)*, 4, 8, 9005, 10.1029/2002GC000438.
- Schuessler, J., von Blanckenburg, F. (2017): Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem und der Reaktor der Erdoberfläche. – *System Erde*, 7, 1, pp. 26-31.
- Tomascak, P. B., Magna, T., Dohmen, R. (2016): *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. - Springer International Publishing, 195 pp.
- Wittmann, H., Niedermann, S., Scherler, D. (2017): Wie schnell ändert sich eine Landschaft? Kosmogene Nuklide als Zeugen für Erosion und Oberflächenalter. – *System Erde*, 7, 1, pp. 20-25.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L., Heinrich, W. (2006): Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, pp. 112-120, 10.1007/s00410-005-0049-0.
- Zindler, A., Hart, S. (1986): *Chemical geodynamics*. – *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14, pp. 493-571, 10.1146/annurev.ea.14.050186.002425.

# Edelgase – Fenster zum Erdinnern

Nicole A. Stroncik, Samuel Niedermann  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

One of the major goals of the Geosciences is to identify and comprehend material cycling in our planet in order to understand mantle geodynamic processes. These processes are fundamental to the formation of the continental crust and the atmosphere, mantle-crust-atmosphere interactions, and planetary formation as a whole. With our systematic, integrated studies of He, Ne, Sr, Nd and Pb isotopes of globally distributed mid-ocean ridge basalts and ocean island basalts we have contributed significantly to refining existing models on the behaviour of He and Ne during melt formation and evolution as well as models of the geochemical structure of the entire mantle. We have e.g. shown that He and Ne are more compatible during melt formation than their mother isotopes  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ . Therefore, it is no longer necessary to postulate the existence of a virtually non-degassed, isolated lower mantle reservoir. We have also shown that the upper mantle is chemically heterogeneous at different spatial and temporal scales, indicating that the mixing efficiency of the upper mantle is not as good as previously thought. In addition, based on He, Ne and Ar isotope and trace-element data from the Foundation hotspot we have shown that the associated near ridge seamounts erupt lavas with a trace-element signature characteristic of oceanic gabbro, which indicates the existence of recycled, virtually unchanged oceanic lithosphere in the plume source.



Die Edelgase Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Radon (Rn) bilden die 8. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Bedingt durch ihren atomaren Aufbau – die äußere Elektronenschale aller Edelgase ist vollständig gefüllt und hat damit einen stabilen Zustand – können Edelgase nur schwer ein Elektron aufnehmen oder abgeben. Somit erfüllen Edelgase nicht die wesentlichen Voraussetzungen für die Bildung einer chemischen Bindung und sind außergewöhnlich reaktionsträge. Deshalb spricht man bei einer vollbesetzten Elektronenschale auch vom stabilen „Edelgaszustand“ oder der „Edelgaskonfiguration“. Die Tatsache, dass Edelgase im Allgemeinen keine chemische Verbindung eingehen und ihre natürliche Verbreitung nur von physikalischen Prozessen gesteuert wird, machen sich die Geowissenschaften zunutze.

### Edelgase in den Geowissenschaften: Warum?

Der Vorteil der Edelgase als geochemischer Tracer beruht im Wesentlichen auf zwei Sachverhalten: auf großen, charakteristischen Unterschieden in der Edelgasisotopenzusammensetzung zwischen den verschiedenen terrestrischen Reservoiren (Abb. links) und auf ihrer Veränderung durch physikalische Prozesse, wie radioaktive Produktion, Lösung in festen und fluiden Phasen, Entgasung und Mischung. Die für das Studium des Erdmantels wichtigsten Isotope sind  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ .  $^4\text{He}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  und  $^{40}\text{Ar}$  sind radiogene Isotope, die durch den radioaktiven Zerfall von  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  bzw.  $^{40}\text{K}$  entstehen. Die anderen He-, Ne- und Ar-Isotope sind unter Mantelbedingungen stabil (siehe Toolbox Seite 68).

*Links: Schematischer Schnitt durch die Erde mit den wichtigsten Modellvorstellungen zur Mantelstruktur, Manteldynamik und Plattentektonik (MOR = mittelozeanischer Rücken). Die angegebenen Isotopenverhältnisse für den Erdmantel sind so genannte Endgliedzusammensetzungen, alle anderen gemessenen Werte von Mantelmaterialien entstehen aus deren Mischung und aus Produktion durch radioaktiven Zerfall.  $R_A$  bedeutet, dass das angegebene  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis auf den Luftwert von  $1,39 \times 10^{-6}$  normiert ist. Solar bezieht sich auf im Sonnenwind gemessene Werte.*

*Left: Schematic cross section through the Earth with the most important ideas concerning mantle structure, mantle dynamics and plate tectonics (MOR = Mid-Ocean Ridge). The isotope ratios given for the Earth mantle are endmember values, all other isotope ratios measured in mantle materials result from mixing of those values or from production by radioactive decay with time.  $R_A$  denotes that the measured  $^3\text{He}/^4\text{He}$  isotope ratio is normalised to the air value of  $1.39 \times 10^{-6}$ . Solar refers to values measured in the solar wind.*

Die Lösung von Edelgasen in wässrigen Phasen findet im Gleichgewicht mit der Atmosphäre statt, ist in erster Linie abhängig von Temperatur und Salinität und nimmt systematisch mit der Ordnungszahl zu. In einer Gesteinsschmelze hingegen ist die Löslichkeit abhängig von der Zusammensetzung der Schmelze und vom Atomradius – sie nimmt mit zunehmendem Radius und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ab. He ist etwa fünfzigmal besser löslich als Xe. Daher wird He während der Entgasung im Vergleich zu Ne oder Ar in der Schmelze angereichert, aber in wässrigen Phasen abgereichert. He und Ne spielen eine besonders wichtige Rolle in der Erforschung des Erdmantels. Die Isotope von He und Ne sind über die radioaktive Produktion und durch Mechanismen während der Erdentstehung miteinander gekoppelt. Daher sollten He und Ne im Erdmantel ähnliche Isotopenverteilungsmuster zeigen. Tun sie dies nicht, so ist das ein Hinweis darauf, dass die gemeinsame Entwicklung durch einen sogenannten Fraktionierungsprozess gestört worden ist. Generell bedeutet Fraktionierung die Trennung eines Stoff- oder Isotopengemischs durch physikalische oder chemische Prozesse. Im Falle von He und Ne im Erdmantel muss ein Aufschmelz- und Mischungsprozess oder ein Entgasungs- und Mischungsprozess stattgefunden haben.

Die erwähnten Eigenschaften machen die Edelgase und ihre Isotope zu einem universell einsetzbaren Tracer. So haben Edelgase in der Kosmochemie signifikant zum Verständnis der Entstehung unseres Sonnensystems und der Verteilung der volatilen Phasen darin beigetragen. In der angewandten Geologie werden Edelgase etwa in Lagerstätten- (Erdöl, Erdgas, Erze) und Grundwasseruntersuchungen eingesetzt. Außerdem sind Edelgase in der Erkundung magmatischer Prozesse im Allgemeinen und des Erdmantels und der Erdkruste im Besonderen ein unverzichtbarer Tracer.

### Proben aus dem Erdinneren: Wie?

Das Wissen über die Entstehung und Entwicklung des Erdmantels sowie dessen chemische Struktur beruht auf Untersuchungen magmatischer Proben von der Erdoberfläche (Abb. 1). Die Information darüber, welche Manteltiefe die Probe repräsentiert, stammt im Wesentlichen aus der Seismologie, mittels derer man die physikalische Struktur des Erdinnern charakterisieren kann, und aus der experimentellen Petrologie, mittels derer die physikalischen Eigenschaften von Mineralen ermittelt werden, unter welchen Temperaturen und Drücken sie sich bilden und wie sich bestimmte Spurenelemente während der Mineralbildung verhalten. So haben diese Untersuchungen z. B. gezeigt, dass das Material, welches an Intraplattenvulkanen (wie z. B. Hawaii), so genannten Hotspots, eruptiert wird, aus tiefen Mantelregionen (z. T. von der Kern-Mantel-Grenze) kommen muss und durch „Mantelplumes“ an die Oberfläche transportiert wird (z. B. *Morgan, 1971*). Das Material, das an mittelozeanischen Rücken eruptiert wird, stammt hauptsächlich aus flacheren Mantelregionen (z. B. *Morgan, 1971*).



**Kontakt:** N. Stroncik  
(stroncik@gfz-potsdam.de)

## Edelgas-Massenspektrometer Noble Gas Mass Spectrometer



**Anwendung:** Bestimmung der Konzentration und Isotopenzusammensetzung der fünf stabilen Edelgase Helium (He),

**Analysiertes Material:** Gesteine, Mineralseparate, Wasser, Gase

**Standard:** 0,1 cm<sup>3</sup>-Pipette einer künstlichen Mischung der fünf Edelgase in Stickstoff mit genau bekannten Häufigkeiten; daneben Luft und luftgesättigte Wasserstandards

**Gasextraktion:** Aus Feststoffen entweder thermisch in einem Ultrahochvakuum-Extraktionssofen (bis 2000 °C) oder mechanisch durch Aufmahlen in einem Probenknacker; aus Wasser in einem Ultraschallbad

**Gasreinigung:** Entfernung chemisch aktiver Gase durch Ausfrieren in Kühlfallen und Absorption an aktiven Metalloberflächen (Titan, Zirkon-Aluminium)

**Gastrengung:** Physikalische Adsorption aller Edelgase an Aktivkohle bei 11 K (-262 °C) in einem Kryostaten; anschließend stufenweises Hochheizen zur separaten Freisetzung und Analyse der fünf Edelgase

**Ionisierung:** Erzeugung positiver Ionen in einer Elektronenstoß-Ionenquelle

**Massenseparation:** Beschleunigung der Ionen durch 4,5 kV Hochspannung und Trennung aufgrund der Ionenmasse im magnetischen Sektorfeld

**Ionendetektion:** Faraday-Detektor für häufigste Nuklide (<sup>4</sup>He, <sup>40</sup>Ar), Sekundärelektronen-Vervielfacher mit Diskriminator zur Einzelionenzählung für alle anderen

**Probenmenge pro Messung:** typisch 0,1-1 g Gestein oder Mineral; 20-40 ml Wasser

**Erreichbare Präzision:** Konzentrationen 4-5 % (95 % Vertrauensbasis), Isotopenverhältnisse  $\geq 0,1$  % je nach Häufigkeit

Das untersuchte Probenmaterial stammt sowohl von ozeanischen Inseln und untermeerischen Inselbergen (z. B. Hawaii, Osterinseln) als auch von mittelozeanischen Rückensegmenten im Pazifik und Atlantik (Abb. 2). Neben der Beantwortung spezifischer Fragestellungen, beispielsweise wie Mantelplumes und mittelozeanische Rücken interagieren oder wie atmosphärische Edelgasisotopensignale in Mantelschmelzen gelangen (*Stroncik et al., 2008; Stroncik und Niedermann, 2016a*), ist das Probenmaterial mit dem übergeordneten Ziel untersucht worden, die chemische Diversität des Erdmantels in Raum und Zeit genauer zu charakterisieren und herauszuarbeiten, welche Erkenntnisse über die Dynamik des Erdmantels abgeleitet werden können.

## Der Erdmantel: Ein überdimensionaler Marmorkuchen?

Mit einem Anteil von etwa 84 Vol. % ( $4 \cdot 10^{24}$  kg) ist der Erdmantel nicht nur das größte geochemische Reservoir auf unserem Planeten (etwa 70 % so wichtiger Elemente wie Ce, Nd, Sm oder Li befinden sich im Erdmantel), sondern auch der Antriebsmotor für die Bewegung der Erdplatten und steuert so auf unterschiedlichen Zeitskalen (bis zu 100 Mio. Jahre) über Gebirgsbildung, Verwitterung, Vulkanismus und Verteilung von Ozeanen und Kontinenten auch das Klima auf der Erde. Er bildet die Region zwischen Erdkern und Erdkruste und hat sich nach der Akkretion der Erde vor etwa 4,46 Mrd. Jahren durch Differenzierungsprozesse vom Erdkern getrennt.

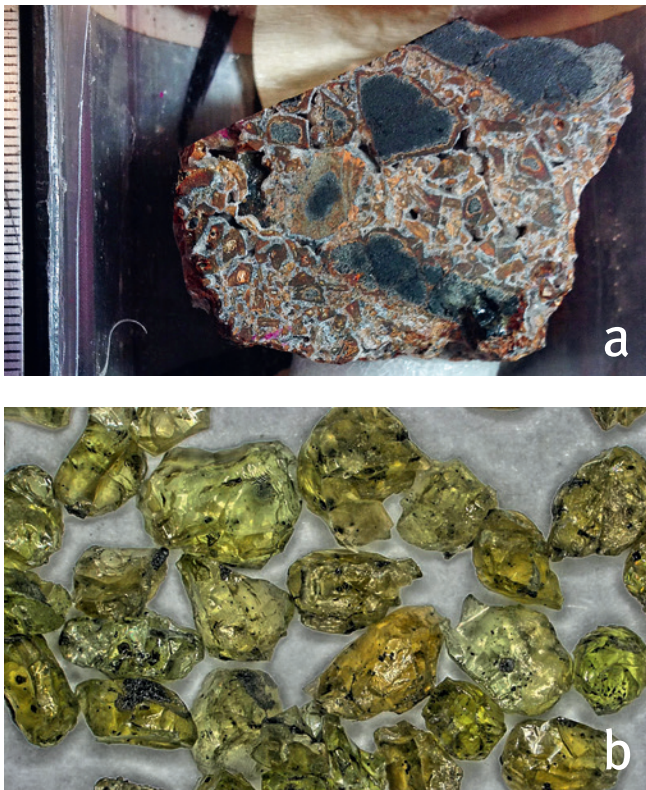


Abb. 1: Typisches Probenmaterial. a) ist eine etwa 4 x 5 cm große Bohrkernprobe aus der ozeanischen Kruste. Untersucht werden hier z. B. die frischen, schwarzen Gläser. b) 2 bis 3 mm große Olivinkristalle (Fotos: N. Stronck, GFZ)

Fig. 1: Typical sample material. (a) is an about 4 x 5 cm large drill core sample from the oceanic crust, the black fresh glasses are the target analysed. (b) 2 to 3 mm large olivine crystals.

