

**Veränderungen des Rb-Sr- und U-Pb-Systems**

**im Granit von Soultz-sous-Forêts**

**unter dem Einfluss hydrothermaler Fluide**

**INAUGURAL – DISSERTATION**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät**

der

**Ruprecht – Karls – Universität**

**Heidelberg**

vorgelegt von

Diplom-Geologe Sven Traxel

aus Angelbachtal

2007



**INAUGURAL – DISSERTATION**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät**

der

**Ruprecht – Karls – Universität**

**Heidelberg**

vorgelegt von

Diplom-Geologe Sven Traxel

aus Angelbachtal

2007

Tag der mündlichen Prüfung:

11.12.2007

16<sup>00</sup> Uhr



**Veränderungen des Rb-Sr- und U-Pb-Systems  
im Granit von Soultz-sous-Forêts  
unter dem Einfluss hydrothermalen Fluides**

Gutachter:  
Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter  
Prof. Dr. Augusto Mangini



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mit der Rb-Sr- und U-Pb-Methode an Bohrkernproben des Granits von Soultz-sous-Forêts/Frankreich durchgeführt. Die Proben stammen aus 1500 – 2200 m Tiefe und waren dort multiepisodischen Hydrothermalereignissen bei erhöhten Temperaturbedingungen (100 – 150°C) ausgesetzt. Das untersuchte Hartgestein eignet sich als natürliches Archiv der komplexen Geschichte der Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen, die sich im Untergrund des heutigen Rheingrabens in den letzten 330 Ma abgepielt haben. Es wurden Gesamtgesteinsproben und Hauptminerale wie Plagioklas, Kalifeldspat, Biotit, daneben aber auch Apatit sowie das sekundäre Alterationsprodukt Chlorit untersucht.

Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe der Gesteins- und Mineral-Analysen im Detail zu rekonstruieren, in welchen Mengen und wann es zur Mobilisierung von Uran und Blei sowie Rubidium und Strontium unter dem Einfluss von Hydrothermalaktivitäten der letzten 330 Ma gekommen ist. Die Studie des isotopengeochemischen Verhaltens der untersuchten Elemente im Granit kann helfen zu bewerten, unter welchen Bedingungen die Granitmatrix über lange Zeiträume ein guter Speicher für die Stoffgruppen der Alkali- und Erdalkalielemente sowie Aktiniden und Schwermetalle gewesen ist.

Durch den Einsatz des Rb-Sr-Systems konnte gezeigt werden, dass alle aus der regionalgeologischen Entwicklung bekannten Hydrothermalepisoden auch den Granit von Soultz-sous-Forêts erfasst haben. Nach einer postmagmatischen pervasiven Alteration noch im Karbon traten Höhepunkte hydrothormaler Fluid-Granit-Wechselwirkung im Perm, während des Jura und insbesondere im Tertiär auf. Die Auswirkungen dieser Hydrothermalereignisse konnten nachgewiesen werden, obwohl die untersuchten Granitproben bis zur Kernung Temperaturen von  $> 100$  °C ausgesetzt waren. Das Rb-Sr-System der alterierten Gesamt-Gesteine sowie das Mineral Chlorit eignen sich zur zeitlichen Einordnung der Hydrothermalepisoden. Durch die Alteration des Gesteins wurde Rubidium mobilisiert und innerhalb des Granitkörpers umverteilt. Dabei entstanden sowohl sehr Rb-reiche als auch Rb-arme sekundäre Mineralparagenesen. Bei den Hydrothermalprozessen erfuhr der Granit generell Strontium-Verluste.

Die Ergebnisse der Rb-Sr-Analysen an den Granit- und Mineral-Proben wurden als Referenz für die Interpretation der parallel an den gleichen Proben durchgeführten U-Pb-Analysen eingesetzt. Diese Methodenkombination ist für Hydrothermalfluid-Granit-Wechselwirkungen bisher noch nicht erprobt worden. Die Resultate zeigen, dass die Pb-Isotopen-Verteilungen in den Mineralen Biotit und Plagioklas schon durch schwache Fluid-Einwirkungen entlang von Mikrorissen im Gestein stark verändert werden. Für die Anorthit-reichen Plagioklase wurde ein Bleiaustausch mit leicht mobilisierbaren Bleikomponenten nachgewiesen, die innerhalb des Granitkörpers verfügbar sind. Diese Bleikomponenten sind nicht innerhalb von Kristallstrukturen, sondern lediglich adsorptiv an die Mineraloberflächen gebunden oder interstitiell fixiert. Sie umfassen ca. 25 % des gesamten im Gestein enthaltenen Bleis. Plagioklase haben schon bei Temperaturen unterhalb von 180°C Blei mit diesem Reservoir ausgetauscht. Die Bleimigration verlief dabei aber nur kleinräumig im Bereich von Korngrößen-Dimensionen.

Im m-Bereich kann somit ein Granitbereich als geschlossenes U-Pb-System angesehen werden, wenn er noch keine sichtbaren Alterationsmerkmale entwickelt hat. In Gesteinsbereichen mit intensiver Gang-orientierter Alteration im Einflussbereich von Kluftsystemen trat dagegen generell ein deutlicher Blei-Verlust auf. Die Bleiisotopenverteilungen in den Gesteinen und Mineralen belegen, dass die Kluftzonen als Wegsamkeiten der zirkulierenden Hydrothermal-lösungen schon während der Konsolidierung bzw. Abkühlung des Plutons im Karbon angelegt und während späterer Überprägungsphasen reaktiviert wurden.

Grossräumig wirksame Mobilisierung und Umverteilung von Uran setzt generell auch dann schon ein, wenn die Granitbereiche noch keine sichtbaren Alterationsmerkmale besitzen. Dabei kann sowohl hoher U-Verlust (bis zu 36 % des gesamten Gesteins-Urans) als auch signifikante Uran-Zufuhr (bis zu 25 %) auftreten. Werden Alterationsmerkmale sichtbar, so verstärkt sich die Uran-Umverteilung weiter, so dass in den Alterationszonen z.T. sehr Uran-Reiche bzw. Uran-Arme Gesteine entstehen können. Aus den Analysen geht hervor, dass über 50 % des im Gestein enthaltenen Urans nicht an Mineralgitter gebunden ist. Insgesamt scheint der untersuchte Granit keinerlei Barriere für Uran darzustellen. Schon relativ niedrig temperierte Fluide konnten weitreichende Uran-Umverteilungsprozesse auslösen. Auf der anderen Seite kann die alterationsbedingte Chloritisierung von Biotit eine wichtige Rolle für das freigesetzte Uran spielen. Aus den vorliegenden Analysen folgt, dass das sekundäre Mineral Chlorit deutliche Mengen an Uran und Blei aus der Alterationszone zu immobilisieren und somit den migrierenden Lösungen zu entziehen vermochte.

Die Kombination der Rb-Sr- mit der U-Pb-Methode hat sich als sehr erfolgreich bei dieser Hydrothermalstudie erwiesen. Die Rb-Sr-Ergebnisse ermöglichten einen geochronologischen Diskussionsrahmen, in dem sich die Veränderungen im empfindlicheren U-Pb-System der Gesteine und Minerale unter dem Einfluss der hydrothermalen Ereignisse zeitlich einordnen ließen. Mit diesem Ansatz konnten feinere und detaillierte Modelle groß- und klein-räumiger Elementaustauschprozesse im Gestein erstellt und zeitlich eingeordnet werden, als dies durch Elementkonzentrations-Studien alleine bzw. durch den Einsatz nur eines Isotopensystems möglich gewesen wäre.

Ein zentrales Ergebnis der vorliegenden Studie ist, dass das Uran im Granit unabhängig von den Unterschieden in den hydrothermalen Beanspruchungen über weite Bereiche migrieren und umverteilt werden konnte. Dennoch ist ungeachtet der größtenteils schlechten Fixierung des Aktinids an das Hartgestein die überwiegende Menge des ursprünglichen Uraninventars noch im Granitkörper anzutreffen. Der Alterationsprozess ist dabei zwar als „Motor“ der Uranmobilisierung anzusehen, aber auf der anderen Seite konnte nur ein kleiner Teil des mobilisierten Urans aus dem Granitkörper entweichen. Das liegt z.T. darin begründet, dass die Hydrothermal-Alterationsprozesse mit der Bildung von sekundären Mineralen, insbesondere Chlorit, auch Möglichkeiten der Uran-Fixierung und –Immobilisierung im veränderten Hartgestein geschaffen haben.

Das als mobil geltende Schwermetall Blei wurde trotz der komplexen und multiepisodischen Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen vor allem entlang von Mikrorissen und nur innerhalb eng begrenzter Bereiche im Hartgestein umverteilt. Somit erweist sich der Granit generell als gu-

ter Speicher für die verschiedenen Bleikomponenten. Blei-Verluste im Granit sind damit vor allem bei einer Gang-orientierten Alteration des Gesteins zu erwarten.

### **Abstract**

The Rb-Sr- and U-Pb-Methods were applied in the present study to investigate granite core samples from the drilling site of Soultz-sous-Forêts, France. The samples taken from depths between 1500 and 2200 m, in which they were exposed to multiepisodic hydrothermal events. The investigated hard-rocks turned out to be valuable natural archives of complex fluid-rock-interactions, which appeared in the bedrock of the Rhine-Graben area during the past 330 Ma. Whole rocks and main minerals such as plagioclase, K-feldspar, biotite were analysed. Besides the main minerals, apatites and alteration product such as chlorite have also been studied.

The object of the study is a detailed reconstruction of the times, duration and intensities of uranium-, lead-, rubidium-, and strontium-mobilisation controlled by hydrothermal activities, from Carboniferous times up to the present. The isotope distributions could help to evaluate whether the granite matrix immobilized the four elements for long periods of time.

The Rb-Sr-data demonstrate, that the main hydrothermal events known for the Central European crust all have affected the granite of Soultz-sous-Forêts. After a Carboniferous post-magmatic pervasive alteration, the pluton was affected by hydrothermal events in Permian, Jurassic and particularly in Tertiary times. The influence of these ancient hydrothermal activities is evident from the data, even though the analysed granite samples were continuously exposed in situ to temperatures of at least 100°C. The Rb-Sr-isotopes of the altered rocks and of the secondary mineral chlorite could be successfully applied to establish a chronological classification of the hydrothermal episodes. Rubidium was mobilized and redistributed in the course of the alteration phenomena within the rock. Rb-rich as well as Rb-poor secondary rocks have thereby been formed. During these events a general Sr-loss from the granite matrix occurred.

The Rb-Sr-results for the granite and mineral samples were used as a reference for the interpretation of the U-Pb-analyses carried out for the same sample suite. The potential of joint application of both methods has so far not been investigated for fluid-rock-interactions under hydrothermal conditions. The U-Pb-results indicate that the Pb isotope ratios of biotites and plagioclases were easily changed even by weak fluid activities along micro-cracks. Plagioclase has exchanged lead with lead components from sites in which Pb was only weakly bound to the granite matrix. These lead components are not hosted in the crystal lattices, but only adsorbed to mineral surfaces or interstitially fixed. They include approximately 25 % of the total lead contained in the rock. Plagioclase has clearly exchanged lead with this reservoir of weakly immobilized Pb components at temperatures below 180°C. However, these components were exchanged only on small scales, e.g. within the range of grain size dimensions. The U-Pb-isotope system of a macroscopic (range of meters) granite area can

therefore be regarded as a closed system, if there are no visible indications of rock or mineral alteration. However if the rock alteration occurred in a vein-area, a general and significant Pb-loss occurs in the adjacent granite matrix. The Pb-isotope distributions in the rocks and minerals indicate that all studied vein areas were generated during the cooling and consolidation of the pluton. These tectonically-weakened areas were preferentially reactivated in the course of subsequent hydrothermal activities.

Significant mobilisation and redistribution of uranium was observed from the U-Pb data, even if the rocks were not visibly altered. In apparently unaltered rocks U-loss (up to 36 %) as well as U-gain (up to 25 %) was observed. If visible alteration occurred, redistribution of U was even more intense. Very U-rich as well as very U-poor rocks can be generated by interaction with hydrothermal fluids. Massbalance calculations showed that more than 50 % of the U in the rock is not bound to mineral lattices. It is concluded from the observed U trends that the investigated granite does not present an effective barrier for uranium. Fluids with even moderate temperatures could give rise to strong U redistribution. On the other hand, the chloritisation of biotite could be an important phenomena in the context of uranium immobilization. The secondary mineral chlorite is able to immobilize large amounts of uranium and lead from the migrating hydrothermal fluids.

Joint application of the Rb-Sr- and the U-Pb-method was shown to be a powerful tool for the investigation of fluid-rock interactions and mineral/rock-alteration under hydrothermal conditions. The results of the Rb-Sr-analyses offered a framework for discussion of the influence of hydrothermal fluids on the very sensitive U-Pb-systems of the minerals and rocks. With this strategy more detailed models of element-migration in space and time could be developed than would have been possible from, element distributions or application of one isotope method alone.

One important result is that uranium could migrate and be redistributed on large scales, apparently independent of the intensity of hydrothermal alteration. Nevertheless, most of the original uranium inventory is still found in the granite, despite not being tightly bound to the granite matrix. Therefore, the alterationprocesses could act as a driving force for uranium-mobilisation, but only a small fraction of uranium was thereby removed from the granitic body. One reason for this may be that, during the alteration of the granite, secondary minerals like chlorite are generated which could act as a U-sink through fixation of U in their lattices.

The heavy metal Pb – known to be highly mobile - was mainly redistributed only along microcracks and on small scales in the plutonic body, despite the complex and multi-episodic fluid-rock interactions. It is concluded that the granite matrix acts as a good containment for the different lead-components. Lead-loss from the granite matrix mainly occurred in the vicinity of veins and altered areas adjacent to the cracks.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kapitel 1: Einleitung</b>	<b>1</b>
<hr/>	
1.1 Fragestellungen, Ideen und Ziele dieser Arbeit	1
1.2. Wechselwirkungen zwischen Gesteinen und Fluiden	4
1.3. Grundlagen der Isotopengeologie	5
1.3.1. Grundlagen und Anwendung des Rb-Sr-Systems	7
1.3.1.1. Grundlagen	7
1.3.1.2. Die chemischen Eigenschaften von Rubidium und Strontium	8
1.3.1.3. Anwendung zur Datierung	8
1.3.1.4. Anwendung der Strontium-Isotope als Tracer	9
1.3.2. Grundlagen und Anwendungen des U-Pb-Systems	9
1.3.2.1. Grundlagen	9
1.3.2.2. Die chemischen Eigenschaften von Uran und Blei	11
1.3.2.3. Anwendung zur Datierung	11
1.3.2.4. Anwendung als Tracer	12
1.4. Stand der Forschung	13
1.4.1 Die Anwendung des Rb-Sr-Systems bei Alterationsstudien	13
1.4.2 Die Anwendung des U-Pb-Systems bei Alterationsstudien	15
<b>Kapitel 2: Geologie</b>	<b>19</b>
<hr/>	
2.1. Lokalität	19
2.2. Petrologie des Soultz-sous-Forêts Granits	20
2.3. Alterationsgeschichte des Soultz-Granit und geologische Entwicklung der Oberrheingraben-Region	21
2.4. Probenauswahl und Probenbeschreibung	24
<b>Kapitel 3: Methodik</b>	<b>27</b>
<hr/>	
3.1. Probenaufbereitung	27
3.1.1. Mineralpräparat-Herstellung	27
3.1.2. Biotit-Leaching-Experimente	29
3.1.3. Gesamtgesteins-Leaching-Experimente	29
3.2. ThermIonen-Massen-Spektrometrie (TIMS)	29
3.2.1. Nasschemische Aufbereitung	29
3.2.1.1. Aufschließen der Probe	29
3.2.1.2. Isotopenverdünnung	30
3.2.1.3. Anreicherung und Extraktion von Uran, Blei und Strontium	30

<b>3.2.2. Messtechnik</b>	31
3.2.2.1. Heizfadenpräparation und Heizphase	31
3.2.2.2. Messvorrichtung	32
<b>3.2.3. Eich- und Kontroll-Messungen</b>	33
3.2.3.1. Spikeeichungen	33
3.2.3.2. Massen-Diskriminierung und –Fraktionierung	33
3.2.3.3. Kontrollmessungen von Isotopen- und Konzentrationsstandards	34
3.2.3.4. Blindwerte („Blank“-Messungen)	35
<b><u>Kapitel 4: Rb-Sr-Untersuchungen</u></b>	<b>37</b>
<b>4.1. Interpretierende Darstellung der Ergebnisse</b>	37
<b>4.1.1. Mineralpräparate</b>	37
4.1.1.1. Apatit	37
4.1.1.2. Kalifeldspat	37
4.1.1.3. Plagioklase	37
4.1.1.4. Biotit	37
4.1.1.5. Chlorit	39
4.1.1.6 Leaching-Experimente an Biotit und Chlorit	40
<b>4.1.2. Gesteinsproben</b>	41
4.1.2.1 Die Rb-Sr-Isotopenverteilungen in den frischen Gesteinen in Abhängigkeit von der Tiefe	41
4.1.2.2 Die Rb-Sr-Isotopenverteilungen der Gesteine in Abhängigkeit von ihrem Alterationsgrad	42
<b>4.1.3. Leaching-Experimente an der Gesteinsprobe „4883“</b>	44
<b>4.1.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse</b>	45
<b>4.2. Diskussion der Ergebnisse für das Rb-Sr-System</b>	45
<b>4.2.1. Bilanzierung einer modellhaften Gesteinszusammensetzung als                 Summe aller Minerale</b>	45
<b>4.2.2. Altersinformationen und die zeitliche Einordnung der Überprä-                 gungsphasen der Mineralpräparate und der frischen Gesteinsproben</b>	47
4.2.2.1. Biotit	47
4.2.2.2. Feldspäte	49
4.2.2.3. Apatit	50
4.2.2.4. Gesteine ohne Alterationsmerkmale	50
<b>4.2.3. Die zeitliche Einordnung der stark alterierten Gesteinsproben und                 des Chlorits</b>	51
4.2.3.1. alterierte Gesteine	51
4.2.3.2. Chlorit	52
<b>4.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse</b>	55
<b>4.3. Interpretation des Rb-Sr-Systems im Granit von Soultz-sous-Forêts</b>	57

<b>4.3.1 Das Mobilitätsverhalten von Rubidium und Strontium im Gestein und den einzelnen Mineralphasen</b>	57
<b>4.3.2. Die chronologischen Informationen des Rb-Sr-Systems: Die Entwicklungsgeschichte des Granits von Soultz-sous-Forêts</b>	58
<b>Kapitel 5: U-Pb-Untersuchungen</b>	<b>61</b>
<hr/>	
<b>5.1. Interpretierende Darstellung der Ergebnisse</b>	61
<b>5.1.1. Mineralpräparate</b>	61
5.1.1.1. Kalifeldspat	61
5.1.1.2. Plagioklase	61
5.1.1.3. Apatit	61
5.1.1.4. Biotit	63
5.1.1.5. Chlorit	63
5.1.1.6 Leaching-Experimente an Biotit- und Chlorit-Präparaten	63
<b>5.1.2. Gesteinsproben</b>	64
<b>5.1.3. Leaching-Experimente am Gesamtgestein</b>	66
<b>5.1.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse</b>	67
<b>5.2. Diskussion</b>	68
<b>5.2.1. Bilanzierung des U-Pb-Systems des Granits von Soultz-sous-Forêts aus den Mineral-Daten</b>	68
<b>5.2.2. Uran- und Bleimigration im Granit von Soultz-sous-Forêts</b>	69
5.2.2.1. Die Uran- und Bleiumverteilung in den einzelnen Mineralphasen	70
5.2.2.1.1. <i>Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Apatit</i>	70
5.2.2.1.2. <i>Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Biotit</i>	70
5.2.2.1.3. <i>Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Plagioklas</i>	71
5.2.2.2. Das Bleiisotopen-Entwicklungsdiagramm $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	72
5.2.2.3. Das Bleiisotopen-Entwicklungsdiagramm $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	74
<b>5.2.3. Episoden der Öffnung des U-Pb-Systems der Gesteine und Mineralphasen des Granits von Soultz</b>	79
5.2.3.1. Feldspäte	79
5.2.3.1.1. <i>Kalifeldspat</i>	79
5.2.3.1.2. <i>Plagioklas</i>	79
5.2.3.2. Apatit	80
5.2.3.3. Biotit	82
5.2.3.4. Gesteinsproben	83
5.2.3.4.1. <i>Gesteine ohne sichtbare Alterationsmerkmale</i>	83
5.2.3.4.2. <i>alterierte Gesteine</i>	84

5.2.3.5. Chlorit	86
5.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	87
5.3. Interpretation – Uran-Blei-Entwicklungsmodell für den Granit von Soultz-sous-Forêts	88
5.3.1. Die Überprägung des Uran-Blei-Systems während der Abkühlungsphase des Plutons (postmagmatische Alteration im Karbon)	88
5.3.2. Die postkarbonische Veränderung des Uran-Blei-Systems	88
<b><u>Kapitel 6: Gemeinsame Betrachtung des U-Pb- und des Rb-Sr-Systems im Granit von Soultz-sous-Forêts und seiner Phasen</u></b>	<b>91</b>
6.1 Vergleichende Diskussion des U-Pb- und Rb-Sr-Systems	91
6.1.1. Das U-Pb- und Rb-Sr-System der Minerale	91
6.1.2. Das U-Pb- und Rb-Sr-System der Gesteine	93
6.1.2.1. Zusammenhänge in den Elementkonzentrationen der beiden Systeme	93
6.1.2.2. Beziehungen zwischen den Isotopenverteilungen des Rb-Sr- und U-Pb-Systems	93
6.1.2.3. Gesteinsproben mit besonderen chemisch/isotopischen Signaturen	95
6.1.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	96
6.2 Interpretation	98
<b><u>Kapitel 7: Synthese und generelle Schlussfolgerungen</u></b>	<b>99</b>
<b><u>Kapitel 8: Literaturverzeichnis</u></b>	<b>103</b>

## 1. EINLEITUNG

In diesem Kapitel werden die Ideen und Ziele der Arbeit aufgezeigt. Des Weiteren wird das chemische Verhalten der Elemente Rubidium, Strontium, Uran und Blei sowie Grundlagen der Isotopengeologie erörtert. Auch ein Literaturüberblick des Verhaltens der Rb-Sr- und U-Pb-Systeme in Hartgesteinen bei hydrothermalen Überprägung wird gegeben.

### 1.1. Fragestellungen, Ideen und Ziele dieser Arbeit

Am Aufbau der Oberkruste der Erde sind granitoide Gesteine maßgeblich beteiligt. Chemische oder strukturelle Veränderungen der Minerale bis hin zur vollständigen Auflösung des Mineralverbands solcher Gesteine finden durch Veränderungen der P/T-Bedingungen statt. Induziert wird die Granitalteration zumeist durch Fluide.

Die oberflächennahe Verwitterung von Granit ist Thema zahlreicher Arbeiten (NESBITT & YOUNG 1984; MIDDELBURG ET AL. 1988; STAUFFER 1990; EREL ET AL. 1994; BULLEN ET AL. 1997; LAN ET AL. 2003), da sie für Bodenbildungsprozesse und Sedimentationsstudien von hoher Relevanz ist. Für Containmentfragen von Granit ist allerdings neben der Verwitterung in hohem Maße die Alteration von Granit durch hydrothermale Fluide von Bedeutung. Zahlreiche Fragen stellen sich bei der Auseinandersetzung mit dieser Problematik: Wie verändert sich Granit unter dem Einfluss heißer Lösungen? Unter welchen Bedingungen setzt Elementmigration ein? Welche Minerale sind betroffen? Wie groß ist die Migrations-Reichweite? Auf welcher Zeitskala spielen sich die Migrationsprozesse ab?

Zur Beantwortung dieser Fragen gibt es verschiedene Lösungsansätze, wie zum Beispiel Untersuchungen, die sich mit den petrographischen oder chemischen Veränderungen der Minerale und Gesteine auseinandersetzen sowie Untersuchungen, die

sich vor allem mit der Zusammensetzung der beteiligten Fluide beschäftigen. Zu all diesen Ansätzen gibt es zahlreiche Studien (SAVAGE ET AL. 1987; WARD ET AL. 1992; AQUILINA ET AL. 1997; MENGUE ET AL. 1997; KOMNINOY & YARDLEY 1997).

Allerdings wurde bisher keine Radiogenisotopenstudie durchgeführt, bei der das ganze Potenzial von Radiogenisotopen mit detaillierter Erfassung sowohl der chemischen Veränderungen des Gesteins bzw. Mineralverbands durch hydrothermale Fluide als auch der zeitlichen Stellung und Sukzession der Hydrothermalereignisse ausgeschöpft wurde. Für solch eine Studie bietet sich die Bleiisotopengeochemie und das U-Pb-System der Minerale und Gesteine an. Das Bleiisotopensystem stellt für Fragen der Erdkrustenentwicklung, Lagerstättenbildung und für Transportprozesse ein hochempfindliches, mehrdimensionales Isotopenwerkzeug dar. Das U-Pb-System wird ebenfalls zur Bestimmung von Intrusionsaltern von Plutonen und zur Datierung von hochgradigen Metamorphose-Ereignissen eingesetzt (z. B. FAURE 1986; DICKIN 2005). Zum Einsatz kommen spezielle Schwerminerale wie z.B. Zirkon (z.B. POITRASSON ET AL. 2002), da sie in ihrem Schließverhalten und ihren U-Pb-Eigenschaften dem Gesteinsverband sowie vielen der darin auftretenden anderen Mineralen überlegen sind. Dies ist auf die hohe Migrationsbereitschaft der Elemente Uran und Blei im Gestein und den meisten mineralischen Komponenten zurückzuführen. Dieses Problem der normalerweise leichten Mobilisierbarkeit der beteiligten Elemente für chronologische Ansätze hat jedoch die Konsequenz, dass das U-Pb-System, als empfindlicher Tracer bei niedriggradigen Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen dienen kann. Erste Studien des Pb-Isotopensystems als Verwitterungstracer (EREL ET AL. 1994; ALLEGRE ET AL. 1996; GAUTHIER-LAFAYE ET AL. 1996; ANDERSSON ET AL. 1998; HARVALAN AND EREL 2002; EREL ET AL. 2004) haben die prinzipielle Eignung der Bleiisotope als Verwitterungstracer dokumentiert. Es wurden auch verschiedene Studien über das Migrationsverhalten von

Uran in Zusammenhang mit der Entsorgung von radioaktiven Abfallprodukten und der Bildung von Uranlagerstätten durchgeführt (NERETMIEKS 1980; TIEH ET AL. 1980; ZIELINSKI ET AL. 1981; ALEXANDER ET AL. 1996; YAOSHIDA ET AL. 2000). Jedoch wurde das U-Pb-System bisher nicht zum Studium hydrothermalen Veränderungen im Granit zur Rekonstruktion der Alterationsprozesse im Gestein eingesetzt.

In dieser Arbeit sollen neben den chronologischen Aspekten auch Fragen der Migrationsreichweiten, sowie der Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozesse von Uran und Blei beleuchtet werden. Die beiden Elemente als Vertreter der Aktiniden bzw. Schwermetalle sind in ihrem Mobilitätsverhalten in der Umwelt durch zahlreiche Studien ausführlich dokumentiert (z.B. BLIEFERT ET AL. 2002; GRENTHE 2004). Es gibt jedoch noch Untersuchungsbedarf zu ihrem Mobilitätsverhalten in hydrothermal beanspruchten Hartgesteinen über geologisch lange Zeiträume. Dieses Wissen ist aber für besondere Fragestellungen, z.B. Containmentfragen, von Bedeutung.

Flankiert werden die Bleiisotopengeochemie-Daten durch Untersuchungen der Sr-Isotopengeochemie und durch die Rb-Sr-Methode als bewährtes Werkzeug. Das Rb-Sr-System von granitoiden Gesteinen sowie bestimmter Minerale (z.B. Biotit) stellt in der Isotopengeologie eines der wichtigsten Werkzeuge zur Bestimmung von Intrusions- und Metamorphosealtern dar (z.B. FAURE 1986; DICKIN 2005). Daneben findet das Strontiumisotopensystem in umweltgeochemischen Studien zu Verwitterungs- und Bodenbildungsprozessen (CLAUER 1981; BLUM AND EREL 1997; BULLEN ET AL. 1997; TAYLOR ET AL. 2000; EREL ET AL. 2004) sowie bei der Rekonstruktion von Grundwasserflüssen einen weiten Einsatz als Tracer (GRAUSTEIN & ARMSTRONG 1983; GOSZ AND MOORE 1989; JACKS ET AL. 1989; MCNUTT 1990; MILLER ET AL. 1993; BAILEY ET AL. 1996; NEGREL AND PETELET-GIRAUD 2005). Allerdings gibt es nur wenige Arbeiten, die sich ausführlicher mit den Veränderungen des Rb-Sr-Systems von Mineralen und Hartgesteinen durch niedrig

temperierte Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen beschäftigen (GOLDICH & GAST 1966; BICKLE ET AL. 1988; MENGUE ET AL. 1997; DEL MORO ET AL. 2000). Zumeist wird nur ein bestimmtes Mineral oder nur das integrale Gestein ohne Berücksichtigung seiner Mineral-Komponenten betrachtet. Auch handelt es sich bei diesen Untersuchungen zum Teil um Verwitterungsstudien, also um oberflächliche oder oberflächennahe Bereiche der Erdkruste, die in Kontakt mit meteorischen Wässern stehen.

Durch den Einsatz des Rb-Sr-Systems in dieser Arbeit sollen klein- und großräumige Migrationsprozesse von Rb und Sr in granitoiden Hartgesteinen untersucht werden, und es soll rekonstruiert werden, wie die Strontiumisotopen-Verteilung in alterierten Gesteinen entstanden ist. Dabei ergibt sich zugleich die Möglichkeit, mit dem Rb-Sr-System die generell nur schwer zu erfassende Altersstellung der verschiedenen hydrothermalen Episoden abzuschätzen, die in der postintrusiven Entwicklungsgeschichte des Granits seit dem Karbon bis heute im Hartgestein wirksam geworden sind.

Ein besonderer Wert wird auch auf das Rb-Sr- und U-Pb-System der Schichtgittersilikate Biotit und Chlorit gelegt. Die Umwandlung von Biotit in Chlorit („Chloritisierung“) ist ein erster Indikator für Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen und in granitoiden Gesteinen häufig zu beobachten. Das Rb-Sr-System gilt als relativ stabil in Biotit und wird häufig zur Datierung von Gesteinen eingesetzt (z. B. FAURE 1986; DICKIN 2005). Biotit spielt aufgrund seiner hohen Strontium-Isotopen-Verhältnisse eine wichtige Rolle für Verwitterungsstudien (CLAUER 1981; TAYLOR ET AL. 2000). Über das Rb-Sr-System von Chlorit hingegen liegen nur unzureichende Informationen vor. Eventuell kann das Rb-Sr-System von Chlorit ebenfalls zur Datierung von niedriggradigen Alterationsereignissen dienen. Über das U-Pb-System von Biotit gibt es keine ausführlichen Untersuchungen, da der Biotit in seiner Matrix häufig Schwerminerale mit hohen Urangehalten einbaut

und damit die originären U-Pb-Isotopenverteilungen im Biotitgitter überlagert werden. Für Chlorit wurde in einzelnen Arbeiten seine Fähigkeit zur Immobilisierung von Uran vermutet (z. B. OTA ET AL. 1998), wohingegen Bleisotopenstudien an Chlorit bisher fehlen. All diese Informationen weisen darauf hin, dass das Rb-Sr- und das U-Pb-System des Mineralpaares Biotit/Chlorit für chronologische Datierungsansätze sowie für das Migrationsverhalten der Elemente von Bedeutung sein können.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für Alterationsstudien ist die Materialauswahl. Häufig werden Studien zu Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Prozessen im Labor durchgeführt. Diese Arbeiten dienen dem Verständnis solcher Prozesse, können jedoch nur Mobilisierungs- oder Immobilisierungsprozesse in entsprechenden Laborzeiten abbilden, oder müssen idealisierte Annahmen über das Diffusionsverhalten der untersuchten Elemente treffen. In Hartgesteinen laufen Prozesse der Elementmigration jedoch oft nur sehr langsam ab, und die realen Migrationsbedingungen entsprechen nicht den Diffusionsmodellen mit ihren vereinfachenden Annahmen. Aufgrund dessen gibt es häufig Diskrepanzen zwischen Laborergebnissen und Beobachtungen von Prozessen unter natürlichen Bedingungen (WHITE & BRANTLEY 2003). Materialstudien im „natürlichen Labor“ der Feldstudien sind am besten geeignet, um lange Zeiträume ( $10^5 - 10^9$  Jahre) abzubilden. In dieser Arbeit soll ein Gestein studiert werden, welches seit seiner Bildung mehreren Hydrothermalereignissen unterlag. Laborexperimente werden zur Ergänzung der „Feldlabor“-Studie durchgeführt. Für solche kombinierten Untersuchungen bietet sich der durch eine Geothermal-Bohrung erschlossene Teil des Granits von Soultz-sous-Forêts an. Die Alteration des Granits von Soultz-sous-Forêts war Gegenstand zahlreicher Studien (ALEXANDROV ET AL. 2001; SAUSSEE ET AL. 1998; DUBOIS ET AL. 1996; DUBOIS ET AL. 1994; TRAINEAU ET AL. 1991; GENTER ET AL. 1995). Diese Studien belegen, dass der Granit über die letzten Jahr Millionen heißen Fluiden ausge-

setzt war und darüber hinaus seit seiner Abkühlung vor 325 Ma wiederholt Hydrothermalereignisse erlebt hat. Aufgrund der zahlreichen Untersuchungen des Granits und des regionalen geologischen Umfelds sowie der dadurch gegebenen sehr guten Kenntnis der geologischen Entwicklung der Region seit der Intrusion des Plutons, kann der Granit von Soultz-sous-Forêts als ein hervorragend dokumentiertes „natürliches Archiv“ für vergangene Hydrothermalaktivitäten betrachtet werden und bietet hierdurch die Möglichkeit, einen direkten Einblick in die Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen der Oberkruste und ihre Auswirkungen auf das U-Pb- und Rb-Sr-System zu bekommen.

Die Pb- und Sr-Isotopen-Untersuchungen umfassen die repräsentativen Minerale der Gesteine und das Alterationsprodukt Chlorit sowie Serien von unterschiedlich stark alterierten Gesteinsbereichen, um die beiden Isotopensysteme an alle wichtigen Mineralkomponenten anzuknüpfen und vollständige Bilanzen des Migrationsverhaltens von Rb, Sr, U und Pb innerhalb des Gesteins unter dem Einfluss heißer Fluide in verschiedenen Episoden der vergangenen 330 Ma zu erhalten. Zusammengefasst können die Ziele der Studie des U-Pb- und Rb-Sr-Systems der alterierten Gesteine und Minerale des Granits von Soultz-sous-Forêts folgendermaßen definiert werden:

- eine Bilanzierung der Uran und Bleiverteilung im Gestein und seinen Mineralien erstellen um anschließend die Umverteilung dieser Elemente (Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozesse) durch die Wechselwirkung mit hydrothermalen Wässern zu studieren
- die Retentionseigenschaften des granitischen Gesteins und ausgewählter Minerale wie z.B. der Feldspäte für U-Pb und Rb-Sr unter Einfluss heißer Lösungen ( $100 - 200^\circ\text{C}$ ) über geologisch lange Zeiträume abschätzen
- insbesondere das Rb-Sr- und U-Pb-System der Schichtgittersilikate Biotit und Chlorit als Beispiel eines Primär-

/Sekundärmineralpaares im Granit beleuchten

- das Wissen über Veränderungen des Rb-Sr-System in Gesteinen und Mineralien durch Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen vertiefen und das Potenzial zur Datierung solcher Überprägungsphasen auf der Basis der neu gewonnenen Gesteins- und Mineraldaten beleuchten

### 1.2. Wechselwirkungen zwischen Gesteinen und Fluiden

Wechselwirkungen zwischen Gesteinen und Fluiden führen zu Veränderungen der chemischen und/oder mineralogischen Zusammensetzung oder auch der physikalischen Eigenschaften. Veränderungen unter subsolidus-Bedingungen (ohne Beteiligung einer Schmelzphase), die eine Umwandlung von Mineralen zu Sekundärmineralen beinhaltet, erfasst man mit dem Begriff „Gesteins-Alteration“. Wird die Gesteins-Alteration in der Tiefe durch heiße Fluide ausgelöst, so bezeichnet man diese Gesteinsveränderung als „hydrothermale Alteration“. Vom Begriff der „Gesteins-Alteration“ wird der Begriff der „Verwitterung“ unterschieden.

Die „Verwitterung“ ist ein oberflächennaher Prozess, der die Wechselwirkungen zwischen einem Gestein und meteorischen Wässern häufig unter oxidischen Bedingungen und bei niedrigen Temperaturen (< 60°C) bezeichnet. Dabei ändern sich die physikalischen („physikalische Verwitterung“) und/oder die chemischen Eigenschaften („chemische Verwitterung“) des betroffenen Gesteins irreversibel. Häufig lassen sich durch augenscheinliche Eindrücke von Gesteinen keine Unterschiede zwischen den Veränderungen durch Verwitterung oder durch hydrothermale Alteration erkennen, da beide Prozesse in ähnlicher Weise ablaufen können und z. T. ähnliche Merkmale im Gestein zu erzeugen vermögen.

Die „hydrothermale Alteration“ beschreibt Veränderungen der Gesteine bei höheren

Temperaturen (60°C bis über 400°C) innerhalb der höheren Stockwerke der Erdkruste. Besondere Formen der hydrothermalen Alteration sind die so genannte „pervasive“ Alteration, eine den ganzen Gesteinskörper erfassende Alteration der Minerale durch entlang von Mikrorissen zirkulierende Fluide, und die „Kluft-“ oder „Gang“-Alteration (englisch: „vein alteration“), welche auf Wechselwirkungen zwischen dem Gestein und den entlang von Störungszonen zirkulierenden Fluiden zurückzuführen ist. Sie ist auf eng begrenzte Bereiche eines Gesteins in der Nachbarschaft zu den Klüften oder Gangverfüllungen beschränkt und führt durch den erhöhten Elementaustausch mit den dort zirkulierenden Fluiden zu einer erheblichen Veränderung der Mineralogie des Gesteins bis zur vollständigen Transformation der ursprünglichen Mineralparagenese.

Die Fluide der hydrothermalen Alteration sind zumeist wässrige Lösungen, die sehr unterschiedliche Zusammensetzungen haben können, da sie während ihrer Zirkulation ständig im Austausch mit dem Umgebungsmaterial stehen. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten an wässrigen Fluiden. Die erste Art sind Fluide, welche während der Platznahme von magmatischen Körpern als Folge von Dehydrations-Prozessen von Mineralen entstehen. Sie stammen also direkt aus dem Gestein selbst, in dem sie anschließend für Alterationsprozesse verantwortlich sind. Diese Wässer werden „juvenile“ Wässer genannt und dieser spezielle Fall der Alteration wird „propylitische“ Alteration, „deuterische“ Alteration oder auch „Autosomatose“ genannt. Die andere Art von Wässern sind meteorische Wässer, welche entlang von Störungszonen in größere Tiefen gelangen, sich dort erhitzen und an anderer Stelle wieder in Richtung Erdoberfläche aufsteigen können. Diese Wässer sind in ihrer Zusammensetzung nur schwer zu charakterisieren, da sie im Gegensatz zu juvenilen Lösungen über weite Strecken und durch unterschiedliche Gesteine zirkulieren können und dabei ihre chemische Zusammen-

setzung stark zu verändern bzw. anzupassen vermögen.

Im nachfolgenden werden die wichtigsten Arten von mineralogischen und chemischen Veränderungen eines Gesteins sowie seiner Minerale durch hydrothermale Alteration und im Bezug auf ihre Relevanz für diese Arbeit erklärt:

### 1. Chloritisierung:

Die Chloritisierung eines Gesteines bezeichnet die Umwandlung von mafischen Phasen bzw. Fe-Mg-haltigen Mineralen (z. B. Biotit Amphibole, Pyroxene,...) in zumeist grünliche Minerale (z. B. Chlorit, Aktinolith, Epidot). Sie ist zumeist einer propylitischen Alteration zuzuordnen. Die wichtigste Reaktion ist die Umwandlung von Biotit in Chlorit:

Vereinfachte Beispielreaktionen:

Biotit + Wasser  $\rightarrow$  Chlorit + Kalifeldspat

Biotit + Anorthit +  $(\text{H}_3\text{O})^+$   $\rightarrow$

Chlorit + Titanit + Epidot +

Muskovit + Quarz + Magnetit +  $\text{K}^+$

### 2. Serizitisierung:

Als Serizit wird eine sehr feinkörnige Mischung aus Hellglimmern und Tonmineralen bezeichnet. Die wichtigsten Hellglimmer bei der Serizitisierung sind Muskovit, Phengit und Illit. Am häufigsten tritt die Serizitisierung von Plagioklasen, insbesondere der Anorthit-reichen Zonen, auf. Eine Alteration, die zur Bildung von Quarz und zur Serizitisierung führt, wird als „phylitisch“ bezeichnet.

Vereinfachte Beispielreaktionen:

Plagioklas +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{K}^+$   $\rightarrow$  Muskovit +  $\text{Ca}^{+2}$

### 3. Albitisierung

Die Albitisierung beschreibt eine Form der Alkalimetasomatose, bei der vor allem Plagioklas und Kalifeldspat in den Na-reichen Feldspat Albit umgewandelt werden. Diese Alterationsart findet meist bei er-

höhten ( $> 200^\circ\text{C}$ ) Temperaturen statt.

### 4. Argillitisierung

Die Argillitisierung zeichnet sich durch eine Umwandlung der primären Mineralparagenese in eine Vergesellschaftung verschiedener Tonminerale (Illit, Smektit und Kaolinit) aus. Sie weist zumeist auf eine „Vein“-Alteration bei niedrigen Temperaturen ( $< 250^\circ\text{C}$ ) hin. Ist diese Form der Alteration sehr stark fortgeschritten, kann der primäre Mineralverband komplett umgewandelt sein.

Die Einteilung in diese genannten Alterationsformen kennzeichnet verschiedene Grundformen, die sich in natürlichen Umgebungen gegenseitig überlagern und beeinflussen können.

## 1.3. Grundlagen der Isotopengeologie

Eine der tragenden Säulen der Isotopengeologie, das Gesetz des radioaktiven Zerfalls, wurde von RUTHERFORD & SODDY 1902 entdeckt (Gl. 1):

$$(1): \frac{dn(t)}{dt} = -\lambda n(t)$$

Dabei bezeichnet „ $n(t)$ “ die Zahl an vorhandenen radioaktiven Nukliden zur Zeit „ $t$ “, und „ $\lambda$ “ ist die Zerfallskonstante der zerfallenden Nuklidsorte. Die Entdeckung, dass die Zerfallsrate eines radioaktiven Mutternuklids zu einem stabilen Tochter-nuklid proportional der Anzahl der Atome des Mutternuklids zum Zeitpunkt „ $t$ “ ist, legte den Grundstein zur heute verwendeten allgemeinen Gleichung (Gl. 2) zur Datierung geologischer Prozesse:

$$(2): D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

( $D$ = Anzahl der heutigen Tochternuklide;  $D_0$ = Anzahl der initial vorhanden Tochternuklide;  $N$ = Anzahl der heutigen Mutternuklide;  $\lambda$ = Zerfallskonstante;  $t$ = Zeit)

Sowohl „D“ als auch „N“ sind messbare Größen einer Probe. „ $\lambda$ “ ist eine aus unabhängigen physikalischen Untersuchungen bekannte Größe. Die Anzahl der initial vorhandenen Tochternuklide („ $D_0$ “) kann häufig über kogenetische Proben oder durch modellhafte Berechnungen bestimmt oder festgelegt werden. Aufgrund der analytischen Methodik und zur Vereinfachung der Datendiskussion werden die Größen D,  $D_0$  und N zumeist auf ein stabiles Isotop normiert, welches zum gleichen Element wie das („radiogene“) Tochternuklid gehört. Durch die Messung der Isotopenverhältnisse von D,  $D_0$  und N ist es nun möglich, ein System zu datieren, das sowohl die Mutter- als auch die Tochter-Nuklide beherbergt und das beide von der Bildung bis zur Untersuchung verlustfrei und in ungestörter Form zu bewahren vermag („geschlossenes System“).

Zur Altersbestimmung kommen grundsätzlich sowohl Minerale als auch Gesamtgesteinsaliquote in Betracht, wenn sie die Bedingung des geschlossenen Systems erfüllen. Allerdings sollten die untersuchten Proben möglichst hohe Mutternuklid- und möglichst geringe „akzessorische“ (d.h. schon bei der Bildung aufgenommene) Nuklidanteile besitzen, die mit den in-situ gebildeten radiogenen Tochter-Nukliden identisch sind. Denn dann ist die relative Menge an akkumulierten radiogenen Nukliden groß, und Unsicherheiten in der Abschätzung der akzessorischen (bzw. initial vorhandenen) Nuklide ( $D_0$  in obiger Beziehung) haben entsprechend geringeren Einfluss auf die Genauigkeit des berechneten Alterswertes.

Eine zweite Frage, welche Zeiträume datiert werden, ist mit den vorhergehenden Erläuterungen verknüpft: Es wird der Zeitraum datiert, in dem das untersuchte System (als Wirtssystem des eingesetzten Mutter-/Tochtersystems) geschlossen war. Das bedeutet, dass in diesem Zeitraum alle Austauschprozesse mit der Umgebung vernachlässigbar gering waren. Ein Maßstab dafür sind die Diffusionskoeffizienten, welche für die zur Datierung verwendeten Minerale und Isotopensysteme, im Allgemei-

nen gut untersucht und bekannt sind. Da der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig ist, wird für die Minerale eine „Schließtemperatur“ angegeben, unterhalb derer die Diffusionseinflüsse vernachlässigbar gering werden. Also wird der Zeitpunkt datiert, ab dem ein Mineral oder ein Gestein eine kritische Temperatur unterschreitet. Ein wichtiger Einsatzbereich des „Schließtemperatur“-Konzeptes findet sich bei Projekten und Studien der Thermochronologie. Im Hinblick auf diese Arbeit ist das Arbeiten mit dem Schließtemperatur-Konzept problematisch, da die Diffusionskoeffizienten zumeist anhand von Laborexperimenten bestimmt wurden, welche die „währenden“ Bedingungen der natürlichen Umgebungen oft nur unvollkommen nachbilden können. DEL MORO ET AL. (1981) stellten z.B. bei in-situ Temperatur-Messungen in einem Bohrloch und Rb-Sr-Untersuchungen an Gesteinsproben aus dieser Tiefe fest, dass die allgemein akzeptierte Schließtemperatur von  $300^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$  für das Rb-Sr-System in Biotit zu hinterfragen ist, und dass man von Schließtemperaturen von über  $380^\circ\text{C}$  ausgehen müsse. CLIFF (1985) argumentierte hingegen, dass diese Bohrloch-Temperaturmessungen durch kurzzeitig erhöhte Wärmezufuhr nicht aussagekräftig sein könnten. Schon bei niedrigeren Temperaturen könnten durch die Umlagerungen innerhalb der Kristallstruktur oder durch Wechselwirkungen mit hydrothermalen Fluiden bestimmter kritischer Zusammensetzung elementare Austauschprozesse induziert werden. Wenn hydrothermale Aktivitäten sich in die Isotopensignatur eines Mutter-/Tochtersystems wie z.B. des Rb-Sr einprägen können, so entsteht dadurch eine Verknüpfung der zeitlichen Stellung des Hydrothermal-Ereignisses und der Altersinformation, die der Isotopenbilanz des Mutter-/Tochter-Systems zu entnehmen ist.