Nach dem „Schalenmodell“ der Erde ist der Erdmantel in einen oberen und unteren Teil getrennt, die quasi unabhängig voneinander agieren. Dieses Modell beruht im Wesentlichen auf der Interpretation der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Erdbebenwellen. Diese ist von der Materialdichte, der Temperatur und dem Aggregatzustand abhängig. Mittels der Aufzeichnung solcher Wellen wurden mehrere Dichtesprünge im Erdinneren nachgewiesen, die zu der Schlussfolgerung führten, dass die Erde schalenförmig aufgebaut sein muss. Die Kopplung zwischen seismischen Untersuchungen und experimenteller Petrologie zeigt, dass sich an jedem dieser Dichtesprünge die mineralogische Zusammensetzung des Erdinneren ändert. So besteht der obere Mantel überwiegend aus Olivin und Pyroxen, während im unteren Mantel die Hochdruckmodifikation von Olivin, Perovskit, überwiegt. Da seismische und geophysikalische Messungen nur physikalische Materialeigenschaften untersuchen, liefern diese Methoden nur einen Teilaspekt in der Erforschung des Erdinneren. Die Untersuchungen tausender magmatischer Proben mit Man-

telbruchstücken aus bis zu 120 km Tiefe haben gezeigt, dass der Erdmantel zu 90 % aus Sauerstoff, Silizium und Magnesium besteht, gefolgt von Eisen, Aluminium, Calcium und Natrium. Alle anderen Elemente sind im Mantel nur in Spurenkonzentrationen enthalten. Allerdings sind es gerade die Spurenelemente, und unter diesen insbesondere die inkompatiblen, die eine diagnostische Bedeutung für die Entstehung und Entwicklung des Erdmantels haben. Inkompatible Elemente sind solche, die in nur geringen Mengen ins Kristallgitter eingebaut werden; sie bevorzugen die offene, ungeordnete Struktur von Schmelzen. Daher werden sie bei der Schmelzbildung in der Schmelze angereichert und im so genannten Restit verarmt. U, Th,  $^4\text{He}$  und  $^{21}\text{Ne}$  zählen zu den inkompatiblen Elementen.

Die meisten Basalte, deren Schmelzen an mittelozeanischen Rücken eruptieren (MORB = mittelozeanische Rückenbasalte), sind verarmt an inkompatiblen Spurenelementen und zeigen weitestgehend homogene, relativ radiogene He- und Ne-Isotopensignaturen. Das führte zu folgenden Schlussfolgerungen: der obere Mantel ist homogen, an inkompatiblen Elementen verarmt und er ist stark entgast. Komplementär dazu sind Proben der kontinentalen Kruste an inkompatiblen Spurenelementen angereichert und zeigen stärker radiogene He- und Ne-Isotopensignaturen als MORBs. Aus diesen komplementären Spurenelementensignaturen hat man geschlossen, dass sich die kontinentale Kruste infolge ständiger vulkanischer Aktivität aus dem oberen Erdmantel entwickelt haben muss. An Hotspots eruptierte Basalte (OIB = ozeanische Inselbasalte) zeigen variable Isotopensignaturen, die sich jedoch fundamental von MORBs unterscheiden. So zeigt der Großteil der OIBs, vor allem die, die an großen Hotspots wie Hawaii, Island oder Galapagos eruptieren, so genannte primitive He- und Ne-Isotopensignaturen (d. h. hohe  $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und niedrige  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse), die allerdings mit radiogenen Blei(Pb)- oder mit radiogenen Strontium(Sr)-Isotopensignaturen gekoppelt sind. Die radiogenen Pb- und Sr-Isotopensignaturen lassen sich mit dem Recycling ozeanischer Lithosphäre durch Subduktion in den Erdmantel deuten, während die primitiven He- und Ne-Isotopensignaturen damit erklärt wurden, dass es im tiefen Mantel Bereiche geben muss, die seit der Entstehung der Erde nicht so stark entgast wurden wie die oberen Mantelbereiche (z. B. Hoffmann, 2007). Daraus wurde weiterhin geschlossen, dass diese Bereiche nicht in der gleichen Rate an dem ewigen Kreislauf von Krustenbildung und Recycling durch Subduktion teilnehmen, wie der obere Mantel, da sie sonst stark entgast sein müssten und keine primitiven Edelgasisotopensignaturen zeigen könnten. Das Gesamtbild, das sich daraus ergab, war ein chemisch homogener, dynamischer oberer Mantel, der unabhängig vom heterogenen, wenig dynamischen unteren Mantel konvektiert und damit das strikte Schalenmodell des Erdaufbaus weitestgehend stützte.

So stimmt diese Interpretation der chemischen Signaturen in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus der Seismologie und der experimentellen Petrologie und das daraus folgende Modell des Erdaufbaus auf den ersten Blick auch sein mögen, so ergaben sich daraus mehrere Paradoxa: (1) Abgesehen von den Edelgasen

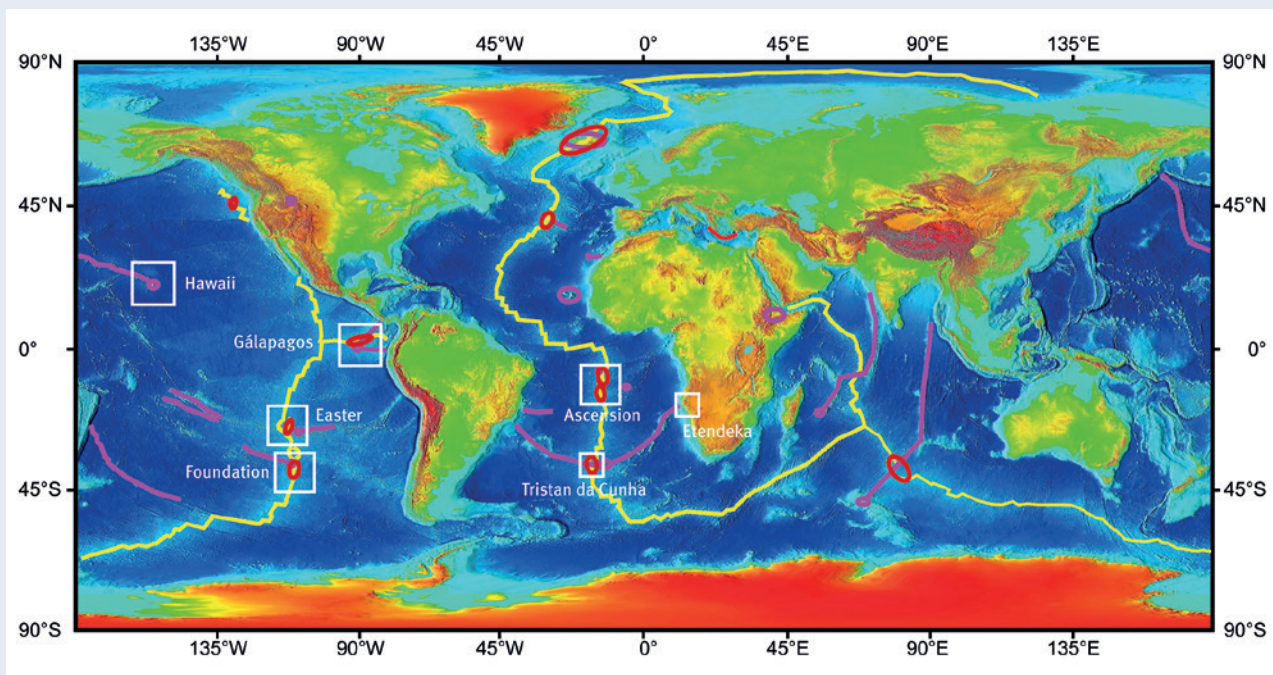


Abb. 2: Reliefkarte der Erde. Gelbe Linien: mittelozeanische Rücken; Magenta: die größten Hotspots mit den dazugehörigen Hotspots Spuren; weiße Quadrate: die am GFZ untersuchten Gebiete; rote Ellipsen: Regionen, in denen Hotspots und mittelozeanische Rücken interagieren

Fig. 2: Global relief map with outlined mid-ocean ridges (yellow), major hotspots with their tracks (magenta), main areas studied at GFZ (white), and plume-ridge interaction settings (red)

haben alle OIBs chemische Signaturen, die zeigen, dass auch die tiefen Mantelbereiche keine geschlossene Entwicklung seit der Erdentstehung durchgemacht haben können; (2) die Quantifizierung von Recyclingraten, basierend unter anderem auf heutigen Subduktions- und Magmenproduktionsraten, zeigt, dass etwa 95 % des gesamten Erdmantels schon einmal die „Recyclingmaschine“ durchlaufen haben muss und (3) zeigen OIBs im Vergleich zu MORBs keine höheren He- und Ne-Konzentrationen. In den letzten 15 Jahren haben die immer besser werdenden Messtechniken sowie die immer detaillierteren Beprobungen der mittelozeanischen Rücken, der ozeanischen Inseln und Seamounts dazu geführt, das Bild vom Aufbau des Erdmantels weiterzuentwickeln. Die im Edelgaslabor des Deutschen GeoForschungsZentrums GFZ durchgeführten Projekte haben einen nicht unerheblichen Teil zu diesem Wandel beigetragen. Dies liegt nicht zuletzt daran, dass dieses Labor zu wenigen weltweit zählt, in denen alle Edelgase am selben Probenanteil gemessen werden können. Dies erlaubt eine stringente Interpretation aller Isotopensignaturen, da es z. B. etwaig vorhandene Heterogenitäten in den Probenanteilen eliminiert. So konnte mittels systematischer, vergleichender Untersuchungen der He-, Ne-, Sr-, Nd- und Pb-Isotope an OIBs und MORBs aus verschiedenen Regionen (Abb. 2) gezeigt werden, dass He und Ne während der Schmelzbildung im Mantel wahrscheinlich

kompatibler sind als ihre Mutterisotope  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$ . Daher werden He und Ne im Vergleich zu U und Th bei der Aufschmelzung im Restit angereichert. Das bedeutet, dass das Mantelmaterial, welches Träger der primitiven Edelgassignaturen ist, nicht wesentlich weniger stark entgast sein muss und in ähnlichen Raten am Konvektionsprozess teilnehmen kann, als der restliche, tiefe Mantel (z. B. *Stroncik et al., 2007, 2008; Stroncik und Devey, 2011; Stroncik und Niedermann, 2016a, 2016b*). Mit diesen Untersuchungsergebnissen konnte auch denjenigen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, die das Hotspotmodell als unrichtig betrachten, der Wind aus den Segeln genommen werden. Diese hatten die Tatsache, dass OIBs keine höheren Edelgaskonzentrationen zeigen als MORBs und manche OIBs keine primitiven He- oder Ne-Isotopensignaturen besitzen, als entscheidendes Argument gegen die Plume-Hypothese verwendet.

Am Foundation- und Easter-Hotspot durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass sich chemisch weitestgehend unveränderte, subduzierte, ozeanische Lithosphäre mit dem Mantelmaterial mischt, welches die primitiven Edelgasisotopensignaturen in sich trägt (*Stroncik und Devey, 2011*). Dies zeigt, dass Mischungsprozesse im unteren Mantel sehr ineffektiv sein müssen und bestätigt Modelle, wonach der tiefe Mantel nicht sehr dynamisch konvektiert.

Untersuchungen am Mittelatlantischen Rücken zwischen 2° und 15° S zeigen, dass auch der obere Mantel auf verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen chemisch heterogen sein muss. Dies bedeutet, dass auch die Durchmischungsprozesse im oberen Mantel wesentlich weniger effektiv sind als bisher angenommen (Stroncik und Niedermann, 2016).

Das heute weitgehend akzeptierte Bild (siehe Titelbild dieses Beitrags), welches sich aus diesen und anderen in den letzten 20 Jahren durchgeführten Studien ergibt, ist das eines Mantels, der in seiner Gesamtheit auf verschiedenen zeitlichen und räumlichen Skalen heterogen ist und dessen Durchmischungsdynamiken wesentlich ineffektiver sind als bisher angenommen. Phipps Morgan und Morgan (1998), die sehr früh eine solche Mantelstruktur postuliert haben, sprachen in diesem Zusammenhang von „Marble Cake“ oder „Plum Pudding“-Mantel. Nur dass es sich im Falle des Mantels nicht um einen Marmorkuchen handelt, der aus zwei verschiedenen Geschmackskomponenten besteht, sondern aus vielen verschiedenen.

## Ausblick

Wer glaubt, sich jetzt zurücklehnen zu können, da nun ein stimmigeres Modell zum Aufbau des Erdmantels vorliegt, ist im Irrtum. Denn auch hier gilt, je mehr bekannt ist, desto mehr neue Fragen ergeben sich, und die Herausforderung steckt wie immer im Detail. So lassen sich zwar die Ergebnisse der systematischen He-, Ne-, Sr-, Nd- und Pb-Isotopenuntersuchungen an OIBs und MORBs nur unter der Annahme plausibel erklären, dass He und Ne während der Schmelzbildung kompatibler sind als ihre Mutterisotope und He auch noch kompatibler als Ne ist; ein direkter Beweis ist das aber nicht. Dieser kann nur durch weitere experimentelle Arbeiten zu diesem Thema erbracht werden. Die Beantwortung der Frage, wie Edelgase in Mantelmineralen eingebaut werden und wie sie sich bei der Schmelzbildung verhalten, würde nicht nur die Edelgasforschung weiter voranbringen, sondern auch die Forschung, die sich mit der Entstehung der Erde und der Erdatmosphäre sowie der Planeten im Allgemeinen beschäftigt.

## Literatur

- Hofmann, A. W. (2005): Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements. – In: Carlson, R. W., Holland, H. D. (Hrsg.), *The mantle and core*, (Treatise on Geochemistry ; 2), pp. 61-101, 10.1016/B0-08-043751-6/02123-X.
- Morgan, W. J. (1971): Convection plumes in the lower mantle. – *Nature*, 230, 5288, pp. 42-43, 10.1038/230042a0.
- Phipps Morgan, J., Morgan, W. J. (1999) Two-stage melting and the geochemical evolution of the mantle: a recipe for mantle plum-pudding. – *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 3, pp. 215-239, 10.1016/S0012-821X(99)00114-4.
- Stroncik, N., Niedermann, S. (2016b): He, Ne and Ar isotope signatures of mid-ocean ridge basalts and their implications for upper mantle structure: A case study from the Mid-Atlantic Ridge at 4–12°S. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183, pp. 94-105, 10.1016/j.gca.2016.04.002.
- Stroncik, N., Niedermann, S. (2016a): Atmospheric contamination of the primary Ne and Ar signal in mid-ocean ridge basalts and its implications for ocean crust formation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172, pp. 306-321, 10.1016/j.gca.2015.09.016.
- Stroncik, N. A., Devey, C. W. (2011): Recycled gabbro signature in hotspot magmas unveiled by plume-ridge interactions. – *Nature Geoscience*, 4, 6, pp. 393-397, 10.1038/NGEO1121.
- Stroncik, N. A., Niedermann, S., Haase, K. M. (2008): Plume-ridge interaction revisited: Evidence for melt mixing from He, Ne and Ar isotope and abundance systematics. – *Earth and Planetary Science Letters*, 268, 3-4, pp. 424-432, 10.1016/j.epsl.2008.01.037.
- Stroncik, N. A., Niedermann, S., Haase, K. M. (2007): Neon and helium isotopes as tracers of mantle reservoirs and mantle dynamics. – *Earth and Planetary Science Letters*, 258, 1-2, pp. 334-344, 10.1016/j.epsl.2007.03.046.