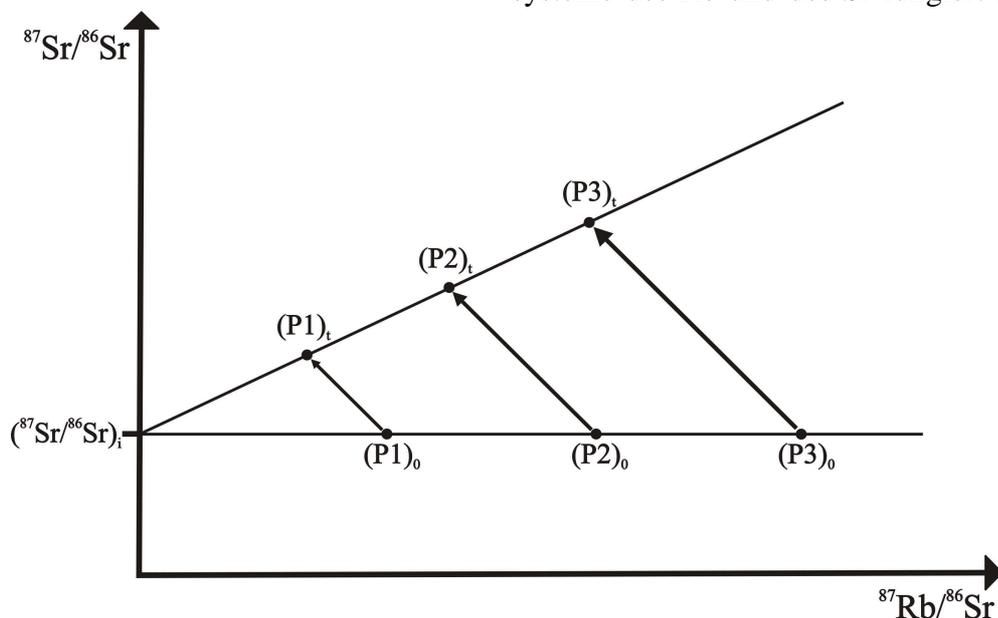
### 1.3.1. Grundlagen und Anwendung des Rb-Sr-Systems

#### 1.3.1.1. Grundlagen

Das Mutter-Tochter-System des Rubidium/Strontium beruht auf dem  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{87}\text{Rb}$  zu  $^{87}\text{Sr}$ . Rubidium besitzt zwei natürlich vorkommende Isotope,  $^{87}\text{Rb}$  und  $^{85}\text{Rb}$ , deren Häufigkeiten 72,17 % und 27,83 % betragen. Sr besitzt vier stabile Isotope  $^{88}\text{Sr}$  (82,53 %),  $^{87}\text{Sr}$  (7,04 %),  $^{86}\text{Sr}$  (9,87 %) und  $^{84}\text{Sr}$  (0,56 %). Unter der Voraussetzung, dass ein Mineral ein geschlossenes System bildet, kann mittels der Altersgleichung (Gl. 3) eine Alterszahl für das Mineral bestimmt werden:

$$(3): \left( \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right) = \left( \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i + \left( \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right) * (e^{\lambda t} - 1)$$

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$  = gemessenes („heutiges“) Isotopenverhältnis einer Probe;  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  = initiales Isotopenverhältnis einer Probe zum Zeitpunkt „t“;  $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$  = gemessenes („heutiges“) Isotopenverhältnis einer Probe;  $\lambda$  = Zerfallskonstante (für  $^{87}\text{Rb}$ :  $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ); t: „Alter“)



**Abb. 1-1:** Isochronendiagramm.  $(P1)_0$ ,  $(P2)_0$ ,  $(P3)_0$  bezeichnet die Lage der kogenetischen Proben P1, P2, P3 zur Zeit ihrer Bildung. Die Proben weisen alle das gleiche initiale Strontiumisotopenverhältnis,  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ , auf.  $(P1)_t$ ,  $(P2)_t$ ,  $(P3)_t$  zeigt die Lage der Proben zum Zeitpunkt „t“. Anhand der Steigung der Gerade, die durch diese Probenpunkte definiert wird, kann die Zeitspanne, über der sich die Isotopenverhältnisse ungestört entwickeln konnten, bestimmt werden. (Siehe Text für nähere Erläuterung)

Die durch radiogenen Zuwachs veränderliche Häufigkeit des  $^{87}\text{Sr}$  ist in dieser Bilanzgleichung bezogen auf das stabile Isotop  $^{86}\text{Sr}$ , mit konstanter Häufigkeit in der Natur. Diese Gleichung eignet sich zur Darstellung in einem Rb-Sr-Isochronen-Diagramm. Dabei entspricht die Gleichung der Form einer Geradengleichung ( $y = b + mx$ ): Die y-Koordinate im Diagramm (Abb. 1-1) wird durch das  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ -Isotopenverhältnis und die x-Koordinate durch das  $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ -Isotopenverhältnis gebildet. Werden nun von einem magmatischen Gestein, in dessen Schmelze das Rb-Sr-Initialverhältnis während der Abkühlung homogen war, verschiedene Minerale abgetrennt und ihre  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ - sowie  $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ -Verhältnisse analysiert, können die Messergebnisse in ein solches Rb-Sr-Isochronen-Diagramm eingezeichnet werden. Die Isotopenverhältnisse der einzelnen Minerale müssen auf einer Geraden liegen, deren Steigung dem Ausdruck  $(e^{\lambda t} - 1)$  und deren Schnittpunkt mit der y-Achse dem Sr-Initialverhältnis entspricht. Dazu müssen alle Minerale kogenetisch sein und seit der Kristallisation als geschlossene Wirtsgittersysteme des Rb und des Sr fungiert haben.

Bilden die Datenpunkte keine Gerade, spricht dies dafür, dass das Isotopen-System gestört wurde, oder dass keine initiale Isotopenhomogenisierung in der Schmelze wirksam werden konnte.

Mit einer Halbwertszeit von  $T_{1/2} = 48,8$  Ga eignet sich das Rb-Sr-System zur Datierung von Gesteinen und Mineralen mit tertiären oder höheren Altern.

### 1.3.1.2. Die chemischen Eigenschaften von Rubidium und Strontium

Rubidium gehört wie Kalium zur Gruppe der Alkalielemente. Da diese beiden Elemente aufgrund ihrer gleichen Elementgruppenzugehörigkeit ähnliche chemische Eigenschaften sowie ähnliche Ionenradien (Rb: 1,48 Å; K: 1,33 Å) besitzen, kann Rubidium das Element Kalium auf dessen Gitterpositionen diadoch vertreten. Aufgrund dieser Eigenschaften und der Tatsache, dass Rubidium selten eigene Minerale bildet, enthalten gewöhnlich alle Minerale, in denen Kalium ein Hauptelement darstellt, wie z. B. Biotit oder Kalifeldspat, signifikante Mengen (bis zu 1000 ppm) an Rubidium.

Strontium, ein Element der Erdalkalielelementgruppe, hat nur einen minimal größeren Ionenradius (1,13 Å) als Calcium (0,99 Å), welches es in vielen Mineralen ersetzt. Allerdings tritt Strontium nur in einer Achter-Koordination auf, wohingegen Calcium im Kristallgitter auch in einer Sechser-Koordination gebunden sein kann. Dies schränkt die gegenseitige Substitution dieser beiden Elemente geringfügig ein. Strontium kann unter sedimentären Bedingungen auch als Hauptelement in „Strontianit“ ( $\text{SrCO}_3$ ) und „Celestit“ ( $\text{SrSO}_4$ ) auftreten. In magmatischen Gesteinen findet sich Strontium aber zumeist in den Calciumreichen Mineralen wie Plagioklas, Apatit und Calcit. Neben Calcium kann Strontium auch Kalium innerhalb von Kristallgittern substituieren. Aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Ionen ( $\text{Sr}^{+2}$  bzw.  $\text{K}^+$ ) geht diese Substitution zumeist mit einem Ladungsausgleich an anderer Stelle innerhalb

der Kristallstruktur (z.B.  $\text{Si}^{+4}$  wird ersetzt durch  $\text{Al}^{+3}$ ) einher.

Bei der Differentiation von Magmen wird Rb stets in der liquiden Phase („Schmelze“) angereichert (d.h. Rb ist „inkompatibler“ als Sr), wodurch das Rb/Sr-Verhältnis in der „Restschmelze“ durch solche Differentiations-Prozesse erhöht wird.

### 1.3.1.3. Anwendung zur Datierung

Das Rb-Sr-System findet seine Anwendung bei der Datierung magmatischer und metamorpher Prozesse und ist heute eine Standardmethode zur Altersbestimmung von magmatischen Intrusionskörpern, Gesteinen vulkanischen Ursprungs sowie metamorphen Gesteinen. Eine besonders wichtige Rolle bei der Datierung von Gesteinen kommt den enthaltenen Schichtgittersilikaten wie Biotit und Muskovit zu, deren  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse aufgrund ihrer hohen Gehalte an Rubidium sowie geringen Gehalte an Initial-Strontium infolge der hohen Radiogenstrontium-Akkumulationsrate sehr schnell ansteigen. Neben diesen Mineralen werden auch Feldspäte, insbesondere Kalifeldspat, sowie Gesteinsaliquote zur Datierung herangezogen. Als „Initialwert-Mineral“ dienen zumeist Apatit, ein weit verbreitetes Calciumphosphatmineral, oder Titanit, ein Calcium-Titan-Silikat. Durch die Entwicklung der bereits oben beschriebenen „Isochronen-Diagramm-Methode“ (NICOLAYSEN 1961) wurde es auch möglich, durch die Analyse von kogenetischen Mineral- und Gesteinsproben die Entwicklungsgeschichte von metamorphen Gesteinen zu rekonstruieren.

Eine weitere Anwendung findet das Rb-Sr-System in der Bestimmung von Bildungsaltern hydrothermalen Gangmineralisationen und Lagerstätten. Das größte Problem bei der Datierung von Lagerstätten hydrothermalen Ursprungs sind Flüssigkeitseinschlüsse in den Mineralen, die häufig die originären Isotopen-Zusammensetzungen der Minerale überlagern und damit die Altersinformationen der Minerale verfälschen. Trotzdem gibt es zahlreiche erfolgreiche

Datierungen mittels der Rb-Sr-Methode z.B. an Adular (z. B. OHMOTO ET AL. 1966; SAEGER ET AL. 1978; HALLIDAY 1980), Sphalerit (NAKAI ET AL. 1990) oder Galkhait (TRETBAR ET AL. 2000). Wie diese Beispiele allerdings zeigen, kommen meist „exotische“ Minerale zum Einsatz.

Neben der Datierung von magmatischen Gesteinen gibt es auch viele Beispiele erfolgreicher Alterbestimmungen an Gesteinen sedimentären Ursprungs (z.B. COMPSTON AND PIDGEON 1962). Darüber hinaus ist die Rb-Sr-Methode auch im Fall von Tonmineralen (allen voran Illit) zur Bestimmung derer Bildungsalter eine Methode der Wahl (z.B. CLAUER 1979; CLAUER 1981; BONHOMME 1982).

#### ***1.3.1.4. Anwendung der Strontium-Isotope als Tracer***

Neben dem Einsatz des Rb-Sr-Systems zur Datierung wurde seit den sechziger Jahren auch der Einsatz der Strontiumisotope als Tracer bei der Untersuchung petrogenetischer Prozesse etabliert. Aufgrund des „inkompatibleren“ Verhaltens von Rubidium gegenüber Strontium bei Differentiationsprozessen während der Bildung und Kristallisation von Schmelzen reichert sich das Alkali-Element in der Erdkruste an. Dadurch entwickelt sich z.B. das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der Erdkruste schneller als das des Erdmantels. Durch wiederholte innerkrustale Differentiationsprozesse von Magmen in der Erdkruste können verschiedene Areale der Erdkruste sehr unterschiedliche Sr-Isotopenverhältnisse besitzen, wohingegen der Erdmantel nur geringere Heterogenitäten in seiner Strontiumisotopen-Zusammensetzung aufweist. Unterschiede der Sr-Isotopen-Zusammensetzung können in petrologischen Studien z.B. zur Rekonstruktion der Magmendifferentiationsprozesse von Gesteinen bzw. ganzen Gesteinsserien und zur Identifizierung von Quellreservoirien oder Gesteinsdukten genutzt werden.

Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet des Rb-Sr-Systems bzw. der Sr-Isotope ist die Anwendung für das Studium geochemi-

scher Verwitterung. Schon WICKMAN (1948) entdeckte, dass die weltweit unterschiedlich starke Verwitterung verschiedener Krustenareale auf das Strontium-Isotopen-Verhältnis des Meerwassers Einfluss nimmt. Seitdem konnte durch die Messungen von Sr-Isotopenverhältnissen in Fossilenschalen ein zeitlicher Verlauf der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse des Meerwassers bis ins Präkambrium zurück rekonstruiert werden.

In den letzten Jahrzehnten hat sich das Einsatzgebiet von Strontiumisotopenverhältnissen als Tracer stark erweitert. Sie werden in der Erforschung von Mineralverwitterungs- und Bodenbildungsprozessen (CLAUER 1981; BLUM & EREL 1997; BULLEN ET AL. 1997; TAYLOR ET AL. 2000; EREL ET AL. 2004) sowie zur Untersuchung von Grundwasserflüssen und Oberflächen-gewässern eingesetzt (GRAUSTEIN & ARMSTRONG 1983; GOSZ AND MOORE 1989; JACKS ET AL. 1989; MCNUT 1990; MILLER ET AL. 1993; BAILEY ET AL. 1996; NEGREL & PETELET-GIRAUD 2005). Obwohl zahlreiche Arbeiten über die Veränderung des Rb-Sr-Systems durch Verwitterungsprozesse vorliegen, sind die Veränderungen des Rb-Sr-Systems in Gesteinen durch hydrothermale Überprägung verhältnismäßig wenig untersucht (GOLDICH & GAST 1966; BICKLE ET AL. 1988; DEL MORO ET AL. 2000).

Das Einsatzgebiet des Rb-Sr-Systems als geochemischer Tracer bei der Verwitterung und Alteration von Gesteinen wird in Kapitel 1.4 noch ausführlicher vorgestellt.

### **1.3.2. Grundlagen und Anwendungen des U-Pb-Systems**

#### ***1.3.2.1. Grundlagen***

Das U-Pb-Isotopensystem besteht im Gegensatz zum Rb-Sr-System aus zwei natürlichen Zerfallsreihen. Bezieht man auch noch die Zerfallsreihe von  $^{232}\text{Th}$  mit ein („U-Th-Pb-System“), so ergibt sich insgesamt:

- $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ ;  $\lambda = 0,155125 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ;  
Halbwertszeit: 4,468 Ga
- $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ;  $\lambda = 0,98485 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ;  
Halbwertszeit: 0,7038 Ga
- $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ ;  $\lambda = 0,49475 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ;  
Halbwertszeit: 14,010 Ga

Da  $^{234}\text{U}$  ein Zwischenprodukt innerhalb der Zerfallsreihe von  $^{238}\text{U}$  ist, wird es im Allgemeinen nicht gesondert aufgeführt, obwohl es im natürlichen Uran in signifikanten Mengen vorzufinden ist und für quar-tärgeologische Datierungen (z.B. Korallen-datierungen) relevant ist. Die Häufigkeiten der drei Uranisotope betragen für  $^{238}\text{U}$  99,2743%,  $^{235}\text{U}$  0,7200% und  $^{234}\text{U}$  0,0057%.  $^{232}\text{Th}$  ist das einzige langlebige Isotop des Elements Thorium. Blei hat neben den drei durch radioaktiven Zerfall beeinflussten Isotopen mit  $^{204}\text{Pb}$  noch ein weiteres stabiles Isotop, das sich als Etalon der Radiogenblei-Akkumulation eignet. Die Zerfallsreihen der Mutternuklide  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  können ähnlich wie das Rb-Sr-System mit Hilfe der jeweiligen Altersgleichung (Gl.4 bis Gl.6) zur Datierung verwendet werden. Die Altersgleichungen sind auf das Nuklid  $^{204}\text{Pb}$  normiert:

(4):

$$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right) = \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) * (e^{\lambda_8 t} - 1)$$

(5):

$$\left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right) = \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left( \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) * (e^{\lambda_5 t} - 1)$$

(6):

$$\left( \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right) = \left( \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left( \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} \right) * (e^{\lambda_2 t} - 1)$$

Eine Besonderheit besteht darin, dass über eine mathematische Verknüpfung und Umformung der Gleichungen 4 und 5 ebenfalls noch ein „ $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ -Alter“ berechnet werden kann (Gl. 7), das im Gegensatz zu den anderen Bilanzgleichungen die Berechnung eines Alterswertes erlaubt, der unab-

hängig ist von der U/Pb-Geochemie des untersuchten Materials:

(7):

$$\begin{aligned} & \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{gemessen}} - \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{initial}} \\ & \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{gemessen}} - \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{initial}} \\ & = \frac{\left( \left( \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) * (e^{\lambda_5 t} - 1) \right)}{\left( \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) * (e^{\lambda_8 t} - 1) \right)} \\ & = \left( \frac{1}{137,88} \right) * \left( \frac{(e^{\lambda_5 t} - 1)}{(e^{\lambda_8 t} - 1)} \right) \end{aligned}$$

Allerdings ist diese Gleichung nicht in analytisch geschlossener Form nach t aufzulösen und muss daher mit Iterationsverfahren gelöst werden.

Über die obigen Gleichungen lassen sich im Prinzip uranreiche und bleiarmer Minerale wie Zirkon, Titanit, Uraninit und Apatit direkt oder bei kogenetischen Proben mittels Anwendung der Isochronen-Methode datieren. Allerdings ist das U-Pb-System in Mineralen wegen erhöhter Migrationsfähigkeit der Elemente, insbesondere von Uran häufig gestört. Zudem können die hohen Energien, welche durch den radioaktiven Zerfall innerhalb der langen Zerfallsreihen auftreten, das Kristallgitter der uranhaltigen Minerale zerstören. Dadurch kann das Endprodukt Blei sowie Zwischenprodukte des radioaktiven Zerfalls z.B. durch Fluide abgeführt werden. Somit kann der radioaktive Zerfall von Uran die Migration von Blei begünstigen.

Trotzdem eröffnen sich für das U-Pb-System einzigartige Methoden der Datierung, welche in Kapitel 1.3.2.3 vorgestellt werden.

### 1.3.2.2. Die chemischen Eigenschaften von Uran und Blei

Uran und Thorium gehören zu der Gruppe der Actiniden und zeigen ein ähnliches chemisches Verhalten wie die Gruppe der „Seltene Erden“. In Mineralen treten sie zumeist in vierwertiger Form auf. Der Unterschied ihrer Ionenradien beträgt dann ca. 5% ( $U^{+4}$  1.00 Å,  $Th^{+4}$  1.05 Å in achtfacher Koordination). Beide Elemente können sich in den Kristallstrukturen von Mineralen zum Teil gegenseitig ersetzen. Unter oxidischen Bedingungen kann Uran allerdings in eine sechswertige Form übergehen und dann in wässriger Lösung ein leicht lösliches Uranyl-Ion ( $UO_2$ )<sup>+2</sup> bilden. Aufgrund dieser Eigenschaft kann Uran durch Fluide leicht mobilisiert und über weite Strecken transportiert werden. Da Thorium unter natürlichen Bedingungen nicht in 6-fache Wertigkeit überführt werden kann, erfolgt in einem oxidischen Milieu eine weitestgehende chemische Trennung der beiden Elemente. Uran, Thorium und Blei sind inkompatible Elemente, die sich in der Schmelzphase anreichern, und deshalb in der Erdkruste ein erhöhtes Vorkommen aufweisen. Innerhalb von Kristallstrukturen ersetzt Uran in vierwertiger Form zumeist Calcium und Zirkonium. Uran und Thorium sind in der Umwelt weit verbreitete Spurenelemente und finden sich in magmatischen Gesteinen meist in den akzessorischen Schwermineralen wie Zirkon, Titanit, Apatit, Xenotim und Monazit. Allerdings tritt Uran in Gesteinen häufig auch adsorptiv gebunden an Kristalloberflächen und Korngrenzen sowie in Flüssigkeitseinschlüssen und intergranularen Lösungen auf.

Blei, welches zur Gruppe der Schwermetalle gehört, kommt zumeist in der zweiwertigen Form vor. Aufgrund des viel größeren Ionenradius von Blei ( $Pb^{+2}$  in 8er Koordination 1.29 Å, in 6er Koordination 1.19 Å) gegenüber Uran befinden sich die beiden Elemente in Mineralen zumeist an sehr unterschiedlichen Kristallgitterplätzen und weisen ein sehr unterschiedliches geochemisches Verhalten auf. Obwohl Blei auf

Grund seiner chalkophilen Eigenschaften bevorzugt in sulfidischen Mineralphasen zu finden ist, spielt die Deposition von Blei als Sulfid in den Mineral-Paragenesen magmatischer Gesteine meist nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz zu Uran und Thorium wird es untergeordnet in die akzessorischen Mineralphasen eingebaut. Stattdessen findet es sich als Spurenelement in verschiedenen gesteinsbildenden Hauptmineralen. In mafischen Mineralen ersetzt  $Pb^{+2}$  zumeist Calcium, wohingegen in leukokraten Bestandteilen eine diadoche Beziehung zu  $K^+$  besteht. Aus diesem Grund findet man in sauren Magmatiten Blei zumeist in den Feldspäten, insbesondere den Kalifeldspäten. Deshalb eignen sich die K-Feldspäte, unterstützt durch ihre überwiegend geringen Gehalte an Uran, ausgezeichnet als Archive der Blei-Initial-Isotopenzusammensetzung der Wirtsgesteine.

### 1.3.2.3. Anwendung zur Datierung

Das Uran-Blei-System kann ebenso wie das Rb-Sr-System zur Datierung von magmatischen und metamorphen Prozessen herangezogen werden. Die wichtigsten Minerale zur Datierung von magmatischen Intrusivkörpern sind Schwerminerale wie Zirkon, Apatit und Titanit.

Für die Interpretation von U-Pb-Isotopendaten gibt es spezielle „Auswertungsstrategien“, bei denen die Stärken des U-Pb-Systems zum Zuge kommen. Einer der wichtigsten Auswertungsansätze ist die Datenpräsentation im „Konkordia-Diagramm“ (WETHERILL 1956), welches meist zur Interpretation von Zirkondaten eingesetzt und im nachfolgenden kurz beschrieben wird:

In einem Konkordia-Diagramm werden die beiden Uran-Zerfallsreihen in ihrer Isotopenverteilung miteinander verglichen. Jedes uranhaltige Gestein bzw. Mineral akkumuliert während des Zeitraums  $t$ , während dessen es ein geschlossenes System darstellt, eine Menge radiogener Nuklide  $^{207}Pb$  und  $^{206}Pb$ . Diese Nuklidmenge ist einerseits von der Anfangsmenge an Uran, anderer-

seits vom „Alter“  $t$  abhängig. Für jedes Alter kann nun über die Altersgleichung ein  $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis berechnet und als Punkt in einem x-y-Koordinatensystem mit ( $x = ^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$ ;  $y = ^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ ) aufgetragen werden. Dadurch ergibt sich eine Kurve, die im Ursprung für  $t = 0$  beginnt. Diese Entwicklungskurve wird „Konkordia“ genannt. Es müssen also alle uranhaltigen Minerale, die ein geschlossenes System bilden, Uran-Blei-Isotopendaten liefern, die mit einem Punkt auf dieser Konkordia übereinstimmen.

Das besondere an dieser Darstellung erschließt sich erst im Zusammenhang mit Zirkonen, die vor längerer Zeit metamorph überprägt wurden. Da Blei in Zirkonen ein für die Kristallstruktur sehr inkompatibles Element darstellt, verlieren Zirkone durch eine Metamorphose des Gesteins meist einen Teil ihres Bleis, wodurch sich ihre  $^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U}$  und  $^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse entlang einer Geraden in Richtung zum Nullpunkt des Diagramms bewegen. Da kogenetische Zirkone innerhalb eines Gesteins unter natürlichen Bedingungen z.B. korngößenabhängig unterschiedlich starken Bleiverlust erfahren können, ordnen sie sich entlang dieser Gerade an, welche man als „Diskordia“ bezeichnet. Entwickelt sich das System unter geschlossenen Bedingungen nun weiter, beginnt sich auch die Diskordia in ihren Schnittpunkten mit der Konkordia weiterzuentwickeln. Untersucht man die U-Pb-Isotopendaten solche metamorph überprägten Zirkone, so ordnen sich deren Datenpunkte im Konkordia-Diagramm zu einem linearen Trend (Diskordia) an, dessen unterer Schnittpunkt mit der Konkordia das Alter der metamorphen Überprägung wiedergibt, wohingegen der obere Schnittpunkt das Bildungs- oder das erste Schließungsalter des Systems widerspiegelt. Diese Strategie der Auswertung von Schwermineral-U-Pb-Isotopendaten ist seit den sechziger Jahren beim Einsatz der U-Pb-Methode Standard.

Bei der Untersuchung von Zirkonen stellt sich allerdings ein Problem heraus. Zirkone geben ihr Blei selten gleichmäßig über den

gesamten Kristall ab und haben zudem oft einen komplexen internmorphologischen Aufbau. Daher sind die Bleiisotopenverteilung sowie die Altersinformation innerhalb eines Mineralkorns oft inhomogen. Solche komplexen Eigenschaften insbesondere der Zirkonminerale werden durch Methoden der Einzelzirkonanalyse gewürdigt, die in den achtziger Jahren entwickelt worden sind. Zum Beispiel erlaubt die „Shrimp“-Analyse („Sensitive high-resolution ion microprobe“) eine ortsauflösende Analyse an Zirkonteilbereichen (z.B. COMPSTON ET AL. 1984; FROUDE ET AL 1983). Daneben wurden mikrochemische U-Pb-Techniken („ID-TIMS“ – z. B. VITRAC ET AL., 1972) und stufenweise Pb-Evaporationstechniken mit TIMS (KOBBER 1986, 1987) entwickelt.

#### 1.3.2.4. Anwendung als Tracer

Der historisch geochronologische Ansatz der „Methode des gewöhnlichen Bleis“ wurde zur Datierung von Bleiglanz angewendet. Bleisulfide wie Bleiglanz „frieren“ zur Zeit ihrer Bildung die Isotopie ihrer Umgebung ein, da sie nur sehr kleine U/Pb-Verhältnisse besitzen. Bleisulfide weisen weltweit unterschiedliche Isotopenverhältnisse auf. Nier 1941 vermutete, dass Isotopenvariationen auf einer Mischung aus „Urblei“, wie es bei der Kondensation der Erde vorlag, und radiogenem Blei beruht. Diese Idee entwickelte sich über das einstufige „Holmes-Houtermans-Model“ weiter zum zweistufigen „Stacy-Kramers-Model“ und schließlich zu sehr differenzierten Modellen, welche heute ein wichtiges Werkzeug für die Erforschung von Differentiationsprozessen im Erdmantel darstellen und damit als Tracer für solche Prozesse dienen. In Ergänzung mit anderen Isotopensystemen kann ein magmatischer Körper durch seinen „isotopischen Fingerabdruck“ bestimmten Mantelreservoirs zugeordnet werden. So haben Bleiisotope heute einen sehr wichtigen Platz als Tracer für Magmendifferentiationsprozesse eingenommen. Eine weitere Anwendung von Bleiisotopen als Tracer liegt im Bereich des atmosphäri-

schen Transports von Blei. So wurden schon in den sechziger Jahren in Schnee-  
proben aus abgelegenen Gebieten erhöhte  
Bleikonzentrationen nachgewiesen und  
konnten mittels der Isotopie des Bleis einer  
anthropogenen Quelle zugeordnet werden  
(TATSUMAOTO & PATTERSON 1963; CHOW  
& JOHNSTONE 1963). Gesicherte Erkenntnis  
ist heute, dass Blei in der Atmosphäre ubi-  
quitär verteilt ist, und dass der größte Blei-  
eintrag in die Atmosphäre in der Zeit auf-  
trat, als „verbleites“ Benzin verwendet  
wurde. Über die Bleiisotopenverteilungen  
konnten so Stoffkreisläufe und Transport-  
wege in der Atmosphäre rekonstruiert wer-  
den. (z. B. CHOW 1970; WU & BOYLE 1997;  
ROSMAN ET AL. 1993).

In den letzten Jahren hat sich das Interes-  
senfeld für Bleiisotope erneut erweitert. Sie  
werden heute verschiedentlich auch als  
Tracer der Verwitterung von Gesteinen  
eingesetzt (z.B. EREL 2004). Dieser „junge“  
Bereich der Umweltgeochemie wird auf-  
grund seiner Relevanz für diese Arbeit aus-  
führlicher in den folgenden Kapiteln vorge-  
stellt.

## **1.4. Stand der Forschung**

### **1.4.1 Die Anwendung des Rb-Sr-Systems bei Alterationsstudien**

Eine der frühesten Studien, die sich mit  
dem Rb-Sr-System von Biotit, eines der  
wichtigsten Minerale für die Datierung, in  
alterierten Gesteinen befassten, wurde von  
GOLDICH & GAST (1966) durchgeführt.  
GOLDICH & GAST (1966) sammelten unter-  
schiedlich stark verwitterte Biotitproben  
eines Gneises und analysierten ihre K-, Rb-  
und Sr-Gehalte. Sie stellten fest, dass Biotit  
„radiogenes“ Strontium,  $^{87}\text{Sr}$ , schneller ab-  
zugeben vermag als das „gewöhnliche“ (=  
akzessorische) Strontium.

Eine weitergehende Arbeit über das Rb-Sr-  
System in verwittertem Biotit stammt von  
CLAUER (1981). Auch er untersuchte unter-  
schiedlich stark verwitterten Biotit, und  
zwar aus drei plutonischen Gesteineskom-  
plexen in Afrika. CLAUER (1981) machte

dabei folgende Beobachtungen: 1) Rb wird  
aus dem Biotit herausgelöst, wobei Stron-  
tium aus der Umgebung aufgenommen  
wird. Dieser Prozess findet aber nur statt,  
wenn die Umgebung reich an Sr ist. Wenn  
die Umgebung Sr-arm ist, geschieht das  
Gegenteil: Sr wird aus dem Biotit heraus-  
gelöst, wohingegen Rb angereichert wird;  
2) Radiogenes Sr geht relativ schnell in  
Lösung, bis sich ein Gleichgewicht zur  
Umgebung einstellt. Dies führte er auf eine  
erhöhte Mobilität der Zwischenschichtkati-  
onen zurück; 3) Kalium geht schneller als  
Rubidium in Lösung und scheint besonders  
anfällig gegenüber Alterationsprozessen zu  
sein. Eine weitere wichtige Feststellung von  
CLAUER (1981) war, dass Kaolinit, welcher  
sich aus Biotit gebildet hatte, das gleiche  
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis aufweist wie der Biotit  
zur Zeit seiner Kristallisation, dass der Ka-  
olinit also den Sr-Initialwert des magmati-  
schen Intrusivkörpers widerspiegelt.  
CLAUER (1981) zog zwei Schlussfolgerun-  
gen in Betracht: Entweder bildete sich der  
Kaolinit erst, nachdem der Biotit sein radio-  
gen erzeugtes Strontium komplett verloren  
hatte, oder zirkulierende Fluide, welche in  
Wechselwirkung mit dem Kaolinit standen,  
transportierten Strontium mit einer der Ini-  
tialisotopen-Zusammensetzung des Plutons  
entsprechenden Sr-Isotopenverteilung.

WICKMAN ET AL. (1983) gelang mit Hilfe  
der Analyse von Sr-Isotopenverhältnissen  
eine „indirekte“ Datierung von Gangmine-  
ralisationen in granitoiden Gesteinen.  
Hierzu analysierten sie Kluffüllungen,  
welche reich an Strontium und sehr arm  
Rubidium waren, so dass diese Gangfüllun-  
gen in ihrer Strontium-Isotopen-Zusam-  
mensetzung die Isotopenverhältnisse zum  
Zeitpunkt ihrer Bildung quasi „eingefroren“  
hatten. Sie rekonstruierten mittels Rb- und  
Sr-Analysen die Entwicklung der Strontiu-  
misotopie des Umgebungsgesteins seit sei-  
ner Abkühlung, und konnten so die Kluff-  
füllungen mit Hilfe einer entsprechenden  
Isotopenentwicklungskurve zeitlich einord-  
nen. Diese Art der Datierung führt zwar nur  
unter bestimmten Bedingungen zum Erfolg.  
Aber WICKMAN ET AL. (1983) zeigten mit  
ihrer erfolgreichen Altersschätzung, dass

die Sr-Isotopenverhältnisse der Alterationsprodukte eng an das Strontiumisotopenverhältnis des umgebenden Gesteins gekoppelt sein können. Dies ist eine wichtige Erkenntnis für die Datierung von Alterationsprodukten, da zumeist die Bestimmung des Initialwerts der sekundären Mineralisationsprodukte ein großes Problem darstellt. BICKLE ET AL. (1983) untersuchten unter Verwendung von Strontium-, Neodym- und Sauerstoffisotopenverhältnissen die hydrothermale Überprägung eines Gesteins-Massivs in den Pyrenäen. Sie stellten fest, dass hydrothermale Fluide, welche in Wechselwirkung mit verschiedenen Gesteinskörpern (Sedimente und Magmatite) stehen, zu einer großräumigen Homogenisierung der Strontiumisotopenverhältnisse von Gesteinen führen können. Sie wiesen auf die Gefahr der Fehlinterpretation hin, wenn vorgefundene Isotopensignaturen magmatischen Ereignissen zugeordnet werden, ohne den möglichen Einfluss von hydrothermalen Alteration zu würdigen. In einem konkreten Beispiel diskutierten sie einen Intrusivkörper, dessen Strontiumisotopensignatur zunächst einer Magmenmischung zugeschrieben wurde, welche allerdings nicht mit der erwarteten Herkunft aus dem Erdmantel in Einklang zu bringen war. Es zeigte sich, dass der untersuchte Pluton während einer prograden Metamorphose durch Fluide mit der Strontiumisotopensignatur angrenzender karbonatischer Sedimente überprägt worden war. Eine solch großräumige Homogenisierung der Strontiumisotopenverhältnisse in Gesteinen, welche petrographisch scheinbar nur leichte Alterationserscheinungen aufweisen, wurde zuvor eher mit magmatischen als mit Alterations-Prozessen in Zusammenhang gebracht.

GRAHAM ET AL. (1993) veröffentlichten eine Alterations-Studie an vulkanischen Gesteinen andesitischer Zusammensetzung. Rb-Sr-Isotopenverteilungen in Vulkaniten erscheinen aufgrund der starken hydrothermalen Überprägung während der Abkühlung dieser Gesteine problematisch. GRAHAM ET AL. (1993) stellten fest, dass durch starke Rb-Verluste im Gestein meist

zu hohe Alterszahlen aus der Bilanzierung des Rb-Sr-Systems dieser Gesteine errechnet werden. Sie konnten aber durch Leaching-Experimente die wirklichen Extrusions-Alter bestimmen und damit zeigen, dass sich verschiedene und wechselseitig überlagernde Strontiumisotopensignaturen durch Leaching-Experimente unterscheiden lassen.

Ein Literaturüberblick von HRADETZKY & LIPPOLT (1993) befasst sich mit der Interpretation von Gesamt-Gesteins-Isochronen von metamorphen, hydrothermal alterierten und verwitterten Gesteinen. In ihrer Arbeit sind zahlreiche Studien, die sich mit diesem Thema beschäftigt haben, diskutiert worden, um Interpretations-Grundlagen für solche Fallstudien zu formulieren. Eine der wichtigsten Feststellungen war, dass schon niedertemperaturige Alterationsprozesse (nicht-metamorph, < 200°C) zu einer Homogenisierung von Strontiumisotopen-Zusammensetzungen führen können. Die Homogenisierung kann über Distanzen im Zentimeter- bis Kilometer-Bereich erfolgen. Eine wesentliche Rolle hierbei spielen die zirkulierenden Fluide sowie die Mikrorisse im Gestein. In der Arbeit von HRADETZKY & LIPPOLT (1993) werden auch Beispiele angeführt, in denen unalteriert erscheinende Gesteine ein gestörtes Rb-Sr-System aufweisen. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass Rb-Sr-Altersberechnungen von Gesteinsproben, welche hydrothermale Alterationsprozesse erfahren haben, mit Skepsis zu behandeln sind.

BLUM & EREL (1997) untersuchten die Veränderung des Rb-Sr-Systems durch die Verwitterung von Gesteinen und die damit verknüpften Bodenbildungsprozesse. Sie gehörten zu den ersten, die den Einfluss der einzelnen Minerale auf die Strontiumisotope des gesamten Gesteins gegeneinander abwogen haben. Den größten Einfluss auf Veränderungen der Strontiumisotopie des Gesteins hat neben den Feldspäten, die eher „gewöhnliches“ bzw. „akzessorisches“ Strontium beherbergen, vor allen Dingen das Schichtgittersilikat Biotit. Es stellt den Hauptträger für radiogenes Strontium dar. Das im Biotit enthaltene Strontium kann

auf verschiedenen Gitterplätzen innerhalb des Schichtgitters sitzen. Aufgrund der unterschiedlich starken Bindungskräfte der Ionen im Kristallgitter werden diese Ionen durch Alterationsprozesse auch unterschiedlich schnell von ihren jeweiligen Gitterplätzen freigegeben. BLUM & EREL (1997) gelang es, anhand von Strontiumisotopenverhältnissen in Böden ein Alter der Bodenbildung abzuschätzen.

TAYLOR ET AL. (2000) führten Lösungsexperimente an zerkleinerten Biotit-Megakristallen durch und bestätigten die Ergebnisse von CLAUER (1981), dass schon nach sehr kurzer Zeit der überwiegende Teil der schwach gebundenen Ionen von der Lösung aufgenommen wird. Anschließend stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein und es werden nur noch geringe Mengen an Ionen gelöst. Allerdings konnten TAYLOR ET AL. (2000) den verschiedentlich vermuteten starken Kaliumverlust beim Kontakt der Biotitminerale mit den Fluiden nicht bestätigen. Es wurden während ihrer Experimente im Vergleich zu anderen Ionen nur geringfügig mehr Kaliumionen gelöst. Ein Unterschied in der Lösungsintensität von den Tetraeder- und Oktaederschichten konnte nicht festgestellt werden. Stattdessen wurden die Ionen aus beiden Schichten gleich effizient gelöst. Allerdings bestätigten TAYLOR ET AL. (2000) die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen, dass die Lösungsrate von  $^{87}\text{Sr}$  höher ist als die Lösungsrate von  $^{86}\text{Sr}$ . Deshalb findet man in alteriertem Biotit ein niedrigeres  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis als in unalteredem. Parallel zum  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis sinkt auch das  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis, allerdings mit bedeutend höherer Rate. Nach den Ergebnissen von TAYLOR ET AL. (2000) ergeben sich im Fall des Biotits Alterszahlen, berechnet aus der Rb-Sr-Altersgleichung, die mit steigendem Grad der Verwitterung abnehmen.

Eine der neuesten Arbeiten von EREL ET AL. (2004) wird im nachfolgenden Kapitel besprochen, da sie erstmals das Rb-Sr in Kombination mit dem U-Pb-Isotopensystem als Tracer eingesetzt haben.

#### 1.4.2 Die Anwendung des U-Pb-Systems bei Alterationsstudien

Eine der ersten Untersuchungen zu den Veränderungen des U-Pb-Systems durch die Alteration von Gesteinen stammt von ROSHOLT ET AL. (1973). Sie untersuchten den Uranverlust an granitoiden Gesteinen, um die Entstehung einer angrenzenden Uranlagerstätte zu erklären. Sie ermittelten anhand der Bleiisotopenverhältnisse einen zeitlichen Rahmen für die Lagerstätten-Entstehung und konnten anhand ihrer systematischen Studie des U-Pb-Systems folgende Erkenntnisse gewinnen: Für die Gesteine konnte ein Intrusionsalter von  $2790 \pm 80$  Ma und eine Bleiumverteilung im Gestein vor ca. 1640 Ma abgeschätzt werden. Während der Bleiumverteilung nahm der Mikroklin im Gestein signifikante Mengen an radiogenem Blei auf, ohne dass begleitende Lösungsprozesse nachgewiesen werden konnten. Der Uranverlust im Gestein, der bis zu 75 % des gesamten ursprünglichen Urans betrug (dies entspricht in diesem Gestein ca. 20 g Uran pro Tonne Gestein), konnte nicht direkt datiert werden, wurde aber anhand der Bleiisotopenverhältnisse einem tertiären Ereignis zugeordnet. Diese Arbeit geriet in den folgenden Jahren aus dem Blickfeld, obwohl sie wichtige Ansätze zur Untersuchung des Migrationsverhaltens von Uran und Blei aufzeigt.

AMES ET AL. (1983) untersuchten in zwei ähnlichen Arbeiten in Laborexperimenten das Adsorptionsverhalten von Uran, einerseits an die Schichtgittersilikate Biotit, Muskovit und Phlogopit, andererseits an amorphe Eisen-Oxyhydroxide. Sie konnten für die verschiedenen Minerale „Freundlich-Konstanten“ bestimmen und damit quantifizieren, welche Uran-Mengen an Mineralen in Abhängigkeit von der Urankonzentration in der umgebenden Lösung an diese gebunden werden. Die wichtigste Erkenntnis war, dass die Adsorption von Uran an Biotit im Unterschied zu Muskovit mit sinkender U-Konzentration in der umgebenden Lösung und zunehmender Temperatur erheblich zunimmt. Für hydro-

thermale Lösungen heißt das, dass mit zunehmender Temperatur die Mobilisierung von adsorptiv-gebundenem Uran entlang von Mikrorissen abnehmen kann. Sie stellten zudem fest, dass vorhandene oder neu gebildete Eisenhydroxide größere Mengen an Uran binden können, insbesondere wenn die Konzentration an Uran in der umgebenden Lösung niedrig und die Konzentration an Erd- sowie Alkalielementen hoch sind. AMES ET AL. (1983) wiesen in ihrer Studie aber auch darauf hin, dass solche Laborexperimente nur idealisierte Betrachtungen sind, so dass die beobachteten Trends nur unter Vorbehalt auf ein natürliches Milieu übertragbar sind.

Zwei neuere Arbeiten, die sich mit dem Thema der Uranadsorption an Eisenhydroxiden beschäftigen, wurden von BRUNO ET AL. (1995) und KRAWCYZK-BÄRSCH ET AL. (2004) publiziert. BRUNO ET AL. (1995) modellierten die Oberflächenbindung von Uran an Eisenoxiden. KRAWCYZK-BÄRSCH ET AL. (2004) untersuchten in „Batch“-Experimenten die Bildung von Eisenhydroxid-Kolloiden durch die Verwitterung von Chlorit und der damit verbundenen Adsorption von Uran durch diese Kolloide. Obwohl eine große Menge (bis zu 70 %) des in der Lösung befindlichen Urans durch diese Kolloide gebunden werden konnte, was einer überwiegenden Immobilisierung von Uran gleichzusetzen ist, beobachteten sie auch, dass andererseits die Kolloide sich von der Oberfläche des Chlorits lösen können, was wiederum eine Mobilisierung des zuvor adsorptiv gebundenen Urans darstellt. Allerdings wurde der Anteil des adsorptiv gebundenen Urans nur indirekt über die U-Konzentrationen in der verwendeten Versuchslösung bestimmt und es wurde keine Bestimmung des U-Gehalts im Chlorit durchgeführt.

TIEH ET AL. (1980) schlugen mit ihrer Studie über das Verhalten von Uran während der Verwitterung von Granit einen neuen Weg ein. Sie dokumentierten zunächst, dass die Verteilung von Uran in dem von ihnen untersuchten Granit sehr komplex ist, da Uran auf vielen verschiedenen Plätzen und in unterschiedlich gebundener Weise im

Granit anzutreffen ist: 1. „resistentes“ Uran: Uran, das fest in die Struktur von akzessorischen Mineralen (Zirkon, Apatit, Titanit,...) eingebunden ist. Obwohl diese Minerale nur in kleinen Mengen im Gestein auftreten, können sie auf Grund ihrer hohen Urankonzentrationen einen relevanten Beitrag zum Gesamt-Urangehalt des Gesteins leisten. 2. „intergranulares“ Uran: Dieses Uran ist entlang von Korngrenzen bzw. an die Oberflächen der Minerale gebunden. Hierzu zählen auch Alterationsprodukte wie Hydroxide und Tonminerale. 3. „Hintergrund“-Uran: Dieser Begriff bezeichnet Uran, welches in kleinen Konzentrationen in den Strukturen der Hauptminerale sitzt. Obwohl die Uran-Konzentrationen dieser Minerale gering sind, kann aufgrund der relativen Häufigkeit dieser Minerale im Gestein deren Uran ebenfalls eine wichtige Rolle in der Bilanzierung von Urangehalten im Gestein spielen.

GUTHRIE & KLEEMANN (1986) vertieften mit ihrer Arbeit das Wissen über die Uran-Verteilung im Granit: „Hintergrund“-Uran spielt nach ihrer Abschätzung für den Gesamturangehalt in frischen Gesteinen keine große Rolle, da sie im Schnitt nur ca. 5 % des Urans als in dieser Weise gebunden annehmen. Der größte Teil an Uran sitzt in den akzessorischen Mineralen (> 60 %), wohingegen der Anteil des „intergranularen“ Urans schon im frischen Gesteinen bis zu 10 % betragen kann. In alterierten Graniten haben sie folgende Uran-Trends beobachtet: 1. Der Anteil des „Hintergrund“-Urans nimmt mit der Alteration der Hauptminerale kontinuierlich ab. Es wird als „Uranyl-Ion“ über Fluide abgeführt. 2. Zu Beginn der Alteration nimmt der Gehalt des „intergranularen“ Urans insbesondere in den Alterationsprodukten wie Tonmineralen, Chlorit und Fe-Hydroxiden erheblich zu und kann bis zu 30 % des Gesamturangehaltes im Gestein betragen. Die Bildung der Sekundärminerale wirkt dem beginnenden Uranverlust des Gesteins, welcher aufgrund von leicht löslichen Mineralen wie z. B. Apatit erfolgen würde, entgegen. Dieser Prozess der sekundären Uran-Immobilisierung wurde aber nur in den frühen Stadien

der Alterationen festgestellt. Durch intensivere Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen wird das „intergranulare“ Uran in den Sekundärmineralen erneut mobilisiert. 3. Das Mobilisationsverhalten des „resistenten“ Urans ist stark von der Alterationsanfälligkeit der Minerale abhängig. Zirkon zum Beispiel verliert auch bei einer starken Alteration des Gesteins kaum Uran, wohingegen Minerale wie Apatit und Allanit ihr Uran sehr leicht freigeben.

Pionierarbeit auf dem Gebiet des Verhaltens von Bleiisotopen während der Verwitterung von granitoiden Gestein und der daraus resultierenden Altersabschätzung von Böden wurde von EREL ET AL. (1994) geleistet. Er wendete Bleiisotope als Tracer der Alterations- und Verwitterungs-Prozesse an. Seine Untersuchungen greifen auf Lösungsexperimente im Labor zurück. Er ermittelte über längere Zeiträume die Veränderung der Bleiisotopen-Zusammensetzung der Lösungen, welche mit einzelnen Mineralen und Gesamtgesteinsproben in Wechselwirkung traten, um die Bleiisotopenverteilungen in den Böden der Verwitterung bestimmter Minerale zuzuordnen. Diese Daten korrelierte er mit Bleiisotopen-Signaturen in solchen Böden, die sich oberhalb des verwitternden Gesteins gebildet hatten, um den Zeitraum der Bodenbildung abzuschätzen. Obwohl seine Studien, die im nachfolgenden aufgeführt werden, sich auf die Verwitterung von Gesteinen beziehen, haben sie dennoch hohe Relevanz für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit. EREL ET AL. (1994) stellten fest, dass während der beginnenden Verwitterung von Gesteinen insbesondere radiogene Bleikomponenten, welche aus Akzessorien wie Zirkon, Apatit, Titanit und Monazit stammten, freigegeben werden. Mit Fortschreiten der Verwitterung werden diese radiogenen Bleikomponenten durch „gewöhnliches“ Blei aus Kalifeldspäten verdünnt. Das heißt, dass mit zunehmender Verwitterung des Gesteins die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - sowie die  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse abnehmen.

HARLAVAN & EREL (2002) vertieften mit ihrer Arbeit das Wissen über die Verwitte-

rung der einzelnen Minerale und der damit verbundenen Bleiisotopenverteilungen. Sie zeigten, dass zu Beginn der Lösungsexperimente die Bleiisotope der Lösung ausschließlich durch Blei aus Apatit bestimmt wurden, welches viermal schneller als Titanit verwittert. In der zweiten Phase wurden die Bleiisotope neben Apatit auch von Allanit beeinflusst. Anschließend setzten sich in den Lösungen langsam die weniger radiogenen Bleiisotopenkomponenten der Hauptminerale durch. Dabei stellten HARLAVAN & EREL (2002) fest, dass Plagioklas den größten Beitrag an freiwerdendem Blei beisteuerte. Obwohl Kalifeldspat sehr viel des gesamten Bleis, welches im Gestein zu finden ist, enthält, nimmt dieses Mineral erst im Endstadium der Verwitterung einen Einfluss auf die Bleiisotopen-Zusammensetzung der Lösung. Biotit wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da sein Beitrag an Blei zum Gesamtsystem sehr gering ist. Man konnte allerdings feststellen, dass Biotit unter den Granit-Hauptmineralen am schnellsten durch Verwitterungsprozesse zersetzt wird.