# Netzwerk

## Geochemie am GFZ – Der Anfang



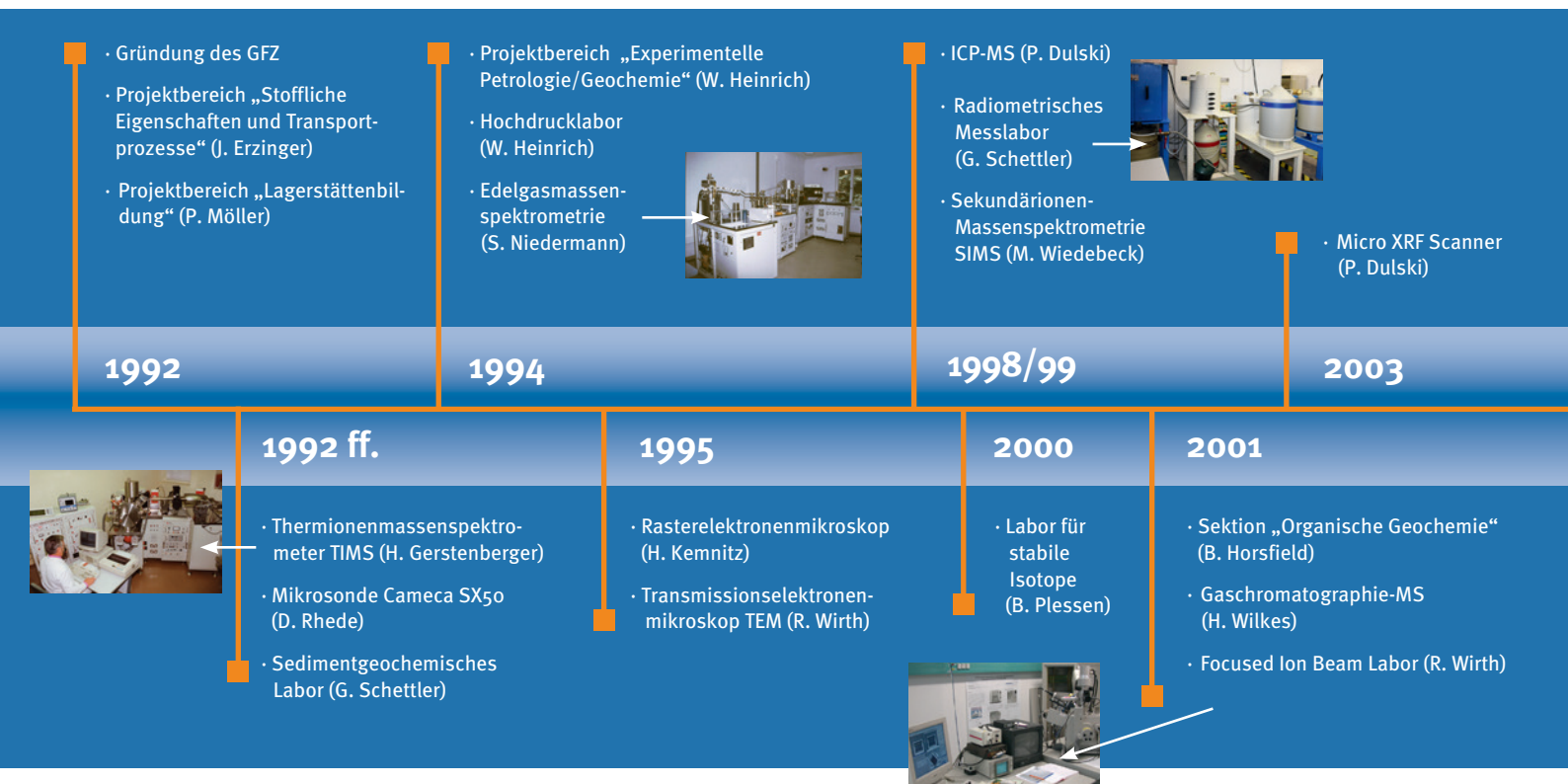
Abb. 1: Ehemalige „Baracke“ A50 und A24 (links). Beide Gebäude mussten für das neue PIK-Hauptgebäude Platz machen und wurden kürzlich abgerissen. Im rechten Barackenteil und im Gebäude A24 waren einige Labore und Büros des Projektbereichs „Geochemie“ untergebracht und im Mittelteil residierte der PB Lagerstättenforschung. (Foto: S. Tonn, GFZ)

**Prof. Jörg Erzinger aus der GFZ-Sektion Anorganische und Isotopengeochemie schildert den Aufbau der Geochemie-Forschungslabore von der Gründungszeit des GFZ bis heute.**

Am 16. Januar 1992 kam ich als Gast und möglicher zukünftiger Mitarbeiter zum ersten Mal ans GFZ nach Potsdam. Nach einem

geführten Rundgang über den Telegrafenberg wurde ich gefragt, welche Räume ich zusätzlich zu denen in A50 (Chemie- und Gerätelabore und Büros, Gebäude existiert nicht mehr, Abb. 1), A51 (Präparation, Gebäude existiert nicht mehr), A16 (Aufbereitung, heute Betriebsarzt) und A24 (Mikrosonde und Büros, Gebäude existiert nicht mehr) vordringlich benötigen würde,

um einen Projektbereich „Geochemie“ (heute Sektion) aufzubauen. Und, wenn ich mir zu viel Zeit lassen würde, könnte man mir nicht versprechen, ob in einer Woche meine „Wunschräumlichkeiten“ noch zur Verfügung stehen. Unglaublich, aber so schnell ging tatsächlich sehr vieles in der ersten Zeit. Nach Rücksprache mit Rudolf Naumann und Erika Kramer haben wir uns sofort für einige Kellerräume im A43 (heute: AWI, Abb. 2) entschieden, um dort ein Reiraumlabor und die Massenspektrometer für die zukünftige Isotopengeochemie und Geochronologie zu installieren. So wurden gleich am ersten Tag einige wichtige Entscheidungen getroffen, bevor ich am Abend mit einem Trabi-Taxi wieder zurück zum Flughafen Tegel fuhr.





In den nächsten Monaten kam ich zweiwöchentlich von Frankfurt am Main eingeflogen und nach intensiven Gesprächen mit den zukünftigen Kolleginnen und Kollegen habe ich mich dafür entschieden, den inzwischen ergangenen Ruf auf eine Professur an die Universität Potsdam verbunden mit einer Projektleiterstelle am GFZ anzunehmen. Jetzt konnte es mit dem Aufbau richtig losgehen. Vom GFZ-Gründungskomitee war vorgegeben worden, dass wir eine Art zentrales Labor für anorganisch-analytische Geochemie aufbauen sollten, eigentlich ein Konzept, welches schon in unserer DDR-Vorgängereinrichtung, dem Zentralinstitut für die Physik der Erde (ZIPE bis 31. Dezember 1991) in dessen Abteilung „Geologie“ teilweise verwirklicht war. Es musste also nicht alles neu eingerichtet werden. Es waren Aufbereitungs-, Präparations- und Silikataufschlussmöglichkeiten vorhanden. Die Haupt- und Nebenbestandteile wurden i. W. durch optische Funken-Emission-Spektroskopie und mit einem älteren ICP-Atomemission-Spektrometer sowie nasschemisch bestimmt. Für die Spurenanalytik waren Atom-Absorption-Spektrometer (AAS) vorhanden. Und die

allerwichtigste Ressource war, dass qualifizierte, motivierte und engagierte wissenschaftliche und technische Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter ab dem 1. Januar 1992 ins neu gegründete GFZ übernommen wurden. Zusammen konnte es mit der Planung des wissenschaftlichen Konzepts und der Labore und auch mit dem Bestellen losgehen. Schon in 1990 und 1991 wurden von Rudolf Naumann mit viel Einfallsreichtum Sondermittel im sog. KAI-Programm für je ein Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (RFA) von Siemens und Röntgendiffraktometer (RDA) sowie die notwendige Peripherieeinrichtungen u. a. zur Präparation von Schmelztabletten erfolgreich beantragt. Ein modernes Graphitrohr-Zemann-AAS war schon beschafft worden und Dr. Dieter Rhode war schon um die Wendezeit erfolgreich mit der Mittelakquise für eine Mikrosonde CAMECA SX 50. Die Röntengeräte wurden dann gleich Anfang 1992 im GFZ aufgebaut.

Ein ICP-Quadrupol-Massenspektrometer von VG für die Spurenanalytik und ein Thermionenmassenspektrometer (TIMS) VG Sektor 54 waren die ersten GFZ-Großgeräte, die schon Ende 1991 von Dr. Jörn Lauterjung aus



Abb. 2: Gebäude A43, in welchem heute die Potsdamer Forschungsstelle des Alfred-Wegener-Instituts beheimatet ist. Im Keller (Fenster unten rechts) war bis 1998 die Isotopengeochemie untergebracht. Dazu wurden Reinraumlabor und klimatisierte Räume für zwei Thermionenmassenspektrometer (TIMS) sowie ein Büroraum eingerichtet. (Foto: E. Gantz, GFZ)



Abb. 3: Edelgasmassenspektrometer mit Hochtemperatur-Ausheizanlage (links) und Gasreinigungsteil (Mitte) in einem klimatisierten Messgeräte Raum in der Baracke A50

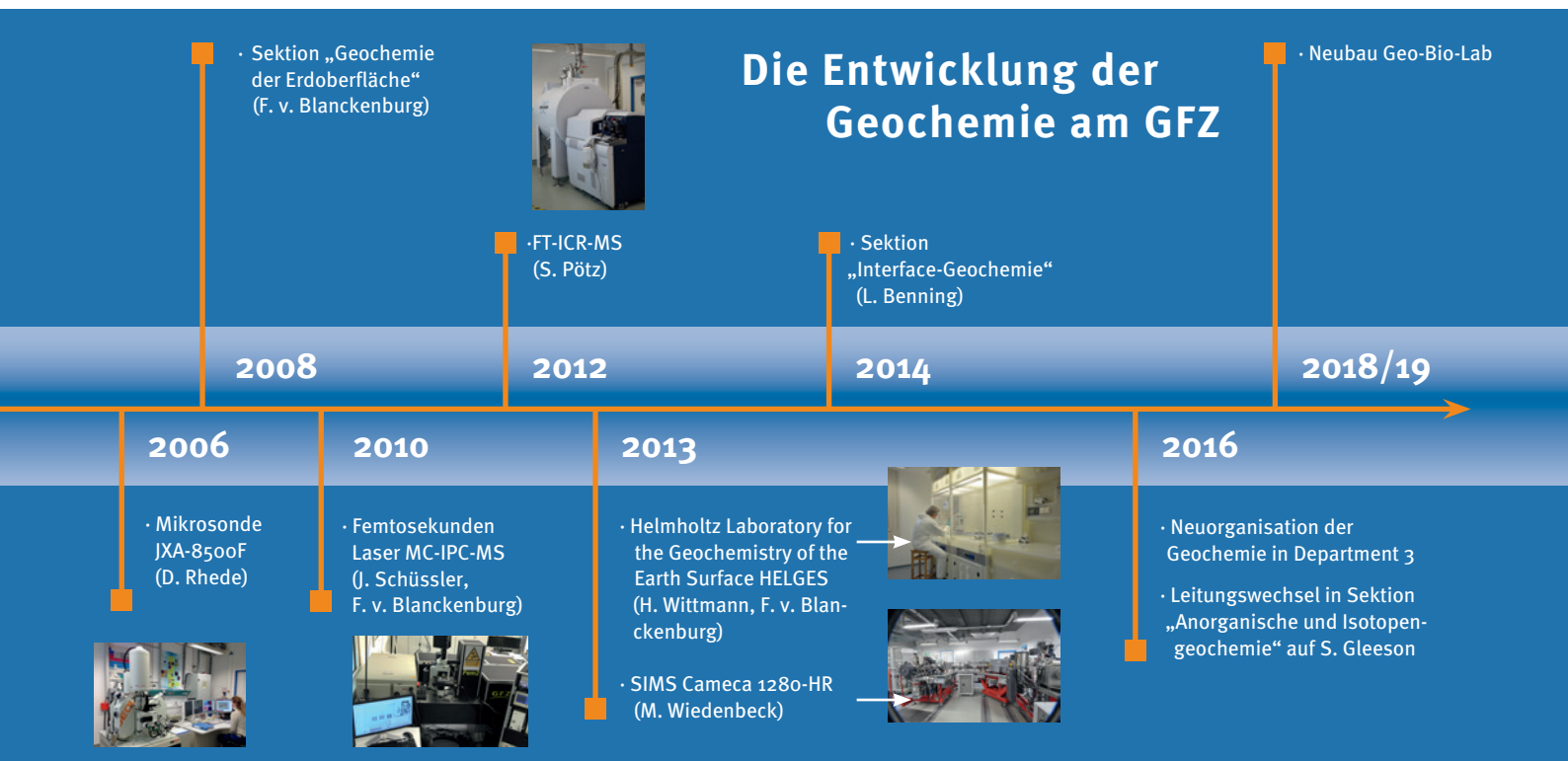




Abb. 4: Unsere beiden ersten Thermionenmassenspektrometer (TIMS) aufgebaut in dafür renovierten und umgebauten klimatisierten Kellerräumen des Gebäudes A43 (heute AWI). Dr. Heinz Gerstenberger am VG Sektor 54 (links) und Gunter Haase am Finnigan MAT 262 – viel enger ging es kaum!

Sondermitteln bestellt werden konnten. Das ICP-MS sollte ebenso wie ein neu beschafftes Edelgasmassenspektrometer mit Präparationseinrichtungen in der Baracke A50 in klimatisierten Räumen aufgebaut werden (Abb. 3).

Installationstechnisch war das damals noch alles recht einfach. Wir, die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Sektion, hatten Angebote eingeholt und dann drei Klimaanlage bestellt und diese einbauen lassen; ein Gebäudemanagement, wie wir es heute kennen, gab es noch nicht. Neben diesen Großgeräten wurden auch fast alle Geräte für die Aufbereitung und die Präparation neu beschafft sowie viele größere (ICP-AES) und kleinere Einrichtungen für die Chemielabore ersetzt oder erstmalig gekauft.

Ein besonderer Fall war das neue Isotopenlabor. Hierzu muss man wissen, dass neben dem GFZ in Potsdam auch in Leipzig/Halle eine neue Großforschungseinrichtung (später: Helmholtz-Zentrum) das Umwelt-ForschungsZentrum UFZ gegründet wurde. Damals war „auf höchster Ebene“ verabredet worden, dass am UFZ die Chemie der stabilen Isotope (C, O, H, N, S) und am GFZ die Geochemie radiogener Isotope (Rb/Sr, U/Pb, Sm/Nd, Re/Os) aber auch Lithium und Bor verfolgt und betrieben werden sollte. Deshalb musste ein altes TIMS-Gerät (Thermionenmassenspektrometer) von Leipzig nach Potsdam umgezogen werden und zwei der Wissenschaftler, die das Labor in der Leipziger Vorgängereinrichtung betrieben hatten, wurden am GFZ

angestellt. Dieses „Abkommen“ mit dem UFZ war auch ein Grund, warum wir uns am GFZ erst sehr viel später mit der Analytik der stabilen Isotope beschäftigen konnten. Um ehrlich zu sein, die Single-Kollektor-TIMS aus Leipzig haben wir erst ab 1998 im Neubau Haus B kurzzeitig betrieben (Prof. Rolf L. Romer, et al.). Wir hatten ja das neu gekaufte Sektor 54 (s. o.) und konnten schon 1994 ein zweites TIMS Micromass 262 beschaffen. Diese beiden Geräte haben wir dann bis zum Umzug in den Neubau (1998) in komplett umgebauten Kellerlabors im Haus A43 ebenso wie zwei Reinraumlabore betrieben (Abb. 4).