EREL ET AL. (2004) weiteten in ihrer Arbeit die Lösungsexperimente auch auf das Mineral Biotit aus und verglichen in ihren Verwitterungsstudien die Bleiisotopenverhältnisse mit Strontium-Isotopen-Verteilungen und mit chemischen Daten der Hauptelemente. Sie stellten fest, dass im Widerspruch zu der allgemeinen Vermutung, dass die Pb-Isotope im Gestein durch die Schwerminerale kontrolliert werden, hauptsächlich die Feldspäte und Biotite die Blei- und Sr-Isotopie kontrollieren. Blei und Strontium verhielten sich in der Studie meist ähnlich, wobei folgende Unterschiede festgestellt wurden: Biotit dominiert aufgrund der Strontiumabgabe aus den Zwischenschichten den  $^{87}\text{Sr}$ -Gehalt in den Lösungen, wobei von den Apatiten und Calcitmineralen nur ganz zu Beginn der Experimente ebenfalls Beiträge zu beobachten waren. In späteren Stadien der Lösungsexperimente nahm der Einfluss des Strontiums zu, welches aus den Feldspäten stammte. Dadurch stellte sich in der weiteren Experimentabfolge ein konstantes

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis ein. Ein Anstieg in den Bleiisotopenverhältnissen setzte erst zu einem späten Zeitpunkt ein. Die Zusammensetzung dieser Isotopenverhältnisse wurde ebenfalls von Biotit/Chlorit und Apatit kontrolliert. Die Feldspäte gaben zu Beginn bevorzugt radiogenes Blei frei. Dies geht jedoch möglicherweise nicht auf Reaktionen der Feldspäte selbst zurück, sondern auf Verunreinigungen von Eisenkonkretionen, welche auf der Oberfläche der Feldspäte gesessen haben. Im Gegensatz zum Strontium dauerte es im Bleisystem bedeutend länger, bis sich im Verlauf der Lösungsexperimente eine konstante Isotopenzusammensetzung einstellte, die den Feldspäten zugeordnet werden konnte. Dies weist auf eine noch komplexere Konfiguration des U-Pb-Systems im Mineralverband des untersuchten Gesteins hin. Obwohl in ihrer Arbeit auch auf die Bedeutung des Minerals Biotit hingewiesen wurde, nicht nur für den Strontium- sondern auch für den Bleihaushalt im Gestein, sind die Daten in Bezug auf die Bleiisotope aufgrund der vielen Schwermineraleinschlüsse im Biotit nur mit Einschränkungen interpretierbar. Die Interpretation der Daten von EREL ET AL. (2004) ist dadurch problematisch, dass die Mineralpräparate nicht rein waren (teilweise ist der Reinheitsgrad kleiner 70 %) und dass nicht zwischen den Mineralen Biotit und Chlorit unterschieden wurde. Bis heute fehlen Untersuchungen über die Veränderungen des Rb-Sr- sowie des U-Pb-Systems durch die Umwandlung von Biotit in Chlorit. Zudem wurde aufgrund der geringen Bleikonzentrationen in den Lösungen auch auf die Analyse des Nuklids  $^{204}\text{Pb}$  verzichtet, so dass die Bleidaten-Trends in der Studie von EREL ET AL. (2004) nicht mit  $^{204}\text{Pb}$ -normierten Bleiisotopenverhältnissen diskutiert werden können.

## 2. GEOLOGIE

In diesem Kapitel wird die Probenlokalität sowie regionalgeologische Entwicklung der Lokalität vorgestellt. Des Weiteren werden die petrologischen Merkmale der unterschiedlich stark alterierten, untersuchten Proben beschrieben.

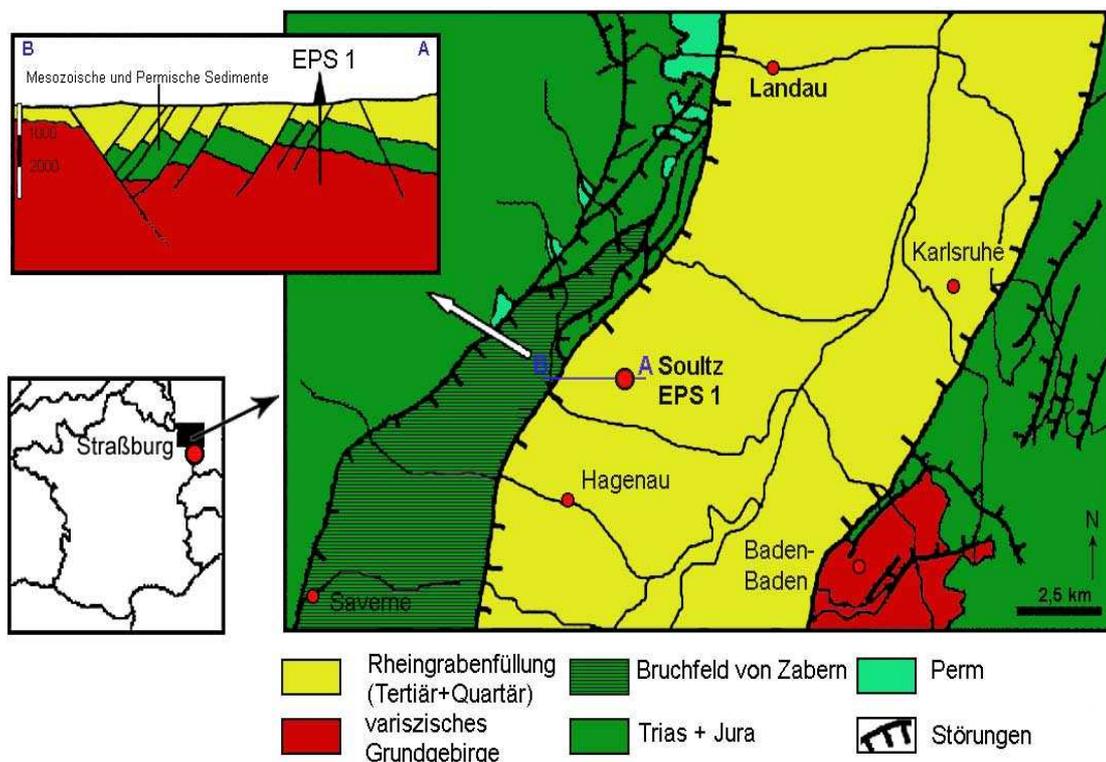
### 2.1. Lokalität

Die Bohrung (EPS 1), aus der die untersuchten Bohrkernstämme stammten, wurde im Rahmen des europäischen Hot-Dry-Rock Projekts (HDR) bei Soultz-sous-Forêts durchgeführt, da hier ein besonders hoher geothermischer Gradient (zwischen 5° und 10°C pro 100 m) vorliegt (GENTER ET AL. 2000; SCHELLSCHMIDT & CLAUSER 1996). Die Lokalität „Soultz-sous-Forêts“ befindet sich im Oberrheingraben (ORG) ca. 40 km nördlich von Straßburg und ca. 12 km südwestlich von Karlsruhe (Abb. 2-1). Der Oberrheingraben stellt eine der bekanntesten Rift-Strukturen in Mitteleuropa dar und

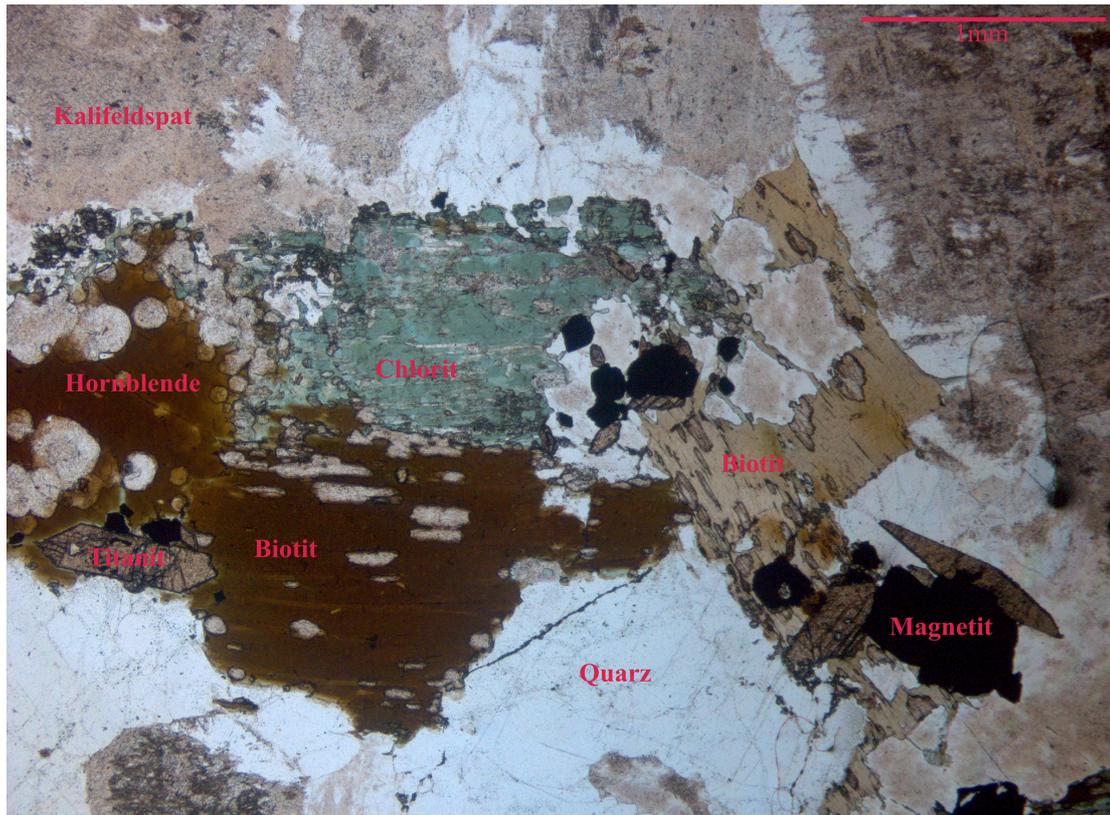
hat eine Länge von ca. 300 km und eine Breite zwischen 30 und 40 km (ZIEGLER 1996; SCHUMACHER 2002).

Bei dem Bohrloch EPS 1 handelt es sich um ein altes Ölbohrloch, das im Jahre 1990/91 von 830 m auf 2227 m abgeteuft wurde. Der Granit des Grundgebirges wurde bei 1417 m angebohrt und der Pluton von Soultz-sous-Forêts wurde somit auf einer Länge von 810 m kontinuierlich erschlossen.

Der Soultz-sous-Forêts Granit gehört zu einer Serie von I-Typ-Intrusivkörpern, die in Zusammenhang mit der varizischen Orogenese entstanden sind (GENTER 1989; ALTHERR 2000). Innerhalb der Einteilung der varizischen Orogenese ist der Soultz-Granit einer der wenigen aufgeschlossenen Plutone innerhalb der Saxothuringischen Zone und der einzige Aufschluss an saxothuringischen Intrusivkörpern innerhalb des Oberrheingrabens (STUSSI & ROYER 1994).



**Abb. 2-1:** Schematische geologische Karte des Oberrheingrabens nördlich von Straßburg mit Schnitt „A-B“ durch die Bohrung EPS 1 (verändert nach Sausse 2001)



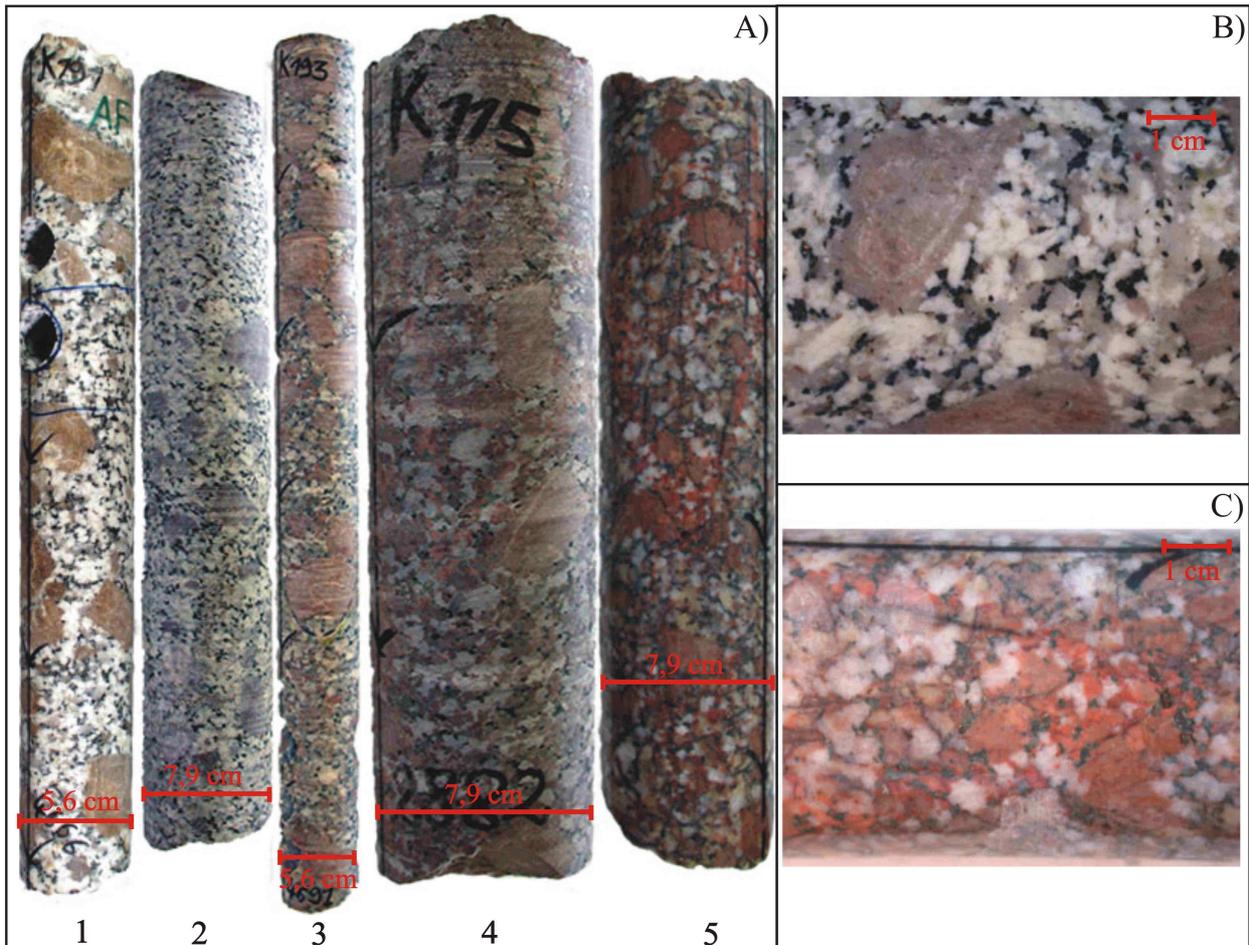
**Abb. 2-2:** Dünnschliffaufnahme des Kernstücks K96. Zu erkennen ist die Umwandlung von Biotit in Chlorit und von Hornblende in Titanit und Magnetit. Der Kalifeldspat weist eine leichte Serizitisierung auf.

## 2.2. Petrologie des Soutz-sous-Forêts Granits

Der Granit von Soutz ist ein porphyrischer Granit mit großen Kalifeldspateinsprenglingen (Abb. 2-2). Als Hauptminerale treten Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Biotit und teilweise Hornblende auf. Des Weiteren sind Apatit, Titanit, Magnetit und Zirkon als akzessorische Mineralien enthalten (GENTER & TRINEAU 1991). Die Farbe des Gesteins reicht in frischen Gesteinspartien von weißgrau bis rötlich. Das Erscheinungsbild stark alterierter Gesteinsareale ist hingegen durch grünliche, braune oder orange Färbung und von einem kataklastischen Gefüge geprägt.

Im Soutz-Granit werden grundsätzlich zwei Typen der Alteration unterschieden, die stellenweise unterschiedlich stark ausgeprägt sind und sich auch gegenseitig überlagern können (GENTER ET AL. 1989; TRINEAU ET AL. 1991; JACQUEMONT 2002):

1. „Pervasive Alteration“: Diese Art der Alteration fand während oder kurz nach der Abkühlung des Magmas statt und hat somit den gesamten Gesteinskörper erfasst. Sie ist aber in verschiedenen Bereichen unterschiedlich stark ausgeprägt und zeichnet sich durch das Auftreten von sekundären Mineralien wie Karbonat, Epidote, Illit, Prehnit, Eisenoxiden und vor allem Chlorit aus. Das Gestein hat zumeist durch die Hämatitisierung der großen Kalifeldspateinsprenglinge ein rötliches oder durch die Chloritisierung von Biotit ein grünliches Erscheinungsbild (Abb. 2-3). Die Umwandlung von Biotit in Chlorit scheint hierbei einer der wichtigsten und frühesten Prozesse. Basierend auf der Analyse von Flüssigkeits-Einschlüssen in Quarz wurde für diese hydrothermalen Lösungen eine mittlere Salinität (2-7 wt% eq. NaCl) und Temperaturen von 180 – 340°C bestimmt (DUBOIS ET AL. 1996)

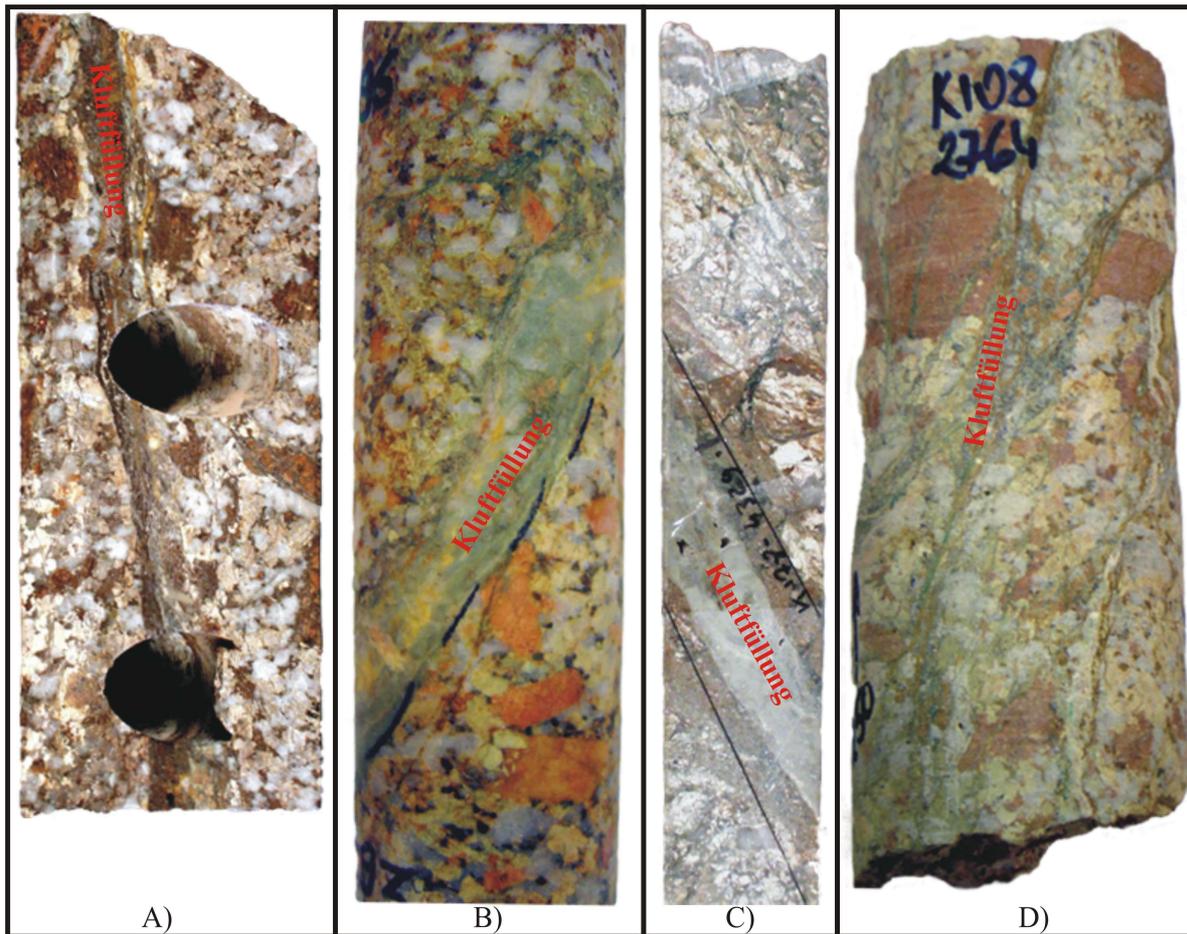


**Abb. 2-3:** „pervasive“ alterierte Bohrkerne; A): Kern 1 stellt eine der frischesten Granitproben dar. Kern 2+3 weisen eine erhöhte Serizitisierung der Plagioklase (weißlich bis gelbliches Erscheinungsbild) auf. Kern 4+5 hingegen zeigen eine intensivere Rotfärbung durch die Hämatitisierung von Kalifeldspat sowie eine Grünfärbung durch die Chloritisierung von Biotit. B): Nahaufnahme einer frischen Gesteinsprobe. C): Nahaufnahme von „Kern 5“. Es sind durch Chlorit verfüllte Adern zu erkennen. Diese Gesteinsprobe stellt somit einen Übergang von „pervasive“ zu „vein“ alterierten Gesteinen.

2. „Vein Alteration“: Diese Art der Alteration wird auf eine intensive Wechselwirkung zwischen dem Gestein und hydrothermalen, entlang von natürlichen Störungs- und Klufflächen zirkulierenden Lösungen zurückgeführt. Sie ist zumeist auf eng begrenzte Bereiche entlang dieser Wegsamkeiten beschränkt und zeichnet sich durch eine intensive Rot-Braun-, Orange- bzw. Grünfärbung des Gesteins aus (Abb. 2-4). Bei diesem Typ der Alteration wurde die primäre Mineralparagenese teilweise komplett aufgelöst und es kam zur Neubildung von Sekundärmineralen wie Tonminerale (Illit und Smektit), Karbonate, Bleiglanz, Pyrit, Eisenoxiden, sekundärem Kalifeldspat und Quarz.

### 2.3. Alterationsgeschichte des Soutz-Granit und geologische Entwicklung der Oberrheingraben-Region

Das Intrusionsalter bzw. Kristallisationsalter wurde von ALEXANDROV ET AL. (2001) mittels U-Pb-Methode an Zirkonen auf 331 +/- 9 Ma datiert. Abkühlalter wurden von DUBOIS ET AL. (1994) mittels K/Ar-Methode auf 320 +/- 5 Ma und von RUMMEL (1991) mittels Rb-Sr-Gesteinsisochrone auf 325 +/- 6 Ma bestimmt. Damit ordnet sich der Soutz-sous-Forêts-Pluton in die Reihe der spät-varizischen Magmatite der Saxothuringischen Zone ein. Die Intrusionsalter der Plutone, welche entlang der Oberrheingrabenflanken (Nord-Vogesen sowie



**Abb. 2-4:** „vein“-alterierte Kerne: Es sind deutlich die Kluftfüllungen entlang der Störungsflächen zu erkennen. Die Kluftfüllungen der Kerne werden von unterschiedlichen Sekundärmineralen dominiert: in Kern „A“) von Hämatit und weiteren Eisenmineralen; in Kern „B“) von Chlorit; in Kern „C“) von Quarz und in Kern „D“) von Tonmineralen und Chlorit. Das umgebende Gestein besteht aus einer Mischung aus Tonmineralen, Chlorit, Eisenoxiden sowie Kalifeldspat und ist durch ein kataklastisches Gefüge geprägt. (Der Kerndurchmesser beträgt 7,9 cm)

N-Schwarzwald) aufgeschlossen sind, reichen von ca. 340 Ma bis 330 Ma (z. B. ALTHERR ET AL. 2000). STUSSI & ROYER (1994) bestimmten die Initial-Drücke im Gestein während der Intrusion des Plutons auf 0,3 – 0,4 GPa. Dies entspricht einer Intrusionstiefe von ca. 10 km.

Während der spätvariszischen Abkühlung fand bereits eine propylitische Alteration des Gesteins statt, welche durch die Zirkulationen von hydrothermalen Wässern entlang von Mikrorissen innerhalb des Plutons stattfand (Abb. 2-5). Diese Autosomatose erfasste alle erschlossenen Bereiche des Pluton, allerdings in unterschiedlich starker Ausprägung. Sie wird als „pervasive Alteration“ oder „alteration stage I“ (s. Kapitel 2.2) bezeichnet (SAUSSEE ET AL. 1998; JUST 2005).

Nach der Vereinigung der Kontinente „Gondwana“ und „Laurussia“, deren Kollision zur varizischen Orogenese führte (WALTER 1998), wurde der Pluton relativ schnell exhumiert. Dies ist an der erodierten Diskordanzfläche des Granits zu überlagernden permischen Sedimenten erkennbar (GENTER ET AL. 1989). Diese Oberflächen- (Verwitterungs-) Exposition des Soultz Granits führte zu einer Wechselwirkung des Granits mit meteorischen Wässern. Dadurch kam es zu der Ausbildung einer Verwitterungszone, die obersten 100 m des Granitskörpers erfassend (GENTER ET AL. 1989). Dieser Bereich ist durch das verstärkte Auftreten von Oxiden gekennzeichnet (JUST 2005).

Im Ober-Karbon und Unter-Perm wurde Zentral-Europa von großräumigen extensi-

ven Beckenbildungs-Prozessen erfasst. Sie waren begleitet von starken vulkanischen Aktivitäten (z.B. LIPPOLT ET AL. 1983) und von teilweise intensiver hydrothermaler Überprägung der Gesteine (BENEK ET AL. 1996). Von dieser erhöhten Fluidaktivität, induziert durch den Perm-Vulkanismus (SIMON 1990), wurde auch der Soultz-Granit erfasst, wie K-Ar-Datierungen an Illiten von SCHLEICHER ET AL. (2006), zeigen. Diese Illite wurden bei Temperaturen zwischen 125 – 300°C gebildet.

Nach der oberflächennahen Lage des Plutons setzte im Mesozoikum eine Versenkung des Plutons ein. Das auflagernde, mesozoische Sedimentpaket wuchs auf eine max. Mächtigkeit von ca. 2 km in dieser Region an (WALTER 1998), wodurch der Granit wieder in größere Tiefen versenkt wurde. SCHLEICHER ET AL. (2006), konnten eine Neubildung von Illiten jurassischer Alter im Soultz Granit nachweisen und einen Temperaturbereich für die Bildung dieser Illite von 130-170°C abschätzen. Es ist bekannt, dass im Jura eine großräumige Zirkulationen von Fluiden in Mitteleuropa stattfand (z.B. MITCHELL & HALLIDAY 1976), welche auch die Oberrheingrabenregion erfasste. Dies ist durch Lagerstätten mit jurassischen Bildungsaltern im Schwarzwald belegt. (MEYER ET AL. 2000; BROCKAMP ET AL. 1994). Der Rift-Prozess, welcher zur Bildung des Oberrheingrabens führte, setzte im Tertiär vor max. 60 Ma ein. ILLIES (1965) vermutet magmatische Intrusionen in Tiefen von 80 bis 100 km begleitet von einer Aufdomung der Mantel-Krusten-Grenze als Ursache für den Rift-Prozess. Hingegen gehen TURTCOTTE & OXBURGH (1973) von Spannungen in der Kruste aus, die dazu führten, dass heißes Mantelmaterial in höhere Bereiche der Kruste vordringen konnte und es sich bei der Aufdomung und den vulkanischen Aktivitäten eher um sekundäre Prozesse gehandelt hat.

Bis heute ist in der Rheingrabenregion ein hoher Temperaturgradient anzutreffen. Dem tertiären Rifting-Ereignis werden die zahlreichen auftretenden Kluffstrukturen im Soultz-Granit zum überwiegenden Teil zugeordnet (GENTER & TRINEAU 1996). Durch die Bruchtektonik des Gesteins sowie der erhöhten Temperatur kam es in der Oberrheingraben-Region seit dem Tertiär zu einer verstärkten Zirkulation von Hydrothermallösungen.

Aufgrund dieser „Alterationsgeschichte“ kann der Soultz-sous-Forêts Granit als ein ausgezeichnetes Archiv für multiepisodische Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen angesehen und eingesetzt werden. Ebenso können, aufgrund der Vielzahl von Untersuchungen des Soultz-Granits als auch der Grundgebirgsaufschlüsse entlang der Flanken des Oberrheingrabens, die Rahmen-

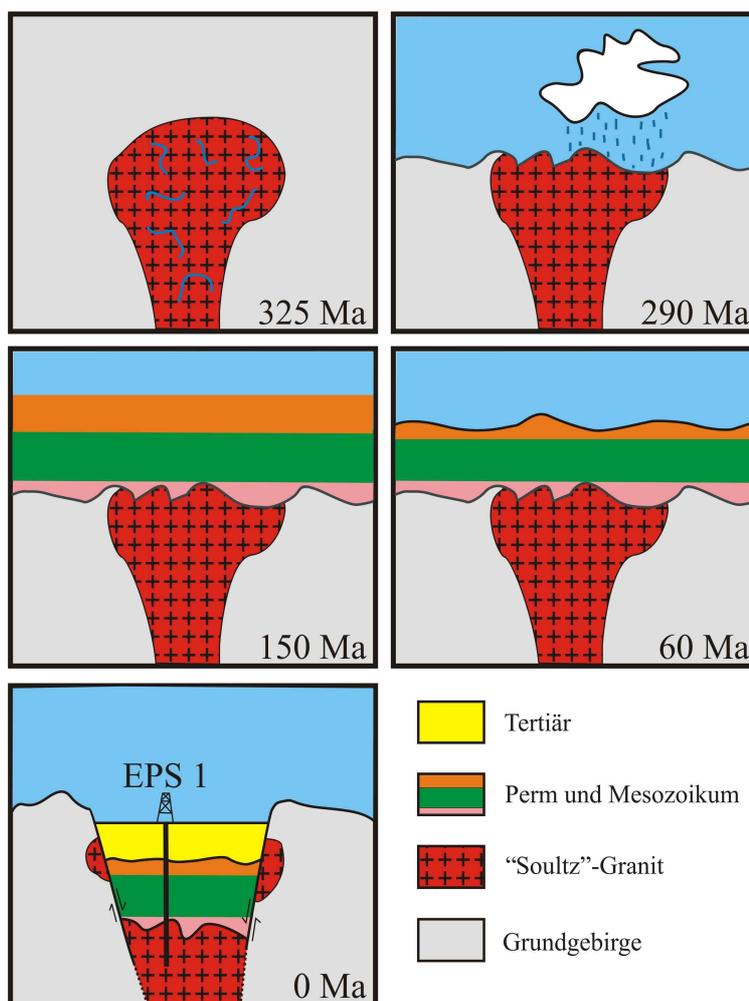


Abb. 2-5: schematische Darstellung der Entwicklungsgeschichte des „Soultz-Granits“

bedingungen für die verschiedenen Alterationsphasen abgeschätzt werden. Dadurch stellt der Soultz-Granit ein „natürliches Labor“ dar, in dem während der letzten 325 Ma folgende Stufen der Alteration abgelaufen sind:

**1. 325 Ma (Grenze Unter-/Ober-Karbon):** Konsolidierung des Intrusionskörpers mit Veränderung der Mineralparagenese durch propylitische Prozesse;

**2. 325 Ma bis 260 Ma (Ober-Karbon bis Ober-Perm):** rasche Freilegung des Plutons, Exposition an der Oberfläche verbunden mit der Verwitterung der obersten 100 m; anschließende Bedeckung mit einem dünnen Schichtpaket an oberpermischen Sedimenten;

**3. 260 Ma bis 65 Ma (Ober-Perm bis Tertiär):** erneute Versenkung des Plutons in größere Tiefen und Bedeckung mit mesozoischen Sedimenten. Die Versenkungsphase war später begleitet von einer hydrothermalen Überprägung während der Jura und Kreide (205 Ma bis 135 Ma);

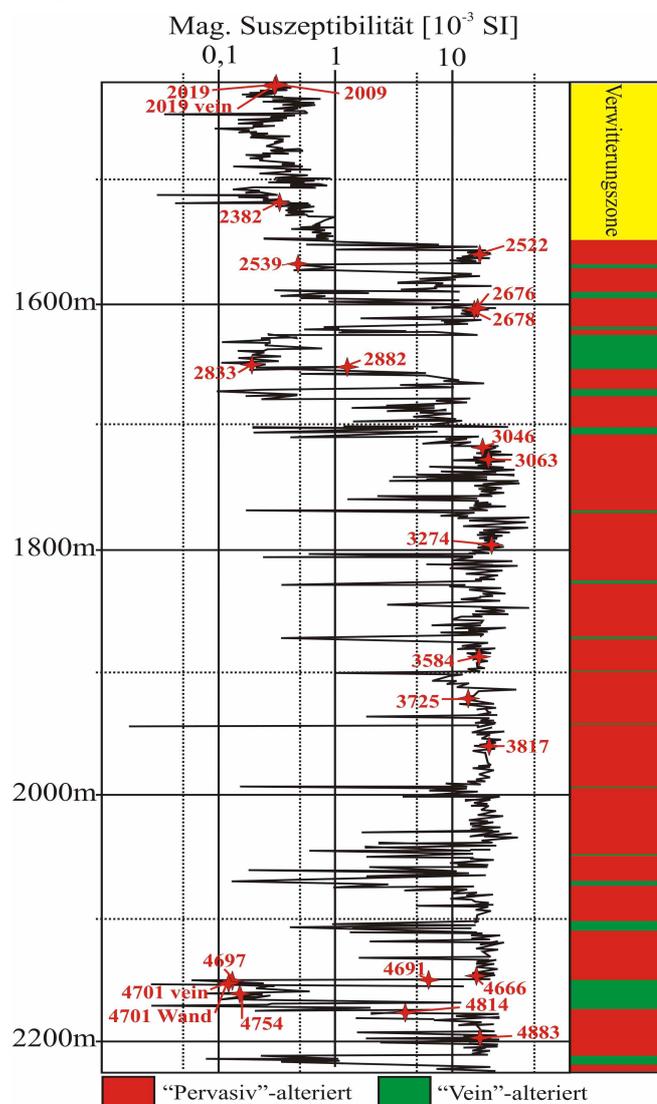
**4. 65 Ma bis heute (Tertiär bis Gegenwart):** Oberrheingrabenbildung mit starker Bruchtektonik und erhöhtem geothermischen Gradienten mit verstärkter hydrothermalen Aktivität.

#### 2.4. Probenauswahl und Probenbeschreibung

Die Auswahl des Probenmaterials erfolgte im Kernlager von Soultz-sous-Forêts anhand von makroskopischen Merkmalen („Erscheinungsbild“ der einzelnen Minerale). Als weiteres Auswahlkriterium wurden an den Kernen vor Ort Suszeptibilitätsmessungen mittels Hand-Kappameter durchgeführt, da eine alterationsbedingte Veränderung der originalen Mineralparagenese im Gestein mit der Umwandlung von Magnetit in Hämatit beginnt (RUMMEL

1991)(Abb. 2-6). So erreichen die „frischesten“ Gesteine des Soultz-Granits Messwerte von bis zu  $20 \cdot 10^{-3}$  SI, wohingegen die Suszeptibilität bei einer fortschreitenden Hämatitisierung sehr schnell auf 0 SI sinkt (JUST 2005). Die Kernabschnitte wurden anschließend im Labor hinsichtlich ihrer Petrographie mittels Dünnschliffanalysen näher untersucht.

Die untersuchten Kernabschnitte werden in dieser Arbeit grob in drei verschiedene Gruppen unterteilt, um die Benennung zu vereinfachen. Es sollte aber beachtet werden, dass es durchaus größere petrographische Unterschiede innerhalb einer Gruppe geben kann:



**Abb. 2-6:** Suszeptibilitätskurve des Bohrlochs „EPS1“. Die roten Zahlen geben die beprobten Kernstücke wieder. Es ist eindeutig ein Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und dem „Alterationsgrad“ des Gesteins erkennbar. (verändert nach Rummel, 1991)

**a) „frische Kernabschnitte“:**

Die Gesteine dieser Kernabschnitte wurden durch hydrothermale Lösungen alteriert, welche entlang von Mikrorissen zirkulierten (JAQUEMONT 2002). Sie zeichnen sich durch rotgefärbte Kalifeldspat-Megakristalle und glänzenden schwarzen Biotit aus (Abb. 2-7). Die Alteration bewirkte eine leichte bis mittelstarke Serizitisation bzw. Albitisierung der Feldspäte. Der Chloritgehalt in den Biotiten liegt unter 10 %. Magnetit dominiert klar die Gruppe der Eisenminerale. Unter den Sekundärmineralen sind kleine Mengen (<0,1 %) an Prehnit, Calcit und Illit zu beobachten. Aus dieser Kernabschnitt-Gruppe wurden die Mineralpräparate für die Feldspat-, Biotit- und Apatituntersuchungen gewonnen.

**b) „alterierte Kernabschnitte“**

Diese Gruppe zeichnet sich insbesondere durch eine verstärkte Alteration der Feldspäte aus. Die Kalifeldspäte sind stark serizitisiert und sind wie die Plagioklase durch einen höheren Anteil an Tonmineralen gekennzeichnet. Der Biotit wurde fast vollständig durch Chlorit ersetzt. Ebenso überwiegt der Hämatitanteil im Gestein eindeutig gegenüber dem Magnetitanteil. Es ist eine Gruppe, in der neben dem originalen Mineralbestand schon ein größerer Anteil an Sekundärmineralen auftritt. Sie treten in den Randbereichen von stark zerklüfteten Zonen auf, innerhalb derer es zu einer sehr hohen Fluidaktivität kam.

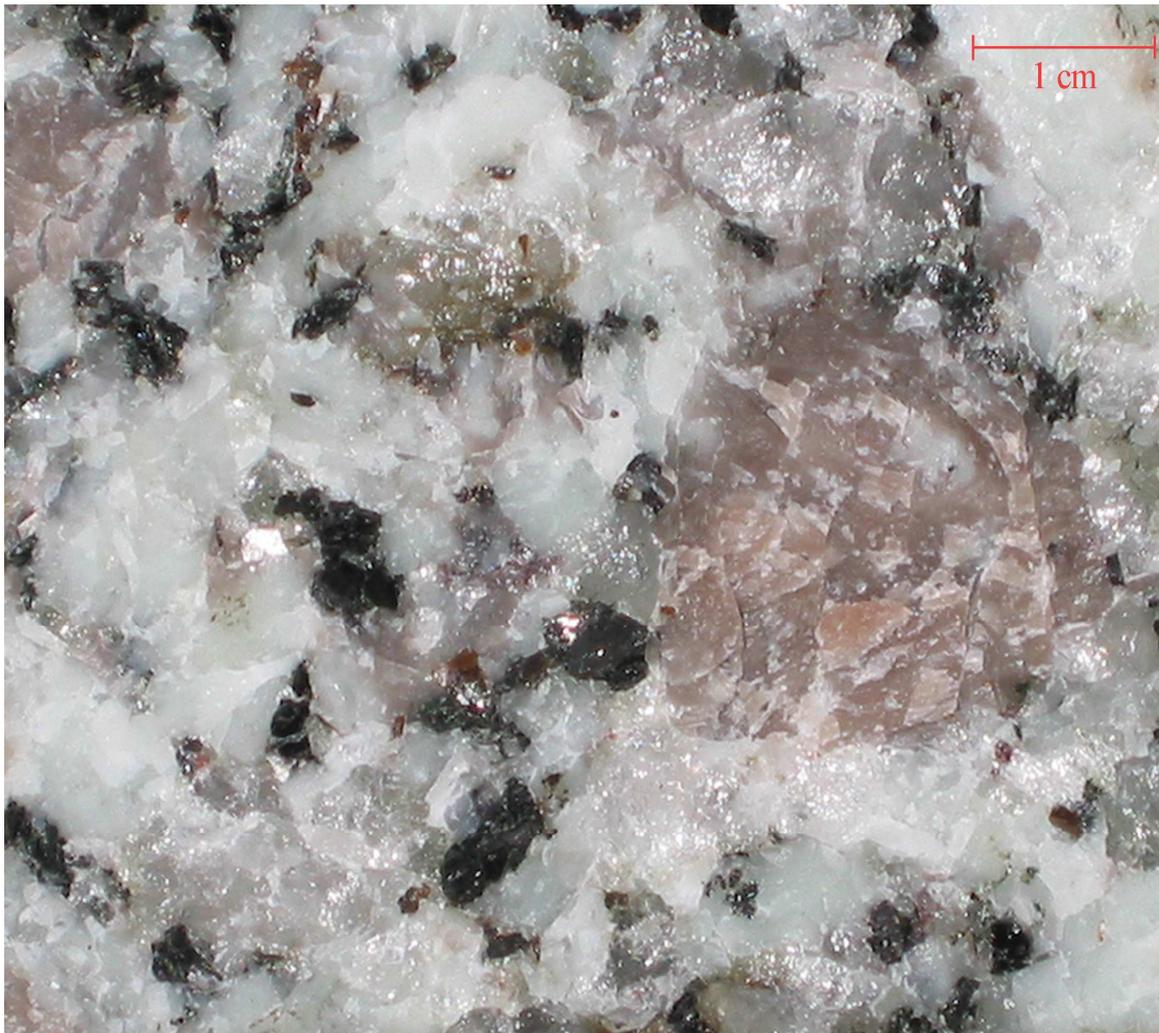


Abb. 2-7: Aufnahme einer frischen Gesteinsprobe.

**c) „vein-alterierte Kernabschnitte“**

Diese Gruppe wird von kataklastischen Gesteinen innerhalb von Störungszonen gebildet, in denen es zu sehr intensiven Wechselwirkungen zwischen hydrothermalen Lösungen und dem festen Gestein kam. Ihr Auftreten ist lokal eng auf bestimmte Zonen im Granit beschränkt. Sie werden von der Tonmineralfraktion (ins Besondere Illit) dominiert. Die ursprüngliche Mineralparagenese blieb nicht erhalten. Neben den Tonmineralen treten in den Gesteinen dieser Gruppe sekundärer Kalifeldspat sowie Quarz, Chlorit, Ankerit, Calcit und Hämatit auf.

### 3. METHODIK

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewendeten Methoden vorgestellt. Diese umfassen die Aufbereitung der Mineral- und Gesteinsproben sowie die nasschemische Vorbereitung der Präparate. Des Weiteren wird ein Einblick in die Messtechnik des TIMS- Analyseverfahrens gegeben.

#### 3.1. Probenaufbereitung

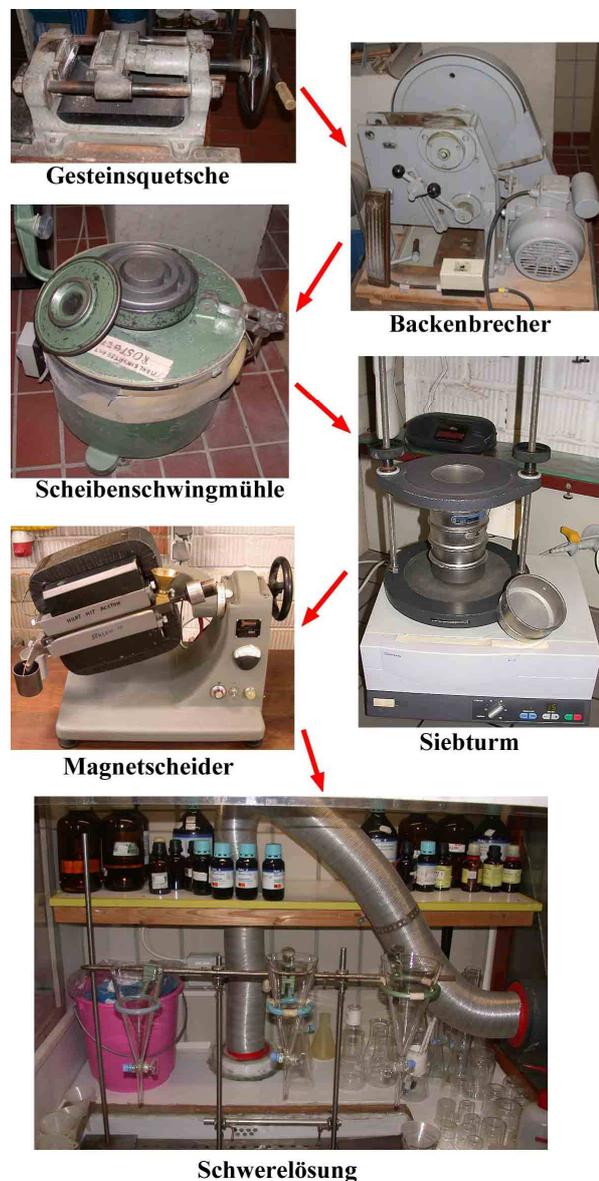
##### 3.1.1. Mineralpräparat-Herstellung

Die Kerne wurden mit einer Gesteinsquetsche (Abb. 3-1) in ca. 4 cm große Stücke zerbrochen und anschließend in einem Backenbrecher auf eine Korngröße von ca. 1 cm zerkleinert. Nach diesem Schritt wurden bereits die Gesteinsaliquote entnommen, um den Verlust an Mineralen, die sehr schnell in die Staubfraktion ( $< 50 \mu\text{m}$ ) übergehen, möglichst gering zu halten. Im nächsten Schritt wurde mit einer Scheibenschwingmühle versucht, den Kornverband möglichst schonend entlang der natürlichen Korngrenzen aufzubrechen.

Das so entstandene Pulver ( $< 500 \mu\text{m}$ ) wurde anschließend mit einem Siebsatz in verschiedene Kornfraktionen aufgeteilt. Für die Apatit- und Biotit/Chlorit – Präparate wurde eine Korngröße von  $100 - 200 \mu\text{m}$ , für die Feldspatpräparate eine Korngröße von  $200 - 315 \mu\text{m}$  gewählt. Die gröbere Kornfraktion wurde mit Wasser gespült („geschlämmt“), um die Staubfraktion zu entfernen. Für die Herstellung der Biotit/Chlorit – Präparate wurde eine spezielle Aufbereitungsstrategie angewendet, die im nachfolgenden detaillierter beschrieben wird.

Danach wurden die Minerale in einem „Magnetscheider“ anhand ihrer magnetischen Suszeptibilität separiert. Hierdurch werden die Minerale mit hohem Eisengehalt (in der Regel dunkle Minerale wie Biotit) von den Mineralen mit niedrigem Eisengehalt (in der Regel helle Minerale wie Feldspäte und Apatit) getrennt.

Anschließend wurde der Dichteunterschied der verschiedenen Minerale ausgenutzt. Mit Hilfe der untereinander mischbaren Schwerelösungen Dibrommethan, Tetrabrommethan und Methyleniodid konnten Lösungen des Dichtebereichs von  $2,18 \text{ g/cm}^3$  bis  $3,32 \text{ g/cm}^3$  hergestellt und die einzelnen Minerale voneinander separiert werden. Um Schwerelösungsreste zu entfernen, welche nach der Schwereretrennung noch an den Körnern haften bleiben, wurden die einzelnen Mineralseparate mit Aceton im Ultraschallbad gewaschen. Als letzter Schritt wurden unter dem Binokular eventuelle Verunreinigungen des Präparates wie z. B.



**Abb. 3-1:** Aufbereitungsschritte (s. Text für nähere Erläuterungen)

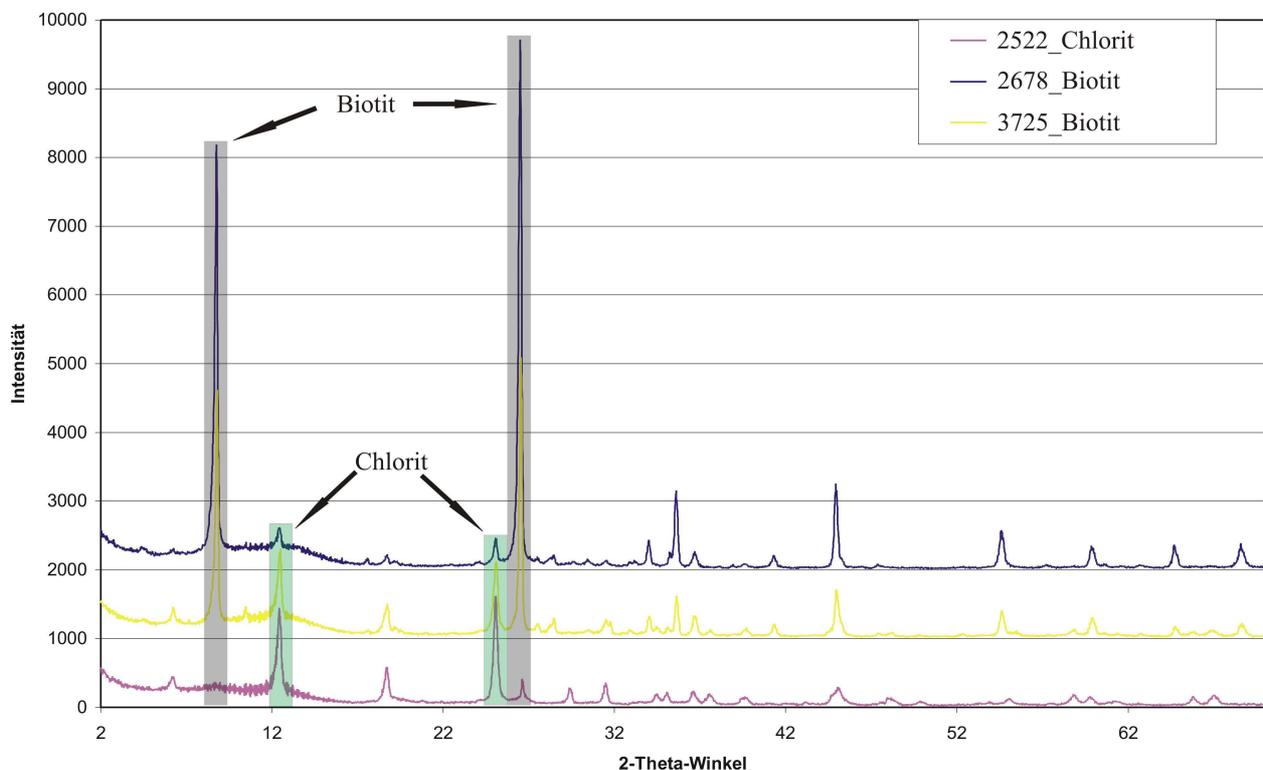
Verwachsungen mit unerwünschten Mineralen ausgelesen und der Reinheitsgrad mittels Röntgendiffraktometrie-Analyse überprüft.