So um 1994 waren wir dann voll arbeitsfähig mit TIMS, Elektronenstrahlmikrosonde, RFA, RDA, ICP-AES, ICP-MS, verschiedene AAS, Chromatographie, Gas- und Edelgasisotopenanalytik, Reinraum- und Aufschlusslaboratorien, Gesteinsaufbereitung und Präparationseinrichtungen für Gesteinsschliffe und die Mikroanalytik (Abb. 5).

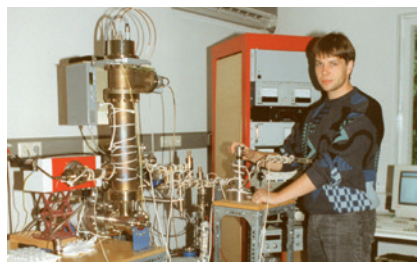


Abb. 5: Doktorand Wolfgang Bach (1993) an „seiner“ Hochvakuumeinrichtung zur thermischen Entgasung von Gesteinen und Mineralen mit anschließender massenspektrometrischer Bestimmung der Zusammensetzung der Volatilen

Zusätzlich zum Projektbereich Geochemie wurde (und wird) von Dr. Georg Schettler ein kleineres, aber apparativ sehr gut ausgestattetes Sedimentchemielabor betrieben und im ehemaligen Projektbereich „Lagerstättenforschung“ richteten Prof. Peter Möller und Dr. Peter Dulski im Haus A50 Labore vor allem für die Wasseranalytik und Geochemie der Selten-Erden-Elemente ein. Außerdem standen um 1995 in anderen Projektbereichen ein Rasterelektronenmikroskop (Dr. Helga Kemnitz) und ein Transmissionselektronenmikroskop (Dr. Richard Wirth) zur Verfügung.



Abb. 6: Dr. Dieter Rehde am CAMECA IMS 6f-SIMS, das 2013 durch ein hochauflösendes (Cameca 1280-HR-SIMS) ersetzt wurde

Ein wichtiger Meilenstein für den Projektbereich Geochemie war ab 1996 die Planungen für ein zentrales Labor für Sekundärienmassenspektrometrie (SIMS), welches aber erst 1998/99 im Neubau Haus C durch Dr. Michael Wiedenbeck realisiert werden konnte (Abb. 6). Frühere Pläne scheiterten am notwendigen Platzbedarf und vor allem an den bautechnischen Anforderungen, die in temporären Baucontainern nicht sinnvoll erreicht werden konnten.

Ein weiterer Ausbau geochemischer und geobiologischer Methoden und Laboratorien war dann erst ab dem Bezug unseres Neubaus ab dem Jahr 1998 möglich. Chronologisch folgte im Jahr 2001 die Einrichtung eines neuen Projektbereichs (Sektion) „Organische Geochemie“ (Prof. Brian Horsfield) und endlich ein Labor für stabile Isotope (Dr. Birgit Plessen) sowie das Labor für Dendrochronologie (Dr. Gerhard Helle) und die Einrichtung dreier neuer Sektionen für „Geochemie der Erdoberfläche“ (Prof. Friedhelm von Blanckenburg), „Geomikrobiologie“ (Prof. Dirk Wagner) und „Grenzflächen-Geochemie“ (Prof. Liane Benning). Damit verbunden war die Einrichtung des Helmholtz Laboratory for the Geochemistry of the Earth Surface – HELGES und des Helmholtz-Labors für integrierte geo-biowissenschaftliche Forschung – GeoBioLab – jeweils mit modernster Geräte-, Reinraum- und Mikrobiologie-Laboraausstattung.

Nun haben wir die Jetztzeit erreicht und Sie können sich die aktuelle Ausstattung und Arbeitsmöglichkeiten im Netz anschauen: <http://www.gfz-potsdam.de/wissenschaftliche-infrastruktur/labore/#c35035> ■

# Der Schatz der Isotope – Kleinen Teilchen auf der Spur

von Maja Tesmer, Jutta Bartel, Josefine Buhk, Daniel A. Frick und dem GFZ-Schülerlabor

Das GFZ hält ein vielfältiges Angebot an Veranstaltungen speziell für Schulen und Kindergärten bereit. Die Kinder erkunden in eigenen Versuchen spannende Themen aus dem breiten Spektrum der Geowissenschaften. Der neu eingeführte Kurs zum Forschungsthema Isotope wurde von dem „Initial Training Network IsoNose“ in Zusammenarbeit mit der GeoWunderWerkstatt (GWW) am GFZ für die Klassenstufen

5 bis 6 entwickelt. Die Schülerinnen und Schüler erfahren, was Isotope sind und wie sie in der Wissenschaft als Hilfsmittel eingesetzt werden, um z. B. mehr über das Alter, die Herkunft oder die Entstehung von Stoffen zu erfahren. In dem Kurs erkunden die kleinen Nachwuchsforscherinnen und -forscher anhand von vereinfachten Experimenten den Arbeitsalltag von Geochemikerinnen und Geochemikern. Sie

führen alle notwendigen Arbeitsschritte von der Probenaufbereitung über die Analytik im Labor bis hin zur Auswertung der gewonnenen Informationen selbstständig durch. Nachdem alle Ergebnisse in einer Karte zusammengeführt wurden, bildet die Jagd nach dem „Schatz der Isotope“ den Abschluss des Tages in der GWW. Hier einige Impressionen aus den ersten Kursen:



**1**  
**Einleitung:** Einfache Modelle verdeutlichen Fachbegriffe wie Atom, Element und Isotop. (Foto: T. Kollersberger, GFZ)



**3**  
**Probenvorbereitung:** Zuerst müssen die Proben gewogen, zerkleinert (gemörsert) und aufgelöst werden. (Foto: J. Buhk, GFZ)



**5**  
**Probenanalytik:** Bei der Flammenspektroskopie zeigt die charakteristische Flammenfarbe, um welches Element es sich handelt. (Foto: R. Pokharel, GFZ)



**2**  
**Geochemie zum Anfassen:** Die Modelle bringen den Kindern komplexe Grundlagen „begreifbar“ nah. (Foto: J. Buhk, GFZ)



**4**  
**Probenaufbereitung:** Mit der Chromatographie werden einzelne Stoffe aus einem Stoffgemisch getrennt. (Foto: R. Pokharel, GFZ)

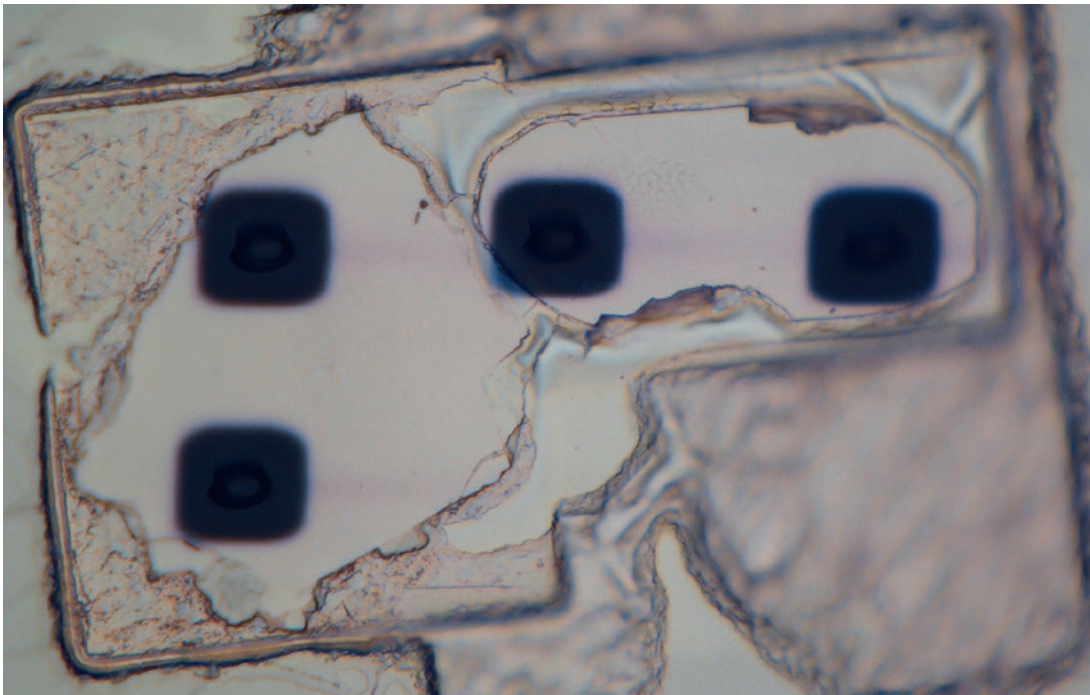


**6**  
**Auswertung:** Alles richtig gemacht – die Schülerinnen und Schüler haben den Schatz der Isotope auf dem Potsdamer Telegrafenberg gehoben. (Foto: R. Pokharel, GFZ)

**GFZ-Schülerlabor:** Manuela Lange  
([manuela.lange@gfz-potsdam.de](mailto:manuela.lange@gfz-potsdam.de))

Das Initial Training Network IsoNose wird durch das „People Programme (Marie Curie Actions)“ des 7. Rahmenprogramms der Europäischen Union FP7/2007-2013 unter der REA-Projektnummer 608069 gefördert.

## Uralter Kontinent unter der Tropeninsel Mauritius



*Mikroskopaufnahme von zwei Zirkonkristallen aus der Trachytprobe MAU-8 von Mauritius. Der Zirkon links ist 6 Mio. Jahre alt, der rechte ist 2,9 bis 3 Mrd. Jahre alt. Die schwarzen Rechtecke sind vier Analysepunkte, die bei der Messung in der hochauflösenden Ionensonde (SIMS) des GFZ entstanden sind. (Foto: M. Wiedenbeck, GFZ)*

Angefangen hatte es vor einigen Jahren mit Sandkörnchen, aufgelesen an einem Strand von Mauritius: Die Lavapartikel enthielten den Halbedelstein Zirkon, der auf ein weit höheres Alter hinwies als bisher für die Insel im Indischen Ozean angenommen worden war. Jetzt zeigen neue Analysen, dass unter dem jungen vulkanischen Gestein von Mauritius wohl tatsächlich die Reste eines alten Kontinents begraben liegen, der Indien vor rund 90 Mio. Jahren mit Madagaskar verband. Forscherinnen und Forscher um den Norweger Prof. Trond Torsvik hatten bereits 2013 vorgeschlagen, die versunkene Landmasse „Mauritia“ zu nennen.

Wieder waren es Zirkone, die die Forscher auf die Spur Mauritiias führten. Dieses Mal aber wurden die Gesteinsproben nicht am Strand gesammelt, sondern aus einem offenen liegenden Fels aus vulkanischem Trachyt von der Insel Mauritius geschlagen. Die Proben wurden nach Potsdam gebracht und im SIMS-Labor des GFZ analysiert. SIMS steht für Sekundärionen-Massenspektrometer. Dort wurden die Zirkone extrahiert und auf ihr Alter hin untersucht. Die Ergebnisse erschienen im Fachjournal Nature Communications. Die Studie wurde

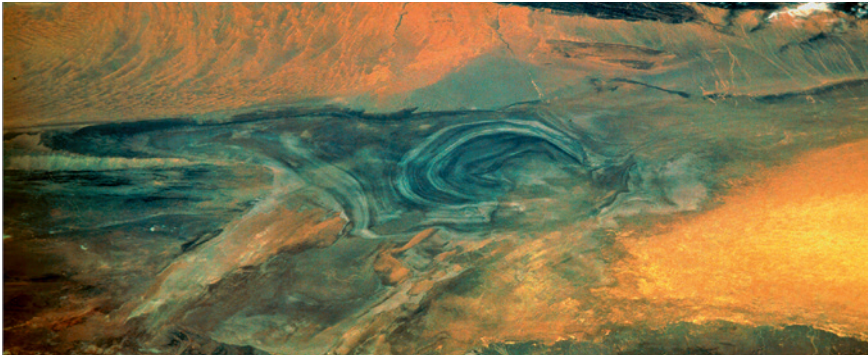
durchgeführt von Prof. Lewis D. Ashwal von der University of the Witwatersrand in Südafrika, Prof. Michael Wiedenbeck vom GFZ und wiederum Prof. Torsvik, der derzeit am GFZ als Gast forscht.

Zwischen Indien und Madagaskar liegen die Urlaubsparadiese der Seychellen und Mauritius. Die Seychellen mit ihrem granitischen Kern gelten geologisch als uralter Splitter von Indien und Madagaskar, wohingegen Mauritius eine junge vulkanische Insel ist, die über einem „Hotspot“ im Erdmantel entstand. Wenn die dünne ozeanische Erdkruste sich über den Hotspot schiebt, erhitzt dieser von unten wie ein Schweißbrenner das Gestein und schmilzt es auf: ein Vulkan entsteht. Die Kruste schiebt sich weiter, der Vulkan erkaltet, daneben entsteht ein neuer. So bildeten sich Mauritius und Réunion. Der Vulkanismus auf Mauritius begann vor etwa 9 Mio. Jahren. Doch am Strand fanden sich in Lavakörnchen Zirkone, die bis zu 1,9 Mrd. Jahre alt waren. 2013 veröffentlichte ein internationales Team von Forscherinnen und Forschern unter der Leitung von Torsvik eine Arbeit in Nature Geosciences, wonach die Zirkone auf uralte kontinentale Kruste hinwiesen, die unter der jungen Lava begrä-

ben liegt. Die neue Studie trägt nun dazu bei, das Verständnis von Mauritia deutlich zu erweitern. Zugleich widerlegt sie Hypothesen, wonach die Zirkone angeweht oder angeschwemmt worden sein könnten. Vielmehr überdeckt die Vulkaninsel Mauritius Überbleibsel eines Kontinents, der 3 Mrd. Jahre in die Erdgeschichte zurückreicht. Als vor ungefähr 90 Mio. Jahren der damalige Großkontinent Gondwana zerbrach, entstanden Afrika, Antarktika, Australien und Indien. Der neuen Studie zufolge war es nicht einfach nur eine Abspaltung der Landmassen, sondern vielmehr gab es eine komplexe Zersplitterung, bei der unterschiedlich große Teilstücke der kontinentalen Kruste in die sich neu bildende ozeanische Kruste des entstehenden Indischen Ozeans eingegliedert wurden. Die vermeintlich homogene ozeanische Kruste scheint längst nicht so einheitlich aufgebaut zu sein, wie bisher angenommen. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:** Ashwal, L., Wiedenbeck, M., Torsvik, T. (2017): Archaen zircons in Miocene oceanic hotspot rocks establish ancient continental crust beneath Mauritius. - Nature Communications, 8, 10.1038/NCOMMS14086.

## Eine menschengemachte Umweltkatastrophe vor 1800 Jahren



Satellitenaufnahme vom mittleren Teil des Seebeckens Lop Nor und der Wüste Lop No (Bildquelle: NASA; Mission: STS047, Roll-Frame 151-26. Überarbeitet von Michael Gaebler; Quelle: Wikimedia Commons)

Der Aralsee gilt als mahnendes Beispiel für die Folgen menschlicher Eingriffe in die Natur: Seitdem seinen Zuflüssen große Mengen an Wasser entnommen werden, schrumpfte der ehemals riesige Binnensee in den vergangenen Jahrzehnten beträchtlich. Die Küstenlinie hat sich um Dutzende Kilometer verlagert. Solch weitreichende Folgen menschlichen Handelns gab es schon wesentlich früher. Das berichtet ein internationales Team, an dem auch das GFZ beteiligt ist. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler untersuchten Sedimente im Tarimbecken, um den Niedergang des Königreiches Loulan im Nordwesten Chinas zwischen dem 3. und 7. Jahrhundert zu rekonstruieren. Wie sie im Fachmagazin *Nature Scientific Reports* berichten, war die Ursache kein Klimawandel, wie bisher von vielen Expertinnen und Experten vermutet. Stattdessen wurden die Wasserzuflüsse wahrscheinlich durch intensive Bewässerung so weit reduziert, dass der einst große Lop-Nor-See deutlich schrumpfte. Die Autorinnen und Autoren, darunter Dr. Birgit Plessen von der GFZ-Sektion Klimadynamik und Landschaftsentwicklung, sprechen von einer menschengemachten Umweltkatastrophe, die vergleichbar mit der heutigen Krise des Aralsees ist.

Der Lop-Nor-See war ein abflussloser Salzsee und befand sich im Osten des Tarimbeckens. Vor rund 2000 Jahren war das Klima wesentlich feuchter als heute. Der See hatte eine Fläche von schätzungsweise 17 000 bis 50 000 km<sup>2</sup>. Nordwestlich davon befand sich an der historischen Seidenstraße die

Oasenstadt Loulan, die zugleich namensgebend für das Königreich war. Ab dem dritten Jahrhundert begann der Niedergang dieser Stadt. Historische Schriften berichten, dass die Flüsse weniger Wasser führten und den Soldaten die Rationen gekürzt wurden. Immer mehr Siedlungen wurden aufgegeben. Als Ursache wurde lange Zeit ein Klimaumschwung vermutet. Die aktuelle Studie kommt zu einem anderen Schluss. Die Forscherinnen und Forscher analysierten Sedimente und bestimmten die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse in Karbonatmineralen und Muschelkrebsen, um die Entwicklung des Lop-Nor-Sees nachzuvollziehen. Es zeigte sich, dass dieser tatsächlich wegen Wassermangels immer kleiner wurde und der Pegel sank. In angrenzenden Gebieten jedoch, das zeigen frühere Studien, war das Klima unverändert feucht. Der Wasserverlust und letztlich der Niedergang der Loulan-Kultur in der Region geht nach den neuen Untersuchungsergebnissen offenbar auf eine umfangreiche Bewässerung der Felder im Oberlauf der Zuflüsse zurück. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:** Mischke, S., Liu, C., Zhang, J., Zhang, C., Zhang, H., Jiao, P., Plessen, B. (2017). *The world's earliest Aral-Sea type disaster: the decline of the Loulan Kingdom in the Tarim Basin.* - *Scientific Reports*, 7, Nr. 43102, 10.1038/srep43102.

## Graffiti für die Wissenschaft



Erosionsraten werden durch Farbanstrich ermittelt (Foto: J. Turowski, GFZ)

Die Bestimmung der räumlichen Verteilung von Erosionsprozessen an Gesteinsoberflächen in natürlicher Umgebung ist ein schwieriges Unterfangen. Deshalb gibt es hierzu bisher nur wenige Daten. Insbesondere in unwegsamem Gelände ist es schwer, Messapparate zu installieren und Veränderungen im Zeitverlauf, vor allem solche im Millimeterbereich, zuverlässig zu überwachen. In einer neuen Machbarkeitsstudie zeigt ein schweizerisch-deutsches Forscherteam mit Beteiligung des GFZ-Wissenschaftlers Dr. Jens Turowski, wie diese Erosionsprozesse anhand einer simplen Methode per Farbanstrich visualisiert werden können. In einer Schlucht in den Schweizer Alpen nahe Zermatt haben die Wissenschaftler auf einer Fläche von 30 x 5 m Farbmuster aus Quer- und Längsstreifen auf dem Gestein aufgetragen und über drei Jahre in regelmäßigen Abständen und aus genau definierten Standorten fotografiert. Anhand dieser Fotos konnten sie den Erosionsprozess, der durch den Abtrag der Farbe sichtbar wird, im Zeitverlauf beobachten. Das neue Verfahren nennen Sie „erosion painting“, zu Deutsch: Erosionsmalerei. Mit der Erosionsmalerei können die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler zudem die räumliche Verteilung von Erosionsprozessen ermitteln und beispielsweise analysieren, an welchen Stellen eines

## Hänge in Bewegung – Naturgefahren in Zentralasien

Flusslaufs Erosionsprozesse intensiv und wo sie eher schwach ausgeprägt sind. Das Wissen hilft dabei, die hinter der Erosion stehenden physikalischen Prozesse besser zu verstehen. Die hier vorgestellte Arbeit soll die Methode in der Prozessforschung etablieren.

Um topographische Veränderungen an Gesteinsoberflächen messen und kartieren zu können, waren bisher ausgefeilte Techniken notwendig, wie beispielsweise die Photogrammetrie, fest installierte Messstationen, Laser-scanner und Erosionsmesssensoren. Doch warum kompliziert, wenn es auch einfach geht: Erosionsmalerei benötigt keine teuren Installationen, kann schnell und hochauflösend auch in unwegsamem Gelände angebracht werden und bedarf zur Auswertung ausschließlich der visuellen Inspektion durch Fotografien. Mit wiederholten Laserscans haben die Wissenschaftler die Gültigkeit ihrer Methode überprüft. Hierbei zeigte sich auch, dass für den Laserscanner sehr kleine Erosionsraten im Submillimeterbereich unsichtbar sind, die per Erosionsmalerei nun erfasst werden können.

Verwendet wird ausschließlich umweltfreundliche, wasserunlösliche Dispersions-Latexfarbe. Um den Eingriff in die Natur minimal zu halten, wird diese außerdem sparsam verwendet, insbesondere in sensiblen Gebieten. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:** Beer, A. R., Kirchner, J., W., Turowski, J. M. (2016): Graffiti for science – Erosion painting reveals spatially variable erosivity of sediment-laden flows. - *Earth Surface Dynamics*, 4, 885-894. [10.5194/esurf-4-885-2016](https://doi.org/10.5194/esurf-4-885-2016)



Hangrutsch am 27. April 2016 in Sokutash, Kirgisistan, aufgenommen mit einer Drohne im Oktober 2016 (Foto: R. Behling, GFZ)

In Zentralasien treten Erdbeben, Hangrutschungen oder Hochwasser, etwa infolge ausbrechender Gletscherseen, vergleichsweise häufig auf. Wie diese Naturgefahren erforscht und dieses Wissen genutzt werden kann, um die Bevölkerung besser zu schützen, darüber diskutierten Forscherinnen und Forscher vom GFZ sowie vom Zentralasiatischen Institut für Angewandte Geowissenschaften (ZAIAG) am 3. März 2017 in Potsdam. Das ZAIAG hat seinen Sitz in der kirgisischen Hauptstadt Bischkek, doch es steckt auch Einiges an GFZ darin: Die Potsdamer Geowissenschaftlerinnen und Geowissenschaftler reisen seit Gründung des GFZ 1992 häufig in die Region, um dort zu forschen. Aus Kontakten mit örtlichen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern wuchs eine Kooperation, die schließlich zur Gründung des ZAIAG im Jahr 2004 führte. Seitdem ist einer der beiden Ko-Direktoren stets ein GFZ-Wissenschaftler. Derzeit sind es Dr. Bolot Moldobekov aus Kirgisistan und Dr. Jörn Lauterjung, der am GFZ das Department Geoservices leitet.

Hangrutschungen treten vor allem in den Gebirgsvorländern im Süden Kirgisistans auf. Rund 400 Siedlungen befinden sich in gefährdeten Gebieten. Vor allem in niederschlagsreichen Jahren kommt es häufiger zu diesen Ereignissen, dann verlieren die wenig verfestigten Sedimente ihren Halt und gleiten talwärts.

Für eine großräumige Lokalisierung von Hangrutschungen in Kirgisistan sind Satellitendaten unverzichtbar. Mithilfe automatischer Bildanalyse von Satellitenaufnahmen wurden hunderte Hangrutschungen in den vergangenen zwei Jahrzehnten erfasst. Genaues Wissen darüber, wann und wo es zu solchen Ereignissen kommt, hilft die Gefährdungsabschätzung zu verbessern. Bisher mussten die Forscherinnen und Forscher oftmals auf kostenpflichtige Satellitendaten zurückgreifen. Mit den Sentinel-Satelliten des Copernicus-Programms der ESA, deren Daten kostenfrei zur Verfügung stehen, ändert sich das im globalen Maßstab.

Im vergangenen Jahr haben Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des GFZ und des ZAIAG erstmals eine Drohne eingesetzt, um Hangrutschungen zu kartieren. Im nächsten Schritt wollen die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler Messgeräte aufstellen, um eine solche Rutschung „live“ zu verfolgen. Die Daten sollen helfen, die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen, um die Erkenntnisse dann auf andere gefährdete Gebiete zu übertragen.

Neben den genannten Themen bearbeiten die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus Potsdam und Bischkek weitere Forschungsfragen gemeinsam. Dazu zählen Frühwarnsysteme für Erdbeben, Folgen des Klimawandels und Fragen der Wasserversorgung. ■

## Anpassung des Entwässerungsnetzes an tektonische Vorgänge

Im Januar 2017 startete das Projekt „Anpassung des Entwässerungsnetzes an tektonische Vorgänge“ als Teilprojekt des durch die DFG geförderten und von der Universität zu Köln koordinierten SFB „Evolution der Erde und des Lebens unter extremer Trockenheit“. An dem von Dr. Pia Victor, GFZ-Sektion Dynamik der Lithosphäre, geleiteten Projekt sind zudem die Universität zu Köln und die RWTH Aachen beteiligt. Ziel dieses Projekts ist, zu untersuchen, inwieweit Verwerfungen und tektonische Hebung die Entwicklung des Gewässernetzes im Norden Chiles beeinflusst haben. Eine Oberflächenhebung durch Bewegung auf Verwerfungen kann die Reorganisation von Gewässernetzen erzwingen. Sowohl etablierte als auch neue geochronologische Techniken sollen helfen, Verlagerungen von Abflussrinnen zu datieren. Die zentrale Frage ist, ob die Abflussreorganisation in der Atacama-Wüste in erster Linie mit lokalen tektonischen Ereignissen zusammenhängt oder mit großräumigen Veränderungen des Klimas. Beide sind episodisch und beeinflussen sich möglicherweise wechselseitig in



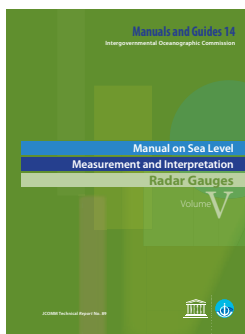
*Aufschiebung blockiert alluviale Fächersysteme. Failla Geoglifo, Nordchile (Foto: P. Victor, GFZ)*

ihrer Auswirkung auf das Entwässerungsnetz. Zu einer ersten Datenerhebung reisen die Forscherinnen und Forscher im März 2017 für drei Wochen nach Chile. In vier ausgewählten Zielgebieten, in denen aktive Störungen das Entwässerungssystem umgeleitet oder blockiert haben, werden hochaufgelöste topographische Daten aufgenommen, um aus morphologischen Markern Aufschluss über die Versatzrichtungen und -beträge der Störungen zu erhalten. Zudem werden Sedimentablagerungen untersucht und für die Datierung beprobt, um die inkrementellen

Versatzraten an den Störungen zu bestimmen und den Zeitpunkt der beobachteten Veränderungen im Entwässerungssystem genau zu ermitteln.

Ziel des übergeordneten SFB „Evolution der Erde und des Lebens unter extremer Trockenheit“ ist es, die Forschung im Bereich der wechselseitigen Beziehung zwischen biologischer Evolution und Landschaftsevolution maßgeblich voranzutreiben. ■

## Radar-Pegelmessstechnik zur Bestimmung von Meeresspiegelständen



*Manual on Sea Level – Measurement and Interpretation*

Dr. Tilo Schöne, GFZ-Sektion Globales Geomonitoring und Schwerefeld, ist Mitherausgeber des 2016 erschienenen „Manual on Sea Level – Measurement and Interpretation“ der Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC) der UNESCO. Das Handbuch ist der fünfte Band einer Reihe und beschäftigt sich mit der Radar-Pegelmessstechnik zur Bestimmung von Meeresspiegelständen. Die IOC ist ein eigenständiges

Gremium innerhalb der UNESCO und ist im UN-System für die marine Forschung zuständig. Das aktuelle Handbuch widmet sich vor allem Fragen nach der Verlässlichkeit der durch Radar-Pegelstationen gemessenen Daten, insbesondere auch zur Verwendung in Langzeitmessreihen. Tilo Schöne war insbesondere als Experte zum Thema Global Navigation Satellite Systems (GNSS) am Projekt beteiligt. Er ist Vorsitzender der Arbeitsgruppe Tide Gauge Benchmark Monitoring des Internationalen GNSS-Services, IGS, und koordiniert die Bereitstellung eines globalen geodätischen Referenzrahmens für Pegelsysteme.

Seine Erfahrung bringt Tilo Schöne nun auch in das von ihm geleitete Projekt CoR-SEA (Coastal and Regional Sea Level Change and Subsidence – The Hazardous Potential in Indonesia and South East Asia) ein, das innerhalb des von der Universität Hamburg koordinierten DFG-Schwerpunktprogramms „Regional Sea Level Change and Society“ angesiedelt ist.

Etwa ein Drittel der Weltbevölkerung lebt in Küstenregionen oder auf Inseln, und über 2 Mio. km<sup>2</sup> Landfläche liegen weniger als 1 m über dem aktuellen Meeresspiegel. Einige der größten Städte Südostasiens befinden sich in Küstenregionen und sind daher besonders vom Anstieg des Meeresspiegels betroffen. Die durch den Meeresspiegelanstieg verursachte Bedrohung wird zudem durch eine natürliche oder anthropogen verursachte Subsidenz (großräumige Absenkung) in vielen Fällen noch verstärkt. Eine umfassende und genaue Bestimmung von Meeresspiegelanstieg und Subsidenzraten sind somit die Voraussetzung für eine sinnvolle Küstenplanung, Landnutzung und den Erhalt der ökonomischen und ökologischen Lebensgrundlagen. Seit 1991 wird der Meeresspiegel durch Radaraltimeter kontinuierlich und hochgenau erfasst.