Wie zuvor bereits erwähnt, wurde für die Herstellung der Biotit- und Chloritpräparate eine spezielle Aufbereitungstechnik angewendet, da man vermeiden wollte, dass unbeabsichtigte Lösungsprozesse durch Fluide, wie z. B. Aceton, Wasser und Schwerlösungen, schon während der Gesteinsaufbereitung auftreten. Bisher ist über das U-Pb-System des Biotits bzw. Chlorits so wenig bekannt (s. Kapitel 1.4), dass man nicht davon ausgehen kann, dass konventionelle Aufbereitungstechniken die in-situ Informationen nicht bereits verändern können.

Aus diesem Grund wurden die 100 – 200  $\mu\text{m}$  Kornfraktionen nach dem Sieben nicht gewaschen, sondern direkt in den Magnetscheider eingebracht. Nach einer Anreicherung des Biotits in der „dunklen“ Fraktion auf über 80 % mit Hilfe mehrerer Magnetscheider-Durchgänge wurde die anhaftende Staubfraktion ausgeblasen, wobei die ge-

genseitige Abrasion der Biotitplättchen ausgenutzt wurde. Mit dieser Methode konnte weit über 99 % der Staubfraktion entfernt werden. Anschließend wurde durch weitere Durchgänge im Magnetscheider der Biotitgehalt des Präparates auf ca. 90 % erhöht. Mittels Magnetscheider konnte auch eine Trennung von Biotit und Chlorit erfolgen.

Für die weitere Anreicherung wurde die Blättchenform des Biotits ausgenutzt. In einer speziellen Apparatur wurde das Vorpräparat in einen Luftstrom eingebracht, welcher die flachen Biotitplättchen „ausbläst“, wohingegen Minerale mit einem kompakteren Habitus wie Feldspäte und Quarz in einer Röhre zurückbleiben. Anschließend wurde das Biotitpräparat auf einem Blatt Papier aufgestreut und das Papier in eine vertikale Position gebracht. Der Biotit bleibt aufgrund seiner Blättchenform am Papier heften, wohingegen andere Minerale herunterrieseln. Nach diesen Aufbereitungsschritten betrug der Reinheitsgrad des Biotitpräparates über 99 %. Letzte Verunreinigungen wie Biotitkörner mit „Eisenkrusten“ wurden abschließend unter dem



**Abb. 3-2:** Röntgendiffraktometrie-Analyse von drei Biotit/Chlorit-Präparaten. Präparat „2678“ zeigt nur einen geringen Chloritisierungsgrad. Präparat „3725“ hingegen besitzt einen erhöhten Chloritanteil. Präparat „2522“ besteht zum Großteil aus Chlorit, und der Biotitanteil tritt in den Hintergrund.

Binokular ausgelesen und der Chloritisierungsgrad mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (Abb. 3-2).

### 3.1.2. Biotit-Leaching-Experimente

Für die Lösungsexperimente wurden ca. 500 mg Biotit zusammen mit 10 ml 1 M HCl („suprapur“) in einen Teflonbecher gefüllt und für 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und das Präparat mehrmals mit bi-destilliertem Wasser gespült. Das Residuum wurde dann durch das übliche Aufschlussverfahren (s. Kap. 3.3.1) in Lösung gebracht. Anschließend wurde sowohl die erste dekantierte Lösung („leaching-Lösung“) als auch der Restaufschluss („Residuums-Lösung“) analysiert. Vor diesen Leaching-Experimenten wurden die Biotitproben in einem Achatmörser gerieben, um mögliche Einschlüsse in eine Pulverform zu überführen und so ihren Aufschluss zu erleichtern.

### 3.1.3. Gesamtgesteins-Leaching-Experimente

Die Lösungsexperimente an den Gesamtgesteinsproben wurden in mehreren Schritten und mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt, um eine Zuordnung der Elemente zu den verschiedenen Mineralen im Gestein sowie zu verschiedenen Bindungstypen innerhalb des Gesteins treffen zu können. Folgende Lösungsmittel wurden verwendet:

- 0,08 N HCl: zur Mobilisierung von sehr schwach gebundenen Ionen, welche leicht durch Hydrothermallösungen mobilisiert werden können;
- 1 N HCl: Durch diese Säure werden auch stärker gebundene Ionen mobilisiert;
- 2,4 N HCl + 2 N HNO (1:1): Dieser Lösungsschritt dient dem bevorzugten Auflösen von Eisenmineralen.

Die einzelnen Lösungsmittel verweilten zusammen mit 300 mg einer Gesteinsprobe für jeweils eine Stunde bei 100°C in einem Teflonbecher. Nach diesen drei Lösungsschritten wurde abschließend das Residuum mit konzentrierter HF (48 %) vollständig aufgeschlossen.

## 3.2. ThermIonen-Massen-Spektrometrie (TIMS)

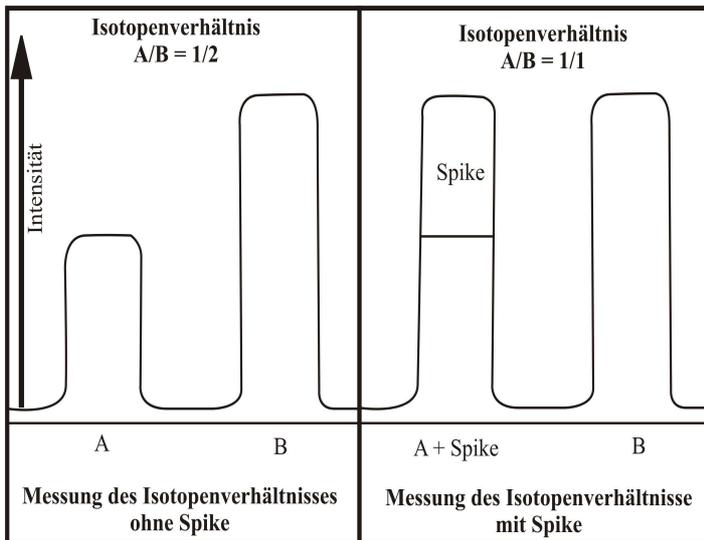
### 3.2.1. Nasschemische Aufbereitung

Für die Bestimmung der Konzentrationen und Isotopenverhältnisse von U, Pb, Sr und Rb einer Probe muss diese in eine gelöste Form überführt und es müssen die gewünschten Elemente aus dieser Lösung extrahiert werden. Dazu dient die nasschemische Aufbereitung, welche unter Raumbedingungen und mit Reinreagenzien durchgeführt wird, um Kontamination aus der Umgebung oder den verwendeten Chemikalien zu vermeiden.

#### 3.2.1.1. Aufschließen der Probe

Ein Teil der Probe (je nach Probe 50-300 mg) wird in einem Teflonbecher mit Hilfe verschiedener Säuren aufgeschlossen:

Um Verkrustungen zu entfernen, wird der Biotit in 5-10 ml 65% HNO<sub>3</sub> bis knapp unter den Siedepunkt erhitzt. Nach einem Tag wird die HNO<sub>3</sub> abgedampft und anschließend 5-10 ml 48% HF hinzugefügt. Durch das Erhitzen der Flusssäure bis knapp unter den Siedepunkt wird der Silikatverband zerstört. Nach einem weiteren Tag wird die Fluss-Säure abgedampft. Das zurückbleibende Salz wird anschließend in 5-10 ml 2,4 N HCl aufgenommen und wiederum einen Tag lang erhitzt, um die ausgefallenen Salze vollständig aufzulösen. Abschließend wird die aufgeschlossene Probe für die verschiedenen Messungen in kleinere Teflonbecher aufgeteilt („gesplittet“), „gespikt“ (siehe 3.3.1.2.), und anschließend wieder abgedampft. Je nach Extraktionsprotokoll wird das Salz in unterschiedlichen



**Abb. 3-3:** Prinzip der Isotopenverdünnung an einem Beispiel: In einer Probe beträgt das natürliche Verhältnis der Isotope  $A/B = 1/2$ . Nach Zusatz eines monoisotopischen Spikes, der nur das Isotope A enthält, findet man durch Isotopenanalyse das Verhältnis  $A/B = 1/1$ . Daraus kann in diesem Beispiel mit Hilfe der Gleichungen 8 bis 10 die Menge des Elements in der Probe berechnet werden.

Säuren aufgenommen; für die Bleiextraktion in 1,5 ml 2,4 N HCl, für die Uranextraktion in 1,5 ml 7 N HNO<sub>3</sub> und für die Strontiumextraktion in 1,5 ml 2 N HNO<sub>3</sub>. Auf die Extraktion von Rb wurde generell verzichtet, da Rb aus der Aufschlusslösung direkt der massenspektrometrischen Messung ohne weitere Anreicherungsschritte zugeführt werden kann.

### 3.2.1.2. Isotopenverdünnung

Da ein Massenspektrometer zwar Isotopenverhältnisse aber keine absoluten Konzentrationen eines Elements messen kann, benutzt man die Isotopenverdünnungsanalyse zur Konzentrationsbestimmung (Abb. 3-3). Bei der Isotopenverdünnung wird einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Probe eine bestimmte Menge einer „Spike“ – Lösung zugesetzt. Der Spike besteht i. d. R. aus einer Lösung, in der das zu bestimmende Element in einer bekannten Konzentration und mit einer vom natürlichen Isotopenverhältnis stark abweichenden Isotopenzusammensetzung vorliegt. Im Allgemeinen wird ein monoisotopischer Spike eingesetzt. Durch die Messung der Isotopenverhältnisse in der Mischung sowie der Probenlösung ohne Spikezusatz kann

die Menge des Elements in der Probe mittels folgender Gleichungen (Gl. 8, 9, 10) bestimmt werden:

$$(8) : (N^B)_P = \frac{\left[ (N^B)_S * \left( \left( \frac{N^A}{N^B} \right)_S - \left( \frac{N^A}{N^B} \right)_M \right) \right]}{\left[ \left( \frac{N^A}{N^B} \right)_M - \left( \frac{N^A}{N^B} \right)_P \right]}$$

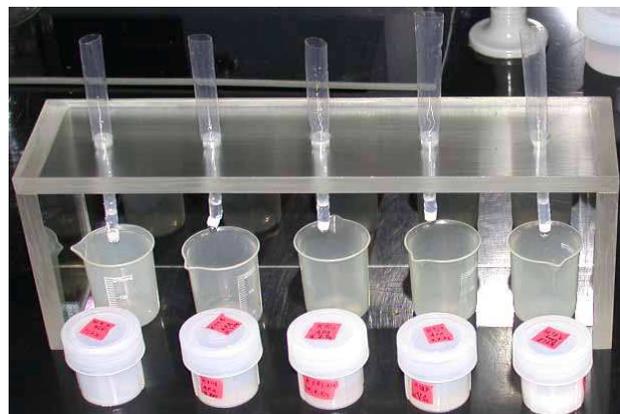
$$(9) : (N^A)_P = (N^B)_P * \left( \frac{N^A}{N^B} \right)_P$$

$$(10) : (N)_P = (N^B)_P + (N^A)_P$$

$(N)_P$  : Anzahl der Atome eines Elementes in der Probe;  $(N^A)_P$  bzw.  $(N^B)_P$  : Anzahl der Atome des Isotops A bzw. B in der Probe;  $(N^A)_S$  bzw.  $(N^B)_S$  : Anzahl der Atome des Isotops A bzw. B im Spike;  $(N^A)_M$  bzw.  $(N^B)_M$  : Anzahl der Atome des Isotops A bzw. B in der Mischung

### 3.2.1.3. Anreicherung und Extraktion von Uran, Blei und Strontium

Zur Anreicherung und Extraktion der zu untersuchenden Elemente wurden ein Ionenaustausch-Verfahren („Säulentrennung“) angewendet (Abb. 3-4). Das Verfahren setzt einen Ionenaustauscher ein, der abhängig vom pH-Wert ausgewählte Ionen festzuhalten vermag. Hierdurch kann das zu untersuchende Element von anderen Ele-



**Abb. 3-4:** Säulentrennung zur Extraktion von Uran, Blei und Strontium aus der Probenlösung

**Tab. 3-1:** Protokoll zur Durchführung der Sr-, Pb- und U-Extraktion, \*) Dowex 1x8 der Fa. EiChrom

	<b>Sr - Säule:</b>	<b>Pb - Säule:</b>	<b>U - Säule:</b>
1.	Säule mit bi-dist. H <sub>2</sub> O spülen	Säule mit bi-dist. H <sub>2</sub> O spülen	Säule mit bi-dist. H <sub>2</sub> O spülen
2.	Säule mit 6N HCl reinigen	Säule mit 6N HCl reinigen	Säule mit 6N HCl reinigen
3.	Säule mit ~ 1,2cm Sr-Spec füllen	Säule mit ~ 3-4 mm Sr-Spec füllen	Säule mit 50 Tr. Aust. 1x8*) füllen
4.	6 x reinigen mit 1 ml H <sub>2</sub> O	6 x reinigen mit 1 ml 6 N HCl	2 x reinigen mit bi-dist. H <sub>2</sub> O
5.	Konditionieren mit 1 ml 2N HNO <sub>3</sub>	Konditionieren mit 2 x 0,5 ml 2,4 N HCl	Konditionieren mit 2 x 20 Tr. 7N HNO <sub>3</sub>
6.	Probe in 1,5 ml 2 N HNO <sub>3</sub> auftragen	Probe in 1,5 ml 2,4N HCl auftragen	Probe in 1,5 ml 7N HNO <sub>3</sub> auftragen
7.	2 x spülen mit 0,5 ml 2 N HNO <sub>3</sub>	2 x spülen mit 0,5 ml 2,4N HCl	2 x spülen mit 20 Tr. 7N HNO <sub>3</sub>
8.	6 x spülen mit 0,5 ml 7 N HNO <sub>3</sub>	3 x spülen mit 1 ml 2,4N HCl	Eluieren mit 10 Tr. Bi-dist. H <sub>2</sub> O
9.	2 x spülen mit 0,5 ml 2 N HNO <sub>3</sub>	Eluieren mit 2 x 0,5 ml 6N HCl	Eluieren mit 2 x 20 Tr. Bi-dist. H <sub>2</sub> O
10.	Eluieren mit 4 x 0,5 ml 0,05 N HNO <sub>3</sub>		Ansäuern mit 40 Tr. 14N HNO <sub>3</sub>

menten, welche die Messung be- oder verhindern würden, extrahiert und zugleich angereichert werden.

Die Säulen bestehen aus Teflonschläuchen (Länge: ca. 10 cm; Ø ca. 4-5 mm) die an einem Ende durch eine Glasfritte verschlossen sind. Das entsprechende Ionenaustauschermaterial (Sr-Spec, Fa. Eichrom oder Dowex, Fa. BioRad) wird in die Säulen bis zu einer bestimmten Höhe eingefüllt und gemäß einer Extraktionsprotokoll-Vorschrift (Tab. 3-1) angesäuert („konditioniert“). Anschließend wird die Probe in gelöster Form auf die Säule aufgebracht und nach der Abtrennung von störenden Elementen wiederum eluiert.

### 3.2.2. Messtechnik

Die Messung der Rb, Sr, U und Pb Isotopenverhältnisse wurde an einem Feststoff-Massenspektrometer („TIMS“ der Fa. Finnigan, Typ MAT 261) mit thermischer Oberflächenionisation durchgeführt. In der Ionenquelle des TIMS werden durch die Erhitzung eines Heizbändchens Ionen erzeugt, die durch ein elektrisches Feld beschleunigt und im Magnetfeld des MS aufgrund der verschiedenen Massen der einzelnen Isotope unterschiedlich stark abgelenkt werden. Mittels eines Detektors können die

verschiedenen Isotope nachgewiesen werden.

#### 3.2.2.1. Heizfadenpräparation und Heizphase

Der Heizfaden besteht aus einem schmalen Rhenium- (für U und Pb) bzw. Tantalband (für Rb und Sr). Zur Reinigung der Heizfäden werden sie vor der Fixierung des Salzes bei ca. 2000°C für 1 h ausgeglüht.

Auf dem Zentrum des Filaments wurde mit einer Glaskapillare kolloidales Silikagel in Suspension als feiner Film aufgetragen und anschließend durch Aufheizen des Bänd-

**Abb. 3-5:** Probentrommel

chen getrocknet. Dieses Silikagel - Bett (für Sr und Rb wird ein Phosphatbett verwendet; U wird aus Silikagel und  $Ta_2O_5$  emittiert) dient als Trägermaterial für das Salz, welches in einem kleinen Tropfen Phosphorsäure bzw.  $HNO_3$  aufgenommen und auf das Heizbändchen aufgetragen wurde. Zum Fixieren und Trocknen der aufgetragenen Salze wird das Heizband kurzzeitig erhitzt.

Auf einer Trommel können bis zu 13 Bändchen montiert und anschließend in das MS eingebaut werden (Abb. 3-5). Die Bändchen werden nacheinander einzeln aufgeheizt.

Da während des Aufheizens komplexe Prozesse der Umlagerung, Dissoziation, chemische Reaktionen und chemische Fraktionierungen durch Destillation stattfinden, wird das Aufheizen zu Beginn einem automatischen Aufheizprogramm überlassen. Nach 8-12 min wird das Aufheizprogramm abgebrochen und es erfolgt eine langsame manuelle Erhöhung der Temperatur, bis sich ein stabiler Ionenstrom einstellt (Messtemperaturen: Rb 750- 900°C; Sr 1300-1500°C; Pb 1200°C; U 1300-1500°C).

### 3.2.2.2. Messvorrichtung

Das Feststoff-Massenspektrometer MAT 261 (Abb. 3-6) besitzt einen 90° Sektorfeld-Magnet mit 23 cm Ablenkradius und Dispersions-Verdopplung durch spezielle Ionenoptik (Abb. 3-7).

In der Ionenquelle wird durch das Aufheizen eines Filaments eine Ionenwolke erzeugt. Die abgedampften Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch mehrere einstellbare Blenden fokussiert. Die Ionen verlassen als gebündelter Ionenstrahl die Ionenquelle und werden anschließend durch ein Magnetfeld abgelenkt. Die beschleunigten Ionen treten senkrecht zum Magnetfeld mit einer bestimmten Geschwindigkeit, abhängig von der Beschleunigungsspannung, ein. Hierdurch werden die Ionen auf eine kreisförmige Bahn gezwungen. Der Radius der Bahn ist bei konstanter Magnetfeldstärke und konstanter Eintrittsgeschwindigkeit von der Masse der Ionen abhängig:

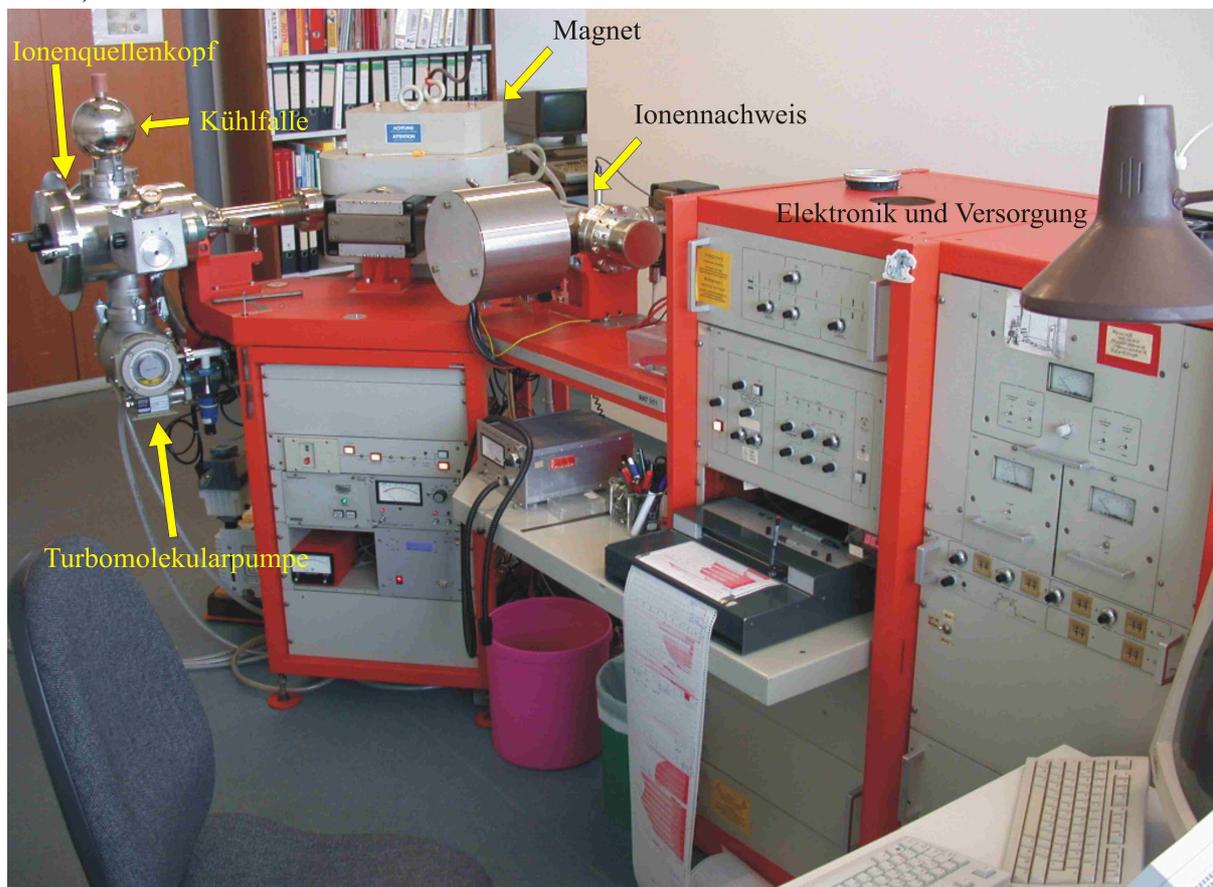


Abb. 3-6: Feststoffmassenspektrometer MAT 261, Fa. Finnigan.

$$(11) r = \frac{(mv)}{(eB)}$$

(r = Radius der Flugbahn; m = Masse; v = Geschwindigkeit; e = Ladung; B = Magnetfeldstärke)

Dies bedeutet, dass die verschiedenen Isotope eines Elements aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen durch das Magnetfeld getrennt werden.

Die an verschiedenen Orten auftreffenden Ionen werden durch mehrere Faraday-Ionen-Auffänger registriert. Nach einem Rechner-gesteuerten Schema im „peak-hopping“-Verfahren werden die Intensitäten der Ionenströme aufgezeichnet.