Saisonale und jährliche Meeresspiegelschwankungen überlagern jedoch globale Änderungen als Rauschen. Dies erschwert es bis heute, konsistente Beschreibungen des globalen Meeresspiegels zu liefern

und Langzeittrends zu bestimmen. Gezeitenpegel, die teilweise seit über 100 Jahren Messungen liefern, sind ein probates Mittel, langfristige Änderungen zu untersuchen und Extremereignisse zu erkennen. GNSS-Sensoren an oder in der Nähe von Pegeln erlauben die Ableitung geozentrischer Meeresspiegeländerungen und die Trennung von Landdriften. Die genaue Bestimmung des Zustands des Meeresspiegels, die Analyse von GNSS-korrigierten Pegelmessungen und die Erfassung der Subsidenz in Megastädten sind zentrale Forschungsgegenstände und unentbehrlich für die vorausschauende Planung und Entwicklung von Küstensiedlungen. Die Ziele von CoRSEA sind

- die Nutzung und Verbesserung der Datenbasis, bestehend aus Radaraltimetrie, GNSS-Sensoren, Gezeitenpegeln und dem zeitvariablen Schwerfeld, mit dem Ziel, regionale Änderungen des Meeresspiegels und der Subsidenz möglichst präzise zu erfassen,
- die Variabilität des Meeresspiegels in Südostasien und vor Java, Indonesien, zu analysieren und Ursachen dafür zu identifizieren,
- lokale Änderungen des Meeresspiegels aus Pegeln in Südostasien zu untersuchen und Extremereignisse zu identifizieren, zu analysieren und zu beschreiben sowie
- die Informationen mit den Ergebnissen anderer Projekte in dieser Region zu kombinieren und zu einer konsistenten Beschreibung der Gefährdung durch Meeresspiegelanstieg und Subsidenz von der Messung bis hin zur Auswirkung auf die Gesellschaft für einzelne Städte zu gelangen.

CoRSEA wird als Teilprojekt des von der Universität Hamburg koordinierten DFG-Schwerpunktprogramms „Regional Sea Level Change and Society“ über drei Jahre gefördert. ■

#### Weitere Infos im Internet:

Manual on Sea Level – Measurement and Interpretation: <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002469/246981E.pdf>

Projekt CoRSEA: <http://www.spp-sealevel.de/index.php?id=3803>

## Beobachtungssystem für die Arktis



*Polygonstruktur im Permafrostboden (Foto: T. Sachs, GFZ)*

Am 1. Dezember 2016 startete das von der EU geförderte und vom Nansen Environmental and Remote Sensing Center, Norwegen, koordinierte Verbundprojekt INTAROS „Integrated Arctic Observing System“. Ziel von INTAROS ist es, weltweit zur Arktis erfasste Daten zusammenzuführen, zu vereinheitlichen und der internationalen Forschung zur Verfügung zu stellen und damit ein integriertes Beobachtungssystem der Arktis zu entwickeln. Zudem sollen Lücken in der Überwachung identifiziert und wenn möglich geschlossen werden. Die Arktis ist eine besonders sensible Region, in der sich der Klimawandel deutlich bemerkbar macht. Diese Veränderungen haben sowohl globale als auch regionale Auswirkungen, wie z. B. Naturkatastrophen, Extremwetterereignisse, Meeresspiegelschwankungen, Küstenerosion und nicht zuletzt Veränderungen der Ökosysteme. All das beeinflusst letztendlich auch die Lebensbedingungen der Menschen in der Arktis. Dazu kommen die zusätzlichen Belastungen durch vermehrte menschliche Aktivitäten wie Rohstoffgewinnung und Erschließung neuer mariner Transportwege. Aufgrund ihrer Bedeutung wird die Arktis mittlerweile intensiv zu Lande, zu Wasser, aus der Luft und aus dem Weltall erforscht. Die dabei erhobenen Daten werden aber noch nicht optimal genutzt und die Messnetze weisen nach wie vor große Lücken auf. Hier setzt INTAROS an. Zunächst wird ermittelt, welche Daten bereits operationell erhoben werden, beispielsweise standardisierte Dauermessungen meteorologischer Größen oder Daten von Erdbeobachtungssatelliten, aber auch welche kampagnenbasierten Messungen vorhanden sind. Diese Übersicht soll Forscherinnen und Forschern helfen, bislang ungenutzte Datenquellen zu

erschließen. Im nächsten Schritt soll ermittelt werden, wo es eklatante Lücken in der Überwachung gibt oder die Untersuchungsstandorte nicht ausreichend repräsentativ für ihre Region sind und zur Diskussion gestellt werden, wie es gelingen kann, diese Lücken zu schließen. Des Weiteren wollen die INTAROS-Akteure die Formate der verfügbaren Beobachtungsdaten anpassen, um sie besser für die Erdsystemmodellierung im Rahmen von Big-Data-Exploration nutzen zu können. Das GFZ-Team um Prof. Torsten Sachs, GFZ-Sektion Fernerkundung, bringt in das Vorhaben Messdaten von Forschungsflügen in Alaska, Kanada und Sibirien aus den Jahren 2012, 2013 und 2016 ein. Weitere Flüge in Kanada und Alaska sollen 2018 stattfinden.

Neben den Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern soll das integrierte Beobachtungssystem über die Plattform iAOS auch Politik und Verwaltung zur Verfügung stehen und bessere Entscheidungen in Schlüssel-sektoren (lokale Gemeinschaften, Schifffahrt, Tourismus und Fischerei) ermöglichen, um die gesellschaftliche und wirtschaftliche Rolle der arktischen Region und damit auch die EU-Arktisstrategie sowie die dazugehörige Meeres- und Umweltpolitik zu stärken.

Die EU fördert das Projekt mit 15,5 Mio. Euro aus dem Programm Horizon 2020 über fünf Jahre. Insgesamt sind 14 europäische Länder beteiligt. Hinzu kommen Einrichtungen in den USA, Russland, China, Korea und Kanada. ■

#### Weitere Projektinfos im Internet:

[http://cordis.europa.eu/project/rcn/205992\\_en.html](http://cordis.europa.eu/project/rcn/205992_en.html)



## Gefahr für Satelliten richtig einschätzen

Unablässig schleudert die Sonne Materie und energiereiche Teilchen ins Weltall. Das Leben auf der Erde ist vor diesem Beschuss durch die Atmosphäre und insbesondere durch das Magnetfeld geschützt. Satelliten, die in einer Höhe von bis zu 36 000 km kreisen, sind demzufolge weniger gut geschützt. Energiereiche Teilchen wie Elektronen und Protonen können die empfindliche Elektronik beschädigen und die Kommunikation mit den Satelliten verhindern. Die Intensität des Teilchenbeschusses verändert sich ständig. Daher ist es ein Ziel der Forschung, dieses „Weltraumwetter“ vorherzusagen, um Satellitenbetreiber rechtzeitig warnen zu können.

Wie beim irdischen Wetter basiert die Vorhersage für den erdnahen Raum auf computergestützten Modellrechnungen. Je besser die Modelle die Realität abbilden, umso besser ist die Vorhersage. Nikita Aseev, GFZ-Sektion Erdmagnetfeld, und Prof. Yuri Shprits, Leiter der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik in der gleichen Sektion, haben gemeinsam mit Kollegen der University of California in Los Angeles, USA,

eine Methode entwickelt, um die Zuverlässigkeit eines Weltraumwettermodells zu überprüfen. Sie konzentrierten sich dabei auf einen wichtigen Teilaspekt – den Fluss relativistischer Elektronen im sogenannten Van-Allen-Strahlungsgürtel der Erde. Dieser umfasst auch den für die Raumfahrt bedeutenden, geosynchronen Orbit in 36 000 km Höhe, in dem zahlreiche Wetter- und Kommunikationssatelliten kreisen.

Die physikalischen Prozesse in dieser Zone sind komplex. Die Elektronen sind extrem schnell und erreichen nahezu Lichtgeschwindigkeit, weshalb sie als relativistisch bezeichnet werden. Sie sind zahlreichen Einflüssen ausgesetzt, darunter variablen elektrischen Feldern, die vom Sonnenwind herrühren, sowie Wechselwirkungen mit anderen Teilchen. All dies wirkt auf den Elektronenfluss im erdnahen Raum, der letztlich das Weltraumwetter mitbestimmt. Das Autorenteam untersuchte, welche numerischen Verfahren geeignet sind, um den Elektronenfluss korrekt nachzubilden. Fehler oder Ungenauigkeiten in den Algorithmen können zu erheblichen Abweichun-

gen in den Modellierungen führen. Unter Umständen sind sogar Falschaussagen bei der Vorhersage des Weltraumwetters für Satellitenbetreiber möglich.

Weltraumwetter ist ein junges Forschungsgebiet, das gute Standards benötigt, mit denen die Zuverlässigkeit von Modellierungen festgestellt werden kann, ähnlich wie bei Wettermodellen für die Erde. Die vorliegende Studie ist ein hervorragendes Beispiel dafür, wie dies gelingen kann. Der Beitrag wurde von der Redaktion der herausgebenden Zeitschrift *Space Weather* als „Highlight“ herausgestellt. Die Autoren hätten deutlich gemacht, wie wichtig die Stabilität und die Genauigkeit von Modellen für das Weltraumwetter seien. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:** Aseev, N. A., Shprits, Y. Y., Drozdov, A. Y., Kellerman, A. C. (2016): Numerical applications of the advective-diffusive codes for the inner magnetosphere. - *Space Weather*, 14, 993-1010, 10.1002/2016SW001484.

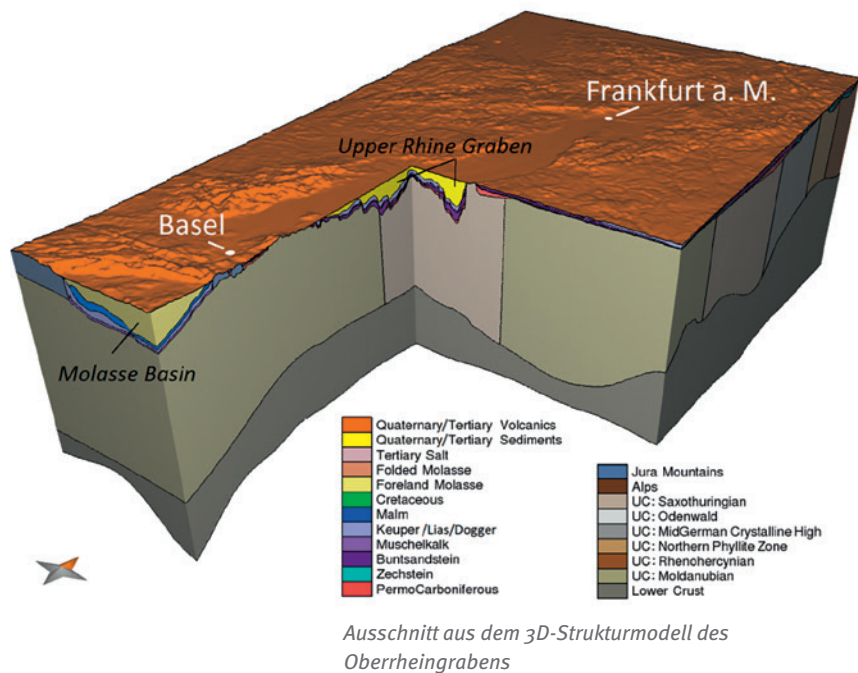
## Sonnenwinde bringen mehr Energie zur Erde als gedacht



SWARM-Satellit (Abbildung: Astrium/Airbus Defence and Space)

In einer weiteren Studie untersuchte ein internationales Wissenschaftlerteam mit Beteiligung der GFZ-Sektion Erdmagnetfeld, wie viel Energie die Sonnenwinde zur Erde transportieren. Das Erdmagnetfeld hält die Teilchen des Sonnenwinds an der obersten Atmosphäre auf, wo ein Teil der Bewegungsenergie aus dem Teilchenstrom in elektrische Energie umgewandelt wird. Die in der Zeitschrift *Annales Geophysicae* veröffentlichten Ergebnisse zeigen, dass die zur Erde transportierte Energiemenge deutlich größer ist, als bisher angenommen. Die SWARM-Satellitenmission der Europäischen Weltraumorganisation ESA erforscht seit Ende 2013 das magnetische Feld der Erde und die Bedingungen im obersten Teil der Erdatmosphäre. Das GFZ ist in

dieses Projekt über verschiedene wissenschaftliche Studien mit der ESA und dem industriellen Vertragspartner, der EADS, involviert. Zwei der insgesamt drei Satelliten der Mission fliegen Seite an Seite und messen dabei selbst kleinste Unterschiede in der Stärke des Erdmagnetfelds auf kurzer Distanz. Damit spüren sie auch Änderungen von elektrischen Strömen im Magnetfeld auf, die durch Sonnenwinde hervorgerufen werden: die sogenannten feldparallelen Ströme. Diese Ströme fließen entlang der Linien des Erdmagnetfelds, wobei elektrische Energie in Richtung Erdoberfläche geleitet wird. Das GFZ hat für SWARM die Software zur Messung der feldparallelen Ströme entwickelt.



Der Strom fließt, weil ein Teil der Bewegungsenergie aus dem solaren Teilchenstrom an der Grenze zwischen Erdmagnetfeld und Weltraum in elektrische Energie umgewandelt wird. Dieser Strom wandelt sich dann wiederum in Wärme um. Je stärker der Sonnenwind, desto mehr Strom fließt: geladene Teilchen aus der obersten Erdatmosphäre werden in Richtung Erdoberfläche geschossen. Polarlichter sind die sichtbare Spur dieser Energieumwandlung. Die Wissenschaftler haben nun ausgewertet, wieviel elektrische Energie durch die Sonnenwinde entsteht. Mit bisher unerreichter Genauigkeit haben sie mittels der SWARM-Daten auch kleinste feldparallele Ströme nachgewiesen. Dabei konnten sie zeigen, dass ein signifikanter Anteil der Bewegungsenergie der eintreffenden Sonnenwinde von etwa 30 % in elektrische Energie und damit in Wärme umgewandelt wird. Sie belegen so, dass Sonnenwinde die Hochatmosphäre weit mehr aufheizen als bisher angenommen und eine wichtige Rolle für den Energiehaushalt der oberen Schichten spielen. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:**  
 Lühr, H., Huang, T., Wing, S., Kervalishvili, G., Rauberg, J., Korth, H. (2016): Filamentary field-aligned currents at polar cap region during northward interplanetary magnetic field derived with the Swarm constellation. - *Annales Geophysicae*, 34, 901-915, 10.5194/angeo-34-901-2016.

### Wärme im Untergrund als Energielieferant der Zukunft?

Geothermisch ist der Oberrheingraben von besonderer Bedeutung und damit Forschungsthema von zwei Projekten am GFZ in der Sektion Sedimentbeckenmodellierung. Der Oberrheingraben ist Teil des Europäischen Grabensystems. Die tektonisch aktive Zone zieht sich als langgestreckte Dehnungszone von Norden nach Süden durch West- und Mitteleuropa. Entlang dieser Riftzone wird die kontinentale Erdkruste durch plattentektonische Kräfte gedehnt (weniger als 1 mm pro Jahr) und der dadurch entstehende Ablagerungsraum füllt sich mit Sedimenten.

In der Erdkruste stecken natürlich vorkommende radioaktive Elemente wie zum Beispiel Kalium oder Uran. Durch den Zerfall dieser Elemente entsteht radiogene Wärme im tiefen Untergrund. Hinzu kommt die Wärme aus dem tieferen Erdinneren. Die mächtigen Sedimentschichten des Oberrheingrabens halten diese Wärme aus den tieferen Erdschichten wie eine Bettdecke im Graben gespeichert. Sie sind verantwortlich für das geothermische Potenzial des tiefen Untergrunds in dieser Region. Die Wärme kann durch Anlagen mit geothermischen Bohrungen, die bis in Tiefen unterhalb von 4000 m reichen können, zur Energiegewinnung genutzt werden. Informationen zur Temperaturverteilung und zur Wärmeleitfähigkeit des Gesteins im Untergrund sind dabei ein Schlüssel für die Nutzung dieser Wärme.

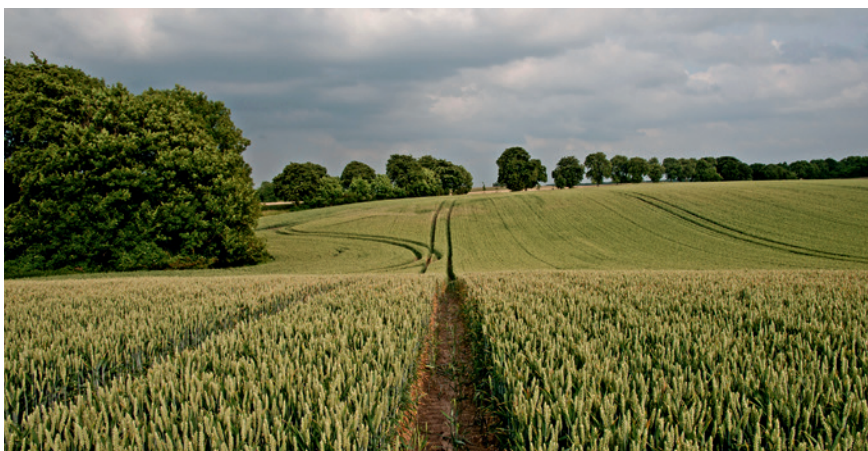
Jessica Freymark untersucht als Doktorandin innerhalb des EU-finanzierten Projekts (FP7) „IMAGE-Integrated Methods for Advanced Geothermal Exploration“ die Eigenschaften des Oberrheingrabens und dessen Potenzial zur geothermischen Energiegewinnung gemeinsam mit Kolleginnen und Kollegen am GFZ, der RWTH Aachen, der TU Darmstadt und dem hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. Nun wurden die Ergebnisse der Studie zum Oberrheingraben im Fachjournal *Tectonophysics* veröffentlicht. Um die Temperaturverteilung im Oberrheingrabens zu berechnen und zu verstehen, hat das Team, in Zusammenarbeit mit der TU Darmstadt und den geologischen Landesämtern von Hessen und Baden-Württemberg, ein 3D-Modell der Temperaturen und Strukturen der wichtigsten geologischen Einheiten des Oberrheingrabens und der darunter liegenden Erdkruste entwickelt. Mit ihrem Ansatz integrieren sie zum ersten Mal vielfältige Informationen zu geologischen Strukturen und physikalischen Gesteinseigenschaften in einem großräumigen Modell der Region. Das neue Modell gibt Aufschluss über Temperaturen und die im Untergrund ablaufenden Wärmetransportprozesse in dem gesamten Gebiet. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler konnten so drei vielversprechende Gebiete mit einem erhöhten geothermischen Gradienten ausmachen: den Oberrheingraben und die angrenzenden Regionen von

Baden-Württemberg und Nordostfrankreich. Die Untersuchungen des Teams liefern damit eine Grundlage für die zukünftige geothermische Energiegewinnung in der gesamten Region.

Ein weiteres und in derselben GFZ-Arbeitsgruppe angesiedeltes Teilprojekt „Hessen 3D 2.0“ (3D-Modell der geothermischen Tiefenpotenziale von Hessen: Petrothermale Potenziale und Mitteltiefe Potenziale zur Wärmenutzung und Wärmespeicherung) wird im Rahmen der Forschungsförderung im 6. Energieforschungsprogramm vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für vier Jahre gefördert. Projektstart war Januar 2017. Dieses Vorhaben befasst sich mit dem nördlichen Oberrheingraben im Bundesland Hessen sowie den geothermischen Potenzialen von Hessen insgesamt. Das seit Januar 2016 laufende übergeordnete Verbundprojekt wird von der TU Darmstadt koordiniert. Für das GFZ sind die Wissenschaftlerinnen Dr. Judith Sippel als Koordinatorin des Teilprojekts und die Doktorandin Nora Koltzer beteiligt. Auch in Hessen führen ausgeprägte geologische und somit auch thermische Variabilität im Untergrund zu Unsicherheiten in der Planung geothermischer Projekte. Um diese, ebenso wie das Fündigkeitsrisiko, zu verringern, wird Nora Koltzer im Rahmen ihrer Dissertation ein verbessertes 3D-Struktur- und Temperaturmodell für Hessen sowie ein höher aufgelöstes, lokales 3D-Modell einer Schlüsselregion in Südhessen erstellen. Auf Grundlage des lokalen hochaufgelösten Modells von Südhessen sollen abschließend „Best-Practice“-Vorgehensweisen zur direkten Visualisierung und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Rahmen von 3D-Stadtmodellen am Beispiel von Frankfurt a. M. entwickelt werden. ■

**Weitere Untersuchungsergebnisse in:** Freymark, J., Sippel, J., Scheck-Wenderoth, M., Bär, K., Stiller, M., Fritsche, J.-H., Kracht, M. (2017). The deep thermal field of the Upper Rhine Graben. – *Tectonophysics*, 694, 114-129, 10.1016/j.tecto.2016.11.013.

## AgriFusion: Landwirtschaftliche Erträge besser abschätzen



*Ein Weizenfeld in Norddeutschland dient im Projekt AgriFusion als Referenzregion. (Foto: C. Georgi, GFZ)*

Derzeit rollen wieder die Sämaschinen über die Felder und bringen Saatgut in die Erde. Aber wie viel werden die landwirtschaftlichen Betriebe in einigen Monaten ernten? Wie viel zusätzliche Arbeiten, beispielsweise Düngen, sind auf einer individuellen Fläche nötig, um den Ertrag wirksam zu steigern – oder bringt das am Ende kaum etwas? Antworten auf diese Fragen soll AgriFusion „Erzeugung von Ertragspotenzialkarten durch Fusion von Ertragskartierungen, Fernerkundungsdaten, digitaler Reliefauswertung und Bewirtschaftungsdaten“ liefern, ein vom Bundesministerium für Landwirtschaft und Ernährung (BMEL) gefördertes Verbundprojekt, das im Februar 2017 angelaufen ist.

AgriFusion wird verschiedene Datensätze, die Aussagen zum lokalen Ertragspotenzial ermöglichen, zusammenführen: von bodenkundlichen und klimatischen Kenngrößen über dokumentierte Ertragszahlen aus der Vergangenheit bis hin zu Informationen, die per Satellitenfernerkundung bereitgestellt werden. Die einzelnen Daten sind in der Regel verfügbar, aber sie wurden noch nicht in der erforderlichen Breite zusammengebracht, um zuverlässige Ertragspotenziale zu liefern. Das soll nun geändert werden. Fernerkundungsdaten werden seit vielen Jahren für landwirtschaftliche Fragestellungen genutzt. Sie liefern wertvolle Hinweise zu Vegetations- und Bodeneigenschaften, etwa dem Gehalt an organischen Bestand-

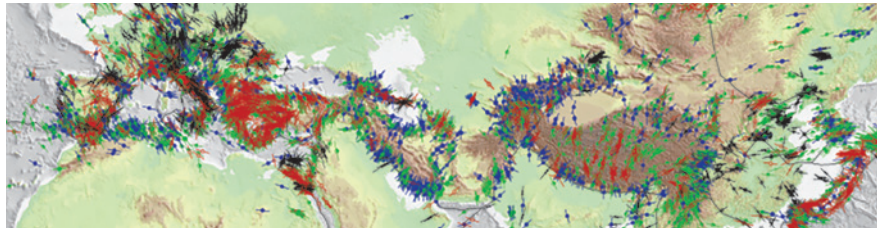
teilen. Derartige Informationen, die vor allem vom europäischen Erdbeobachtungssatelliten Sentinel-2 bereitgestellt werden, führen die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler mit weiteren standortbezogenen Messgrößen, Bodenbeprobungen, Ertragskartierungen und digitalen Reliefanalysen zusammen. Erst diese Verknüpfung bringt einen wirklichen Mehrwert für die Landwirtschaft.

Die Ergebnisse können von den landwirtschaftlichen Betrieben direkt genutzt und in betriebliche Datenstrukturen integriert werden. Der verwendete Fusionsalgorithmus (Transferable Belief Model TBM) liefert für jedes Pixel, dessen Größe zwischen 10 und 30 m liegt, eine konkrete Ertragsersparnis. Für einen Realitätstest haben die an AgriFusion beteiligten Forscherinnen und Forscher Referenzregionen ausgewählt. In Brandenburg sind es Flächen eines Landwirts nahe Beelitz. Des Weiteren werden Daten in der Region Demmin erhoben. Diese ist bereits Teil des Observatoriums TERENO-Nordost: Mithilfe eines engmaschigen Messnetzes untersuchen dort mehrere Forschungseinrichtungen unter der Leitung des GFZ den Einfluss des Klima- und Landnutzungswandels auf terrestrische Ökosysteme. Weitere AgriFusion-Validierungsflächen befinden sich in Bayern.

Beteiligt sind neben dem GFZ und der Hochschule für angewandte Wissenschaften

Weihenstephan-Triesdorf die Wirtschaftspartner Fritzmeier Umwelttechnik GmbH & Co. KG und die GeoInformationsDienst GmbH. Das Projekt läuft über drei Jahre. Dr. Daniel Spengler, Sektion Fernerkundung, koordiniert die Beiträge des GFZ. ■

### 30 Jahre World Stress Map



Das internationale World Stress Map-Projekt (WSM) beschreibt den Spannungszustand der Erdkruste, bildet ihn in globalen Karten ab und untersucht die Ursachen der Spannungen. Zum 30. Jubiläum veröffentlichte das am GFZ koordinierte Projekt eine neue globale Datenbank. Die Datenbank bildet den gegenwärtigen Spannungszustand der Erdkruste ab. Im Vergleich zur vorherigen Version ist die Anzahl der verfügbaren Datensätze in der neuen Datenbank verdoppelt; die nationalen Datensammlungen acht weiterer Länder sind integriert: Australien, China, Groß-

britannien, Kanada, Neuseeland, Island, Italien, Schweiz. Durch eine deutliche Erhöhung der Datendichte können nun für viele Gebiete selbst regionale und lokale Anomalien des Spannungsmusters dargestellt werden. Dies ermöglicht es, Spannungsquellen besser als bisher zu verstehen und so z. B. Fragen nach der Stabilität des Untergrunds zu beantworten. Das hilft auch bei einer sicheren Nutzung des Untergrunds, etwa im Bereich der Geothermie. ■

Weitere Projektinformationen im Internet: <http://www.world-stress-map.org>

### 77. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft in Potsdam



Erdbeben, Erdbeobachtung und neue Messmethoden: Die Universität Potsdam und das GFZ richteten gemeinsam vom 27. bis 30. März 2017 in Potsdam, erstmals wieder seit 20 Jahren, eine Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft (DGG) aus. Es kamen rund 630 Teilnehmerinnen und Teilnehmer aus dem In- und Ausland. In den Schwerpunktthemen spiegelte sich auch das wissenschaftliche Profil der beiden gastgebenden Einrichtungen wider: neben oberflächennaher Geophysik standen aktuelle instrumentelle und methodische Entwicklungen zur globalen Erdbeobachtung und Naturgefahren, wie sie insbesondere durch Erdbeben, Vulkane und Erdrutsche ausgelöst werden, im Fokus. Insgesamt wurden je 200 Vorträge und Poster präsentiert.

Die Deutsche Geophysikalische Gesellschaft wurde 1922 von einer Gruppe von Wissenschaftlern um den Seismologen Emil Wiechert in Leipzig gegründet. Sie hat heute rund 1200 Mitglieder in über 30 Ländern. Präsident der DGG bis zum 29. März 2017 war der Potsdamer Geophysiker Prof. Michael Weber (GFZ und Universität Potsdam), sein Nachfolger ist Dr. Christian Bucker von der DEA Erdoel AG aus Hamburg. Seit 1998 unterhält die DGG ihre Geschäftsstelle am GFZ. ■

### 25 Jahre GFZ



Prof. Johanna Wanka, Bundesministerin für Bildung und Forschung (links) und Prof. Heinz Riesenhuber, Alterspräsident des Deutschen Bundestags (rechts; Fotos: D. Ausserhofer)

25 Jahre GFZ und fast 140 Jahre Geoforschung auf dem Telegrafenberg – über 400 Gäste nahmen am 18. Januar 2017 am Neujahrsempfang des GFZ teil, um den in diesem Jahr ganz besonderen Geburtstag zu feiern. Von Aufbruchsstimmung, großen Visionen aber auch großer Verantwortung sprachen die geladenen Festrednerinnen und -redner: Prof. Johanna Wanka, Bundesministerin für Bildung und Forschung, Dr. Martina Münch, Ministerin für Wissenschaft, Forschung und Kultur in Brandenburg, Jann Jakobs, Oberbürgermeister von Potsdam, Prof. Rolf Em-

mermann, GFZ-Gründungsdirektor, Prof. Heinz Riesenhuber, Alterspräsident des Deutschen Bundestags sowie der Helmholtz-Präsident, Prof. Otmar D. Wiestler. Sie hoben die Internationalität und Vernetzung des GFZ hervor, gerade auch in der Metropolregion Berlin-Brandenburg, wo vor allem das am GFZ koordinierte Netzwerk Geo.X eine bedeutende Rolle spielt. Aber auch die Bedeutung und die Herausforderung der Kommunikation von zusammengetragenem Wissen und Erkenntnissen zur Lösung der Aufgaben der Zukunft stellten sie heraus. ■

# Ausgezeichnet

## Marco Bohnhoff leitet GFZ-Sektion



Zum 1. Januar 2017 übernahm **Prof. Marco Bohnhoff** die Leitung der GFZ-Sektion Geomechanik und Rheologie. Er folgt damit auf Prof. Georg Dresen, der die Sektionsleitung seit 1992 innehatte. Bohnhoff ist seit 2010 Professor für Experimentelle- und Bohrlochseismologie in gemeinsamer Berufung mit der FU Berlin und GFZ-Arbeitsgruppenleiter zum selben Thema.

In seiner Forschungsarbeit beschäftigt Marco Bohnhoff sich vor allem mit der skalenübergreifenden Analyse von Bruchprozessen. Schwerpunkte liegen dabei auf der induzierten Seismizität – dem Auftreten von Erdbeben durch menschliche Eingriffe in den Untergrund – und auf der Entstehung von Erdbeben entlang von tektonischen Plattengrenzen, wie der Nordanatolischen Verwerfung. Zentrales Forschungsthema der Sektion Geomechanik und Rheologie ist die Entschlüsselung von spröden und duktilen Deformationsprozessen von der Erdoberfläche bis in den oberen Erdmantel und vom Labor- bis zum Plattenrandmaßstab. Nach einer Ausbildung zum Energie-Elektroniker und einem Studium der Geophysik, promovierte Bohnhoff im Jahr 2000 an der Universität Hamburg, bevor er sich 2006 an der Ruhr-Universität Bochum habilitierte. Im Jahr 2003 kam er als wissenschaftlicher Angestellter ans GFZ. Von 2007 bis 2009 war er im Rahmen eines Heisenberg-Stipendiums als Visiting Scholar am Institut für Geophysik der Universität Stanford, Kalifornien. Marco Bohnhoff ist zertifizierter Manager, war von 2010 bis 2016 Leiter einer Helmholtz-Hochschulnachwuchsgruppe am GFZ und von 2013 bis 2015 Sprecher der GFZ-Zukunftskommission.

## Harald Schuh erhält außerordentliche Professur an der Universität Teheran

Schon seit vielen Jahren gibt es erfolgreiche Kooperationen zwischen dem GFZ und Partnern aus Iran. Zahlreiche Doktorandinnen, Doktoranden und Postdocs aus Iran haben bereits am GFZ geforscht. Während des Besuchs einer GFZ-Delegation an der Universität von Teheran wurde im Juni 2015 ein Memorandum of Understanding zwischen dem GFZ und der Universität unterzeichnet, in dem eine weitere Intensivierung der Zusammenarbeit vereinbart wurde. Die Universität Teheran hat nun **Prof. Harald Schuh** die Würde eines außerordentlichen Professors verliehen.



Harald Schuh ist Direktor des Departments Geodäsie und Leiter der Sektion Geodätische Weltraumverfahren am GFZ. Er ist gemeinsam mit dem GFZ als Professor für

Satellitengeodäsie an der TU Berlin berufen. Seit 2015 ist er zudem Präsident der International Association of Geodesy (IAG) und Mitglied des Exekutivkomitees der International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG).

Die außerordentliche Professur ist im Bereich Ingenieurwesen angesiedelt, zu dem an der Universität Teheran auch die Geodäsie gehört. ■

## Sonja Martens wird Präsidentin der EGU-ERE-Division



**Dr.-Ing. Sonja Martens**, Referentin des GFZ-Departments Geochemie, ist zur nächsten Präsidentin der Division Energy, Resources and the Environment (ERE) der European Geosciences Union (EGU) gewählt worden. Sie übernimmt das Amt bei der Generalversammlung der EGU in Wien am 24. April 2017 von Prof. Chris Juhlin von der Universität Uppsala, Schweden, der die Division seit 2013 leitet.

Für Sonja Martens beginnt damit eine zweijährige Amtszeit als ERE-Präsidentin. Bislang war sie in der EGU bereits als Convener der Session „Field methods and analysis of field data for CO<sub>2</sub> geological storage“ engagiert. Martens war von 2009 bis 2014 leitende Wissenschaftlerin am GFZ-Zentrum für geologische Speicherung und Projektleiterin am Pilotstandort Ketzin, bevor sie 2015 Referentin des Departments Geochemie wurde. Sie ist Diplomingenieurin und hat 2006 an der TU Hamburg-Harburg am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung promoviert.

Die EGU wurde 2002 durch den Zusammenschluss der European Geophysical Society und der European Union of Geosciences gebildet und ist Europas größte geowissenschaftliche Vereinigung. ■

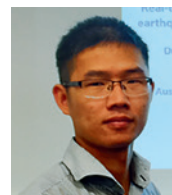
## EGU-Preise für GFZ-Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler

Im April 2017 werden im Rahmen der Generalversammlung der European Geosciences Union (EGU) in Wien wieder zahlreiche Preise vergeben, darunter an fünf Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des GFZ.



**Prof. Bruno Merz**, Leiter der Sektion Hydrologie, erhält die Plinius-Medaille der Natural Hazards Division der EGU. Er erforscht die Prozesse entlang der Risikokette für Hochwasser, von auslösenden extremen Wetersituationen über die Hydrologie in Einzugsgebieten und Überflutungsflächen bis hin zu Schaden beeinflussenden Faktoren.

Weiterhin ehrt die EGU **Dr. Xingxing Li**, Sektion Geodätische Weltraumverfahren, sowie **Jun. Prof. Dirk Scherler**, Sektion Geo-



chemie der Erdoberfläche, als Outstanding Young Scientists. Xingxing Li arbeitet an Methoden, um die Satellitennavigation besser für Frühwarnsysteme nutzen zu können. Dazu zieht er neben dem GPS-System auch GLONASS, Galileo und BeiDou heran, um die Genauigkeit zu erhöhen. Dirk Scherler kombiniert Computermodelle und die geochemische Methode der kosmogenen Nuklide, um zu erforschen, wie Gebirgslandschaften durch Klima und tektonische Kräfte geformt werden.



Der Doktorand **Florian Ott**, Sektion Klimadynamik und Landschaftsentwicklung, und die Doktorandin **Stefanie Tofelde**, Sektion Geomorphologie, werden mit den 2016 Outstanding Student Poster and PICO Awards geehrt. Ott erforscht anhand von Warvenschichtungen Klimavariationen seit dem Ende der letzten Eiszeit. Tofelde analysiert Zusammenhänge zwischen Klimaschwankungen und Erosionsraten. ■

### 3D-Modelle für klimafreundliche Städte und Klimaschutz aus dem All



Dr. Martin Wattenbach (links) und Dr. Daniel Spengler (Foto: E. Gantz, GFZ)

Das GFZ ist mit gleich zwei Projekten Preisträger im bundesweiten Innovationswettbewerb „Ausgezeichnete Orte im Land der Ideen“ 2016. Zum Thema „NachbarschaftInnovation – Gemeinschaft als Erfolgsmodell“ liefert das Projekt „Treibhausdaten für den

urbanen Raum: LowCarbonCityLab (LoCal)“ in der Kategorie Wissenschaft eine Antwort auf die Frage, wie Treibhausgasemissionen von Städten räumlich erfasst und Einsparpotentiale überprüft werden können. Das Projekt „CoolFarmTool Space – Satellitentechnik für nachhaltige Landwirtschaft“ befasst sich mit der Frage, wie moderne Landwirtschaft umweltfreundlicher gestaltet werden kann. Es wurde in der Kategorie Umwelt ausgezeichnet.

Wie sieht die Klimabilanz deutscher Großstädte im Vergleich zu anderen internationalen Metropolen aus? Welche Parks und Grünflächen verringern den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck? Eine 3D-Karte soll künftig zeigen, wo hohe CO<sub>2</sub>-Emissionen in Städten entstehen und an welchen Stellen sich Einsparmaßnahmen lohnen. Dafür integriert das GFZ gemeinsam mit internationalen Partnern aus Wissenschaft, Industrie und Städten statistische Daten in dreidimensionale Modelle. Basis sind beispielsweise der Energieverbrauch sowie der CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktor, der ein Indikator für die Klimaverträglichkeit der Strom- und Wärmeerzeugung ist. Projektkoordinator und Preisträger ist **Dr. Martin Wattenbach** aus der GFZ-Sektion Hydrologie.

Knapp ein Viertel der weltweiten Treibhausgasemissionen geht auf das Konto der Landwirtschaft. Mit dem Online-System CoolFarmTool können Beschäftigte in der Landwirtschaft kontrollieren, wie viele klimaschädliche Gase ihre Betriebe produzieren. Gemeinsam mit nationalen und internationalen Partnern aus Wirtschaft, Wissenschaft und dem Agrarsektor optimiert das GFZ diese Anwendung. Die Emissionen werden künftig auch mithilfe von Satellitendaten ermittelt und mit modernen Farm-Managementsystemen vernetzt. Projektkoordinator und Preisträger ist **Dr. Daniel Spengler** aus der GFZ-Sektion Fernerkundung. ■

#### Weitere Informationen im Internet:

<https://www.land-der-ideen.de/initiative>  
<http://www.climate-kic.org/projects/cool-farm-tool-space/>  
<http://local.climate-kic.org/>

### Preis für internationales Forschungsmarketing



Preisträgerinnen und Preisträger: Dr. Ludwig Stroink (Mitte hinten) und Christine Bismuth (vorne links) für das Internationale Büro am GFZ, Prof. Reinhard Hüttel (rechts), wissenschaftlicher Vorstand des GFZ, sowie Dr. Hildegard Gödde (hinten links) für Geo.X (Foto: J. Zens, GFZ)

Das GFZ ist einer der Preisträger des bundesweiten Ideenwettbewerbs „Internationales Forschungsmarketing“. Das vom **Internationalen Büro** des GFZ eingereichte Konzept „The international Geo-Campus Potsdam/Berlin – Enhancing the international visibility of GFZ and the Geo.X Network to capitalize a worldwide unique constellation of research and training opportunities“ wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG mit 100 000 Euro prämiert. Das Preisgeld soll künftig Maßnahmen zur besseren internationalen Sichtbarkeit des GFZ und des Geo.X-Netzwerks fördern. Zielregionen der Förderung sind insbesondere Russland sowie der Nahe und Mittlere Osten. Dort sollen unter anderem Sommerschulen und Workshops insbesondere für wissenschaftliche Nachwuchskräfte veranstaltet werden. Ein weiterer Baustein des Konzepts ist die Vernetzung im Rahmen von „Geoscience Days“ in den deutschen Botschaften der Zielregionen. Darüber hinaus wird ein spezieller Fonds eingerichtet, um unbürokratisch und spontan Kurzaufenthalte junger ausländischer Nachwuchswissenschaftlerinnen und Nachwuchswissenschaftler zu finanzieren. Der Wettbewerb um die besten Ideen zum internationalen Forschungsmarketing fand bereits zum zweiten Mal statt. Weitere Preisträger sind die HU Berlin und die Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Ein Start-Up-Sonderpreis ging an die TU Kaiserslautern. Die Preisverleihung fand am 16. Februar 2017 in Potsdam statt. ■

## „Hohe Professionalität“ – idw-Preis für GFZ-Pressemitteilung



Josef Zens (2.v.r.) nimmt den idw-Preis in Würzburg entgegen. (Foto: idw)

Der Informationsdienst Wissenschaft (idw) e. V. hat am 23. März 2017 die Pressestellen der Helmholtz-Zentren München und Potsdam sowie des Hamburger Max-Planck-Instituts für Meteorologie mit dem idw-Preis für Wissenschaftskommunikation 2016 ausgezeichnet. Nach Urteil der Jury veröffentlichten sie die drei besten Wissenschaftspressemitteilungen des zurückliegenden Jahres. 97 Pressestellen aus Deutschland, der Schweiz, Österreich und Italien hatten sich beworben. Der idw-Preis würdigt Pressemitteilungen von hoher handwerklicher Professionalität (Qualität), überragendem Nachrichtenwert und wissenschaftlicher Bedeutung (Relevanz und Originalität). Den bei dieser Preisvergabe mit dem zweiten Platz ausgezeichneten Text des GFZ, „Graffiti für die Wissenschaft“, vom 16. Dezember 2016 bewertete die Jury in der Kategorie „handwerkliche Qualität“ mit Abstand am besten.

Die Preisverleihung fand im Rahmen der Jahrestagung des idw in Würzburg statt. Dabei wurde auch der siebenköpfige Vorstand des Vereins gewählt. Unter den drei neuen Mitgliedern ist **Josef Zens**, Leiter der Öffentlichkeitsarbeit am GFZ.

Journalistenpreise gibt es mehr als 500 allein in Deutschland. Ein wichtiges Rohmaterial für viele journalistische Arbeiten wird jedoch kaum je ausgezeichnet: gute Pressemitteilungen. Darum verleiht der idw seit 2009 den Preis für Wissenschaftskommunikation für die drei besten Pressemitteilungen, die im Vorjahr über idw-online.de veröffentlicht wurden. ■

## Drei Humboldt-Stipendiaten am GFZ

**PD Dr. Monika Kusiak** von der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau, **Prof. Kristine Larson** vom Colorado Center for Astroynamics Research an der University of Colorado Boulder, USA, und **Prof. Yehuda Ben-Zion** von der University of Southern California, USA, besuchen dieses Jahr als Gäste das GFZ. Die Forschungsaufenthalte werden von der Alexander von Humboldt-Stiftung finanziert.

Dr. Kusiak ist seit dem 1. März 2017 für 11 Monate in der Sektion Chemie und Physik der Geomaterialien im Team von Dr. Richard Wirth zu Gast. Sie werden in der Zeit gemeinsam an einer verbesserten Altersbestimmung von Gesteinen über das Mineral Zirkon forschen.

Prof. Larson wird ab Ende März 2017 für sechs Monate in der Sektion Geodätische Weltraumverfahren gemeinsam mit Prof. Jens Wickert und dessen Arbeitsgruppe an der Fernerkundung von Erdoberflächeneigenschaften mit reflektierten Signalen globaler Navigationssysteme forschen.

Prof. Ben-Zion war bereits 2011 als Forschungspreisträger der Humboldt-Stiftung am GFZ. Im Zuge des erneuten Gastaufenthalts im Jahr 2017 wird die aktuelle Kooperation in der Erforschung von Bruchprozessen und Erdbeben in der Sektion Geomechanik und Rheologie fortgesetzt. Dies beinhaltet unter anderem Untersuchungen zur Erdbebenaktivität an Plattenrändern, zur Spannungsfeldanalyse und Laborexperimente. ■



**Alexander von Humboldt**  
Stiftung/Foundation

**System Erde. GFZ-Journal (2017) Jahrgang 7, Heft 1**  
systemerde.gfz-potsdam.de

**Isotope: Uhren und Fingerabdrücke für das System Erde**

*Friedhelm von Blanckenburg 6-11*

**Vom Monitoring zum Klimaarchiv**

**Sauerstoffisotope in der Paläoklimatologie**

*Birgit Plessen, Gerhard Helle 12-19*

**Wie schnell ändert sich eine Landschaft?**

**Kosmogene Nuklide als Zeugen für Erosion und Oberflächenalter**

*Hella Wittmann, Samuel Niedermann, Dirk Scherler 20-25*

**Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem  
und der Reaktor der Erdoberfläche**

*Jan A. Schuessler, Friedhelm von Blanckenburg 26-31*

**Stabile Kohlenstoffisotope – Ein Schlüssel zu biologischen  
Prozessen und Quellen organischer Biomasse in  
Sedimentsystemen**

*Kai Mangelsdorf 32-37*

**Mikrobieller Aktivität in Erdöllagerstätten mit stabilen  
Isotopen auf der Spur**

**Anwendung substanzspezifischer Isotopenverhältnisse  
für Kohlenstoff ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in Erdölen**

*Andrea Vieth-Hillebrand 38-43*

**Wann kam das Leben an Land?**

**Mit einem Hightech-Laborgerät auf Isotopen-Spurensuche in Afrika**

*Michael Wiedenbeck, Sami Nabhan 44-49*

**Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen**

**Geoarchive für die Migration von Fluiden und Gasen in der Erdkruste**

*Volker Lüders, Birgit Plessen 50-55*

**Altersbestimmung geologischer Prozesse  
mit dem Rb-Sr-Zerfallssystem**

*Johannes Glodny 56-61*

**Stofftransport in Subduktionszonen**

**Die leichten Elemente Lithium und Bor**

*Rolf L. Romer 62-65*

**Edelgase – Fenster zum Erdinnern**

*Nicole A. Stroncik, Samuel Niedermann 66-71*