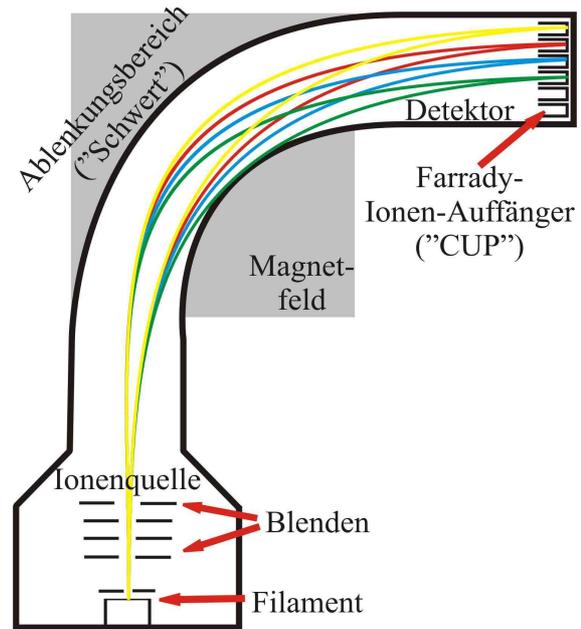


Abb. 3-7: schematische Darstellung der Funktionsweise eines Massenspektrometers

**3.2.3. Eich- und Kontroll-Messungen**

**3.2.3.1. Spikeeichungen**

Die Konzentrationen der verwendeten Spikelösungen wurden durch Vergleich mit Konzentrations-Eichlösungen bestimmt. Hierzu wurden Mischungen der jeweiligen Eich/Spike-Lösungen massenspektrometrisch analysiert. Es wurden die Konzentrationen in den Spike-Lösungen unter Berücksichtigung der bekannten Konzentrationen des jeweiligen Elements in den Eichlösungen berechnet. Die Konzentrationen der Sr-, Rb-, U- und Pb-Eichlösungen betragen  $0,889 \pm 0,003$  ppm,  $5,142 \pm 0,005$ ,  $1,077 \pm 0,002$  bzw.  $1,261 \pm 0,002$  (Tab. 3-2). Die Ergebnisse der Spikeeichungen sind in Tab. 3-2 zusammengestellt. Die zunehmende Konzentration des Blei-Spikes ist auf Verdunstungseffekte zurückzuführen. Während die Konzentrations-Analysen des U-, Rb- und Sr-Spikes über die Zeit gemittelt wurden, musste bei den Blei-Analysen der zeitliche Trend bei den Berechnungen berücksichtigt werden.

**3.2.3.2. Massen-Diskriminierung und -Fraktionierung**

Aufgrund des stabilen  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ -Verhältnisses von 0,1194 in der Natur kann die Fraktionierung der Strontiumisotope wäh-

Tab. 3-2: Spikeeichungen; die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung

Element	Datum	Konzentration (ppm)	Bemerkung
Blei	24.11.2004	$1,085 \pm 0,004$	neue Spikelösung
	15.03.2005	$1,108 \pm 0,011$	
	15.03.2005	$1,075 \pm 0,005$	
	13.09.2005	$1,098 \pm 0,007$	
	21.05.2006	$1,109 \pm 0,002$	
Uran	24.11.2004	$0,222 \pm 0,001$	
	15.03.2005	$0,221 \pm 0,002$	
	15.03.2005	$0,222 \pm 0,001$	
	13.09.2005	$0,223 \pm 0,003$	
	21.05.2006	$0,222 \pm 0,001$	
Rubidium	24.11.2004	$8,595 \pm 0,006$	
	15.03.2005	$8,581 \pm 0,012$	
	15.03.2005	$8,547 \pm 0,008$	
	13.09.2005	$8,556 \pm 0,015$	
	21.05.2006	$8,572 \pm 0,013$	
Strontium	24.11.2004	$1,417 \pm 0,005$	
	15.03.2005	$1,423 \pm 0,013$	
	15.03.2005	$1,456 \pm 0,006$	
	13.09.2005	$1,429 \pm 0,007$	
	21.05.2006	$1,435 \pm 0,003$	

rend der Messung mittels dieses bekannten Isotopen-Verhältnisses korrigiert werden. Im Gegensatz dazu gibt es beim Pb-Isotopensystem innerhalb der Sequenz stabiler Bleiisotope kein natürliches Isotopenverhältnis, das die direkte Kontrolle und quantitative Erfassung von Einflüssen der Messanordnung auf die Messergebnisse zulässt. Bei massenspektrometrischen Analysen laufen eine Reihe von Prozessen ab, die systematische Veränderungen des gesuchten ursprünglichen Informationsgehalts der Probe bewirken können. Dazu gehören, neben Nicht-Linearitäten des Analysator- und Verstärker-Systems, Einflüsse der Ionenoptik und der Ionenquellen-Extraktion (Massen-Diskriminierung). Aber auch physikalisch-chemische Prozesse im Bereich des 3-Phasen-Systems Proben-träger/Silikatbett/Gasphase spielen eine Rolle, die zu einer massenabhängigen Destillation der Bleiisotope führen (Massen-Fraktionierung). Sie können maßgeblich durch die Behandlung des Si-Gel-Betts in der Heizphase beeinflusst werden.

Um diese Prozesse in ihren Auswirkungen auf die Proben-Analysen durch Messungen von Isotopen-Standards kontrollierbar zu machen, sind folgende Randbedingungen unbedingt zu beachten:

- identische Heizprozeduren bei Proben- und Isotopenstandard-Analysen, um gleiches Fraktionierungs-Verhalten von Probe und Standard zu erreichen.
- identische Position der Probe und der Isotopenstandards innerhalb der Ionenquelle zur Erzielung vergleichbarer ionenoptischer Abbildungs- und Extraktions-Bedingungen.
- identische Form und Eigenschaften des Silika-Gel-Betten auf den Proben-trägern.

Von diesen drei Forderungen ist die letzte besonders schwierig zu erfüllen.

Zur Untersuchung des Diskriminierungs- und Fraktionierungs-Verhaltens der Bleiisotope wurde ein NBS-Isotopenstandard SRM981 eingesetzt. Die Messergebnisse sind in Tab. 3-3 aufgeführt. Die Probenanalysen wurden anschließend mit dem ermittelten Diskriminierungsfaktor korrigiert.

### 3.2.3.3. Kontrollmessungen von Isotopen- und Konzentrationsstandards

Zur Kontrolle der Messgenauigkeit wurden in regelmäßigen Abständen Konzentrationsbestimmungen für U, Pb, Rb und Strontium an einem Obsidian-Standard (SRM 278) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-4 zusammengefasst. Die Kontrollmessungen zeigen, dass die zertifizierten Konzentrationen für alle untersuchten Ele-

**Tab. 3-3:** Messungen des Isotopenstandards SRM 981; die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung

Datum	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
15.04.2004	0,059106 11	0,913415 45	2,16089 34
15.04.2004	0,059123 8	0,913318 75	2,160190 54
15.04.2004	0,059096 6	0,913566 43	2,161646 29
15.04.2004	0,059066 12	0,913368 101	2,160641 15
15.04.2004	0,059055 12	0,913572 83	2,16203 75
06.09.2004	0,059078 4	0,913539 74	2,160562 48
06.09.2004	0,059082 7	0,913471 29	2,161251 16
29.06.2005	0,059070 9	0,913457 32	2,160945 27
01.08.2005	0,059094 15	0,913565 59	2,161931 23
11.10.2006	0,059111 4	0,913454 81	2,160916 19
11.10.2006	0,059096 6	0,913521 67	2,160865 38
Mittelwert	0,059089 8	0,913476 67	2,161078 35
GALER & ABOUCAMI 1998	0,059030 5	0,914750 35	2,16771 10
Diskriminierungs- Faktor	0,999002	1,001395	1,003069

mente innerhalb der Fehlergrenzen mit den Messergebnissen übereinstimmen.

Die Kontrolle der Messgenauigkeit der Strontiumisotopenverhältnisse wurde mittels des Strontium-Isotopen-Standards SRM 987 realisiert (s. Tab. 3-5). Die gefundenen Werte stimmen mit dem Wert von  $0,71026 \pm 0,00002$  (McARTHUR 1994) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es ist aber eine Tendenz in den Messergebnissen zu höheren Werten erkennbar. Aufgrund der Tatsache, dass für diese isotopengeochemische Arbeit die Messpräzision und nicht die Messgenauigkeit von höchster Priorität ist, da die Messergebnisse nur untereinander und nicht mit Ergebnissen fremder Arbeiten verglichen werden, wurde auf eine „Korrektur“ der Messergebnisse verzichtet.

#### 3.2.3.4. Blindwerte („Blank“-Messungen)

Eine der wichtigsten Aufgaben im Bereich der Analytik ist die Reduzierung der „Blindwert-Anteile“ für die Elemente Strontium, Rubidium, Uran und Blei. Blei und Strontium sind an Staubpartikeln adsorbiert sowie in den verwendeten chemischen Reagenzien allgegenwärtig, so dass probenfremdes Blei und Strontium in allen

Phasen der Probenaufbereitung, während der Gesteins-Aufbereitung ebenso wie im Rahmen der nasschemischen Präparation, während der Fixierung des angereicherten Probenextraktes auf dem Heizfaden, wie schließlich auch im Massenspektrometer (durch Querkontaminationen) hinzugelangen kann.

Mit „Blank“-Messungen muss daher gewährleistet werden, dass die insgesamt eingeschleppten Mengen an Fremd-Uran, -Strontium, -Rubidium und -Blei so gering sind, dass sie sich im Rahmen der gewünschten Analyse-Genauigkeit nicht in den Isotopenverhältnissen und/oder Elementkonzentrationen der Proben auswirkt.

In Tab. 3-6 sind die während der Messperiode durchgeführten „Blank“-Analysen aufgeführt. Bei den durchgeführten „Blank“-Analysen handelt es sich um „Total-Blanks“ (totale Prozess-Blindwerte). Hierfür wurden während jeder Proben-Messserie die gleichen Prozeduren (Aufschließen der Probe, Säulentrennung, Laden der Probe) auch ohne Probenmaterial durchgeführt und in ihrem Gesamtbeitrag analysiert. Die beobachteten Blindwerte waren stets so gering, dass ihr Beitrag durch die analytischen Fehler nicht aufgelöst wurde. Daher können sie in der Dateninterpretation vernachlässigt werden.

**Tab. 3-4:** Messungen des Konzentrationsstandards SRM 278; die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung

Datum	Rubidium	Strontium	Blei	Uran
15.04.2004	$127,2 \pm 0,5$	$63,9 \pm 0,3$	$16,6 \pm 0,2$	$4,58 \pm 0,07$
06.09.2004	$126,9 \pm 0,8$	$63,6 \pm 0,2$	$16,3 \pm 0,2$	$4,52 \pm 0,11$
29.06.2005	$127,5 \pm 0,3$	$63,4 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,1$	$4,56 \pm 0,03$
01.08.2005	$127,3 \pm 0,7$	$63,8 \pm 0,5$	$16,8 \pm 0,3$	$4,61 \pm 0,08$
zertif. Wert	$127,5 \pm 0,3$	$63,5 \pm 0,1$	$16,4 \pm 0,2$	$4,58 \pm 0,04$

**Tab. 3-6:** Blei-, Uran-, Rubidium- und Strontiumblindwerte.

Datum	Pb [ng/g]	U [ng/g]	Rb [pg/g]	Sr [pg/g]
21.09.2004	0,84	0,035	18,5	128
12.12.2004	0,95	0,066	15,3	525
30.03.2005	1,19	0,197	50,2	1021
08.05.2005	0,62	0,084	21,3	384
04.11.2005	0,33	0,017	78,5	154
15.02.2006	1,07	0,024	21,9	214
23.04.2006	0,75	0,046	38,7	478

**Tab. 3-5:** Messungen des Strontium-Isotopie-Standards SRM 987; die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung

Datum	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
15.04.2004	$0,71028$ 10
06.09.2004	$0,71032$ 5
29.06.2005	$0,71027$ 8
01.08.2005	$0,71033$ 11
McArthur, 1994	$0,71026$ 2



## **4. RB-SR-UNTERSUCHUNGEN**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Rb-Sr-Untersuchungen sowohl der Gesteine als auch Minerale vorgestellt und interpretiert.

### **4.1. Interpretierende Darstellung der Ergebnisse**

#### **4.1.1. Mineralpräparate**

##### **4.1.1.1. Apatit**

Die Apatite haben, wie es für das Calcium-Phosphat-Mineral typisch ist (DICKIN, 2005), niedrige Rubidium-Gehalte zwischen 1,7 – 5,7 ppm und hohe Strontium-Gehalte zwischen 277 – 291 ppm. Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis liegt zwischen 0,7056 und 0,7060. Durch eine Rückrechnung dieser Isotopenverhältnisse mit dem bekannten Alter von 325 Ma (RUMMEL 1991; ALEXANDROV ET AL. 2001) und der  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse unter Verwendung von Gleichung (3) (siehe 1.3.1.1) wird ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialwert von ca. 0,7055 ermittelt, welcher sich mit dem Initial-Isotopenverhältnis deckt, der von RUMMEL (1991) mit Hilfe einer Gesteinsisochrone bestimmt wurde. Damit erscheint gesichert, dass das Mineral Apatit im Soultz-Granit als geschlossenes System im Bezug auf das Rb-Sr-System fungiert hat. Eine Altersbestimmung ist aufgrund des geringen Rb/Sr-Verhältnisses generell zu ungenau und nicht sinnvoll.

##### **4.1.1.2. Kalifeldspat**

Die Rubidium-Konzentrationen im Kalifeldspat reichen von 322 ppm bis zu 442 ppm und die Sr-Konzentrationen von 358 ppm bis 877 ppm. Die Rb-Gehalte erscheinen relativ gleichförmig, wohingegen die Sr-Gehalte mit zunehmender Tiefe kontinuierlich zunehmen. Zwei verschiedene Kalifeldspat-Präparate aus Kernstück 3817, die sich in ihrem Alterationsgrad unter-

scheiden, weisen weder in ihren Elementgehalten noch in ihrer Sr-Isotopen-Zusammensetzung große Unterschiede auf („3817\_KFS\_alt“ ist ein Präparat, welches aus einem stark zerbrochenen Kalifeldspat-Großkristall mit einem erhöhten Serizitisierungsgrad gewonnen wurde). Die berechneten Alterszahlen der Kalifeldspäte sind durchweg zu hoch. Hier ist ein Zusammenhang zwischen den Rb-Konzentrationen in den Kalifeldspäten und den berechneten Alterszahlen zu erkennen. Bei niedrigeren Rb-Gehalten weichen die Alterszahlen des Kalifeldspats stärker vom bekannten Intrusionsalter des Granits (RUMMEL 1991; ALEXANDROV ET AL. 2001) ab. Dies kann auf einen Rb-Verlust der Kalifeldspäte induziert durch die Alteration des Granit-Plutons zurückgeführt werden.

##### **4.1.1.3. Plagioklase**

Die Anorthit-reichen Plagioklase weisen Rb-Gehalte von 64,5 ppm bis 92 ppm und Sr-Gehalte von 754 ppm bis 1084 ppm auf. Aufgrund der niedrigen Rb- und hohen Sr-Konzentrationen entwickelte sich das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis in den Mineralen nur langsam und liegt heute bei ca. 0,7067. Die berechneten Alterindizes sind im Vergleich zum bekannten geologischen Alter zu hoch. Dies ist vermutlich ebenso wie bei den Kalifeldspäten auf einen Rb-Verlust zurückzuführen.

Der Natrium-reiche Plagioklas (Albit) zeigt erheblich niedrigere Rb- und Sr-Konzentrationen. Im Falle dieses Minerals deckt sich die für diesen Feldspat berechnete Alterzahl mit dem bekannten Abkühlalter (RUMMEL 1991, ALEXANDROV ET AL. 2001). Somit scheint der Albit innerhalb der Feldspatgruppe mit seinem Rb-Sr-System das resistensteste Mineral gegenüber Alterationsprozessen zu sein.

##### **4.1.1.4. Biotit**

Die Biotite haben hohe Rb-Gehalte bis zu 909 ppm und niedrige Sr-Gehalte von 15,5

**Tab. 4-1:** Rb-Sr-Messergebnisse der Mineralproben und Lösungsexperimente (AN: Anorthit; ALB: Albit; CHL: Chlorit; Bio: Biotit; Res: Residuum; Lea: Lösung). Die Konzentrationsangaben der Lösungen und Residuen sind auf die Gesamteinwaage bezogen. Die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung. Der Fehler der Rubidium- und Strontiumkonzentrationsangaben beträgt max. 3 %. Siehe Text für nähere Erläuterung. (Index \*: unpublizierte Daten von Kober, Aubert und Pingel)

Probe	Tiefe [m]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Altersindex t(i=0,7055) [Ma]
3063_AN	1735	64,5	880	0,2113 61	0,706651 34	382,5 ± 8,1
3548_AN	1846	73,7	754	0,2817 82	0,706875 47	342,8 ± 10,0
4883_AN	2192	92,1	1084	0,2447 71	0,706729 65	352,7 ± 10,3
4883_ALB	2192	52,1	392	0,3834 65	0,707239 60	318,7 ± 9,3
2522_KFS	1564	442	358	3,5547 4	0,723013 40	346,1 ± 10,1
3063_KFS	1735	360	453	2,2797 1	0,717729 51	376,8 ± 8,7
3725_KFS	1889	400	536	2,1439 1	0,715984 57	343,5 ± 8,8
3817_KFS*	1957	322	877	1,0602 3	0,710958 37	361,7 ± 9,5
3817_KFS_alt*	1957	349	756	1,3321 2	0,712472 65	367,6 ± 9,8
2522_Apatit	1564	2,1	284	0,02232 65	0,705627 139	
2678_Apatit	1610	4,7	277	0,04890 142	0,705912 175	
3046_Apatit	1721	5,8	282	0,03640 10	0,705942 99	
3063_Apatit	1735	1,7	280	0,01835 56	0,705666 116	
3274_Apatit	1762	5,7	277	0,03632 105	0,706016 88	
3548_Apatit	1846	4,1	278	0,04247 123	0,705879 145	
3725_Apatit	1889	1,9	291	0,01933 56	0,705610 92	
4666_Apatit*	1957	3,5	290	0,03507 37	0,705577 86	
4883_Apatit	2192	2,4	309	0,023131 58	0,705559 104	
2382_Chlorit	1482	190	31,4	17,5 5	0,746717 78	165,4 ± 4,5
2539_Chlorit	1568	130	26,5	14,2 2	0,722274 112	85,6 ± 4,3
2882_Chlorit	1667	27,6	11,8	6,8 1	0,725859 92	212 ± 6,5
2882_Biotit	1667	920	7,5	409 7	1,92585 67	209,7 ± 7,1
2522_Biotit	1564	892	10,2	283 8	2,013257 397	324,6 ± 9,5
2678_Biotit	1610	909	8,2	371 10	2,261831 153	295,0 ± 8,6
3046_Biotit	1721	803	9,6	271 8	1,901880 256	310,0 ± 9,0
3063_Biotit	1735	862	15,5	173 5	1,505924 249	325,8 ± 9,5
3725_Biotit	1889	560	12,9	132 4	1,321942 91	327,6 ± 8,4
4883_Biotit	2192	810	11,6	220 6	1,719521 120	323,0 ± 9,4
2382_ChL_Res	1482	139	5,9	67,9 11	0,788355 130	85,8 ± 2,5
2382_ChL_Lea	1482	43,8	26,7	4,72 14	0,730066 105	364,9 ± 10,6
2678_Bio_Res	1610	545	6,3	284 8	2,483189 310	438,7 ± 12,7
2678_Bio_Lea	1610	369	2,3	566 16	3,065324 465	293,0 ± 8,5
3725_Bio_Res	1889	218	16,2	39,4 9	0,879352 58	309,6 ± 9,0
3725_Bio_Lea	1889	273	5,1	164 4	1,434715 143	310,7 ± 9,0
4883_Bio_Res	2192	440	9,4	143 4	1,293856 96	289,7 ± 8,4
4883_Bio_Lea	2192	289	2,5	384 11	2,348258 173	300,3 ± 8,7

ppm bis 8,2 ppm. Aufgrund der daraus resultierenden Rb/Sr-Verhältnisse stellt der Biotit eines der wichtigsten Minerale zur Datierung von Abkühlungsprozessen in Gesteinen dar (z. B. FAURE, 1986; DICKIN, 2005). Der Biotit aus Kernstück 3725 (1899 m) weist eine Rb-Konzentration von 560 ppm auf – ein Wert, der im Vergleich zu den übrigen Messergebnissen niedrig erscheint. Der Grund dafür ist vermutlich eine leichte Chloritisierung (max. 4 % Chloritanteil). Trotz möglicher Einflüsse dieses Chloritisierungsprozesses weisen alle Biotitproben aus diesen „frisch“ erscheinenden Gesteinspartien Alterszahlen zwischen 295 Ma und 327 Ma auf. Diese berechneten Werte approximieren gut das bekannte Abkühlungsalter des Plutons (RUMMEL 1991, ALEXANDROV ET AL. 2001) und werden somit ungeachtet der Beobachtung sekundärer Umbildungsprozesse als Schließungsalter des Rb-Sr-Systems im Biotit angesehen. Daraus folgt zugleich, dass sich das Mineral Biotit als stabiles Wirtsmineal für das Rb-Sr-System erweist, da es von nachfolgenden Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen im Perm, Jura oder Tertiär nicht mehr signifikant beeinflusst worden ist. Im Umkehrschluss spricht dies dafür, dass die beobachteten marginalen Chloritisierungen des Biotits in einer postmagmatischen Phase während der Abkühlung des Plutons stattgefunden haben und damit einem propylitischen Alterationsprozess zugeschrieben werden müssen.

#### 4.1.1.5. Chlorit

Alle untersuchten Chloritpräparate stammen aus alterierten Kernabschnitten. Die Proben „2882\_Chlorit“ und „2882\_Biotit“ wurden aus demselben Kernstück abgetrennt. Mittels Magnetscheider und anhand von optischen Merkmalen wurden hierbei unter dem Binokular ein hochangereichertes Biotit-Präparat und parallel dazu eine Chlorit-angereicherte Mineralfraktion hergestellt. In der Biotit-Probe wurde noch ein geringer Chloritanteil beobachtet. Deshalb wird sie innerhalb der Messergebnisse

unter den Chlorit-Präparaten aufgelistet, obwohl sie die Bezeichnung „2882\_Biotit“ trägt (siehe Tab. 4-1).

Die Chlorite zeigen sehr inhomogene Rb- und Sr-Konzentrationen. Die beiden „reinen“ Chloritproben aus Kernstück „2382“ und „2539“ haben Rb-Gehalte von 190 ppm und 130 ppm sowie Sr-Gehalte von 31,4 ppm und 26,5 ppm. Die mit einem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initial-Verhältnis von 0,7055 berechneten Alterzahlen sind mit 164,4 Ma und 85,6 Ma deutlich niedriger als das Abkühlalter und weisen darauf hin, dass entweder diese Chloritisierung des Gesteins zu einem späteren Zeitpunkt stattgefunden hat oder dass das Rb-Sr-System im Chlorit geöffnet wurde. In beiden Fällen ist das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initial-Verhältnis von 0,7055 nicht als der richtige Initial-Wert zur Berechnung der Alterzahlen anzusehen, da das Rb-Sr-System des Gesteins zur errechneten Zeit schon weiter entwickelt war, d.h. höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse besessen hat.

Die Chloritpräparate aus Kernstück 2882 haben sehr unterschiedliche Rb-Konzentrationen. Die Biotit-reiche Fraktion hat einen Rb-Gehalt von 920 ppm, wohingegen die Chlorit-reiche Fraktion einen Rb-Gehalt von nur 27,6 ppm aufweist. Obwohl sie dadurch sehr unterschiedliche  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse haben, sind die mit einem Initialisotopenverhältnis von

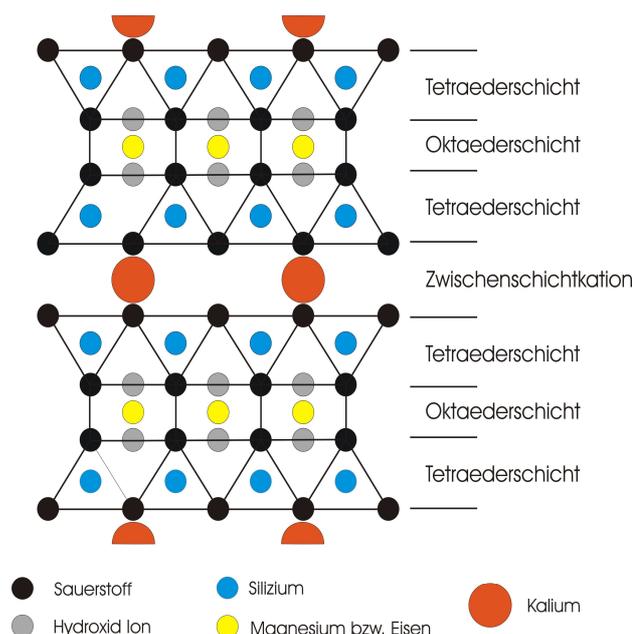


Abb. 4-1: schematische Darstellung der Biotitstruktur

**Tab. 4-2:** Rb-Sr-Messergebnisse der Gesteinsproben (WR: Gesteinsprobe). Die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung. Der Fehler der Rubidium- und Strontiumkonzentrationsangaben beträgt max. 3 %. Siehe Text für nähere Erläuterung. (Index \*: unpublizierte Daten von Kober, Aubert und Pingel)

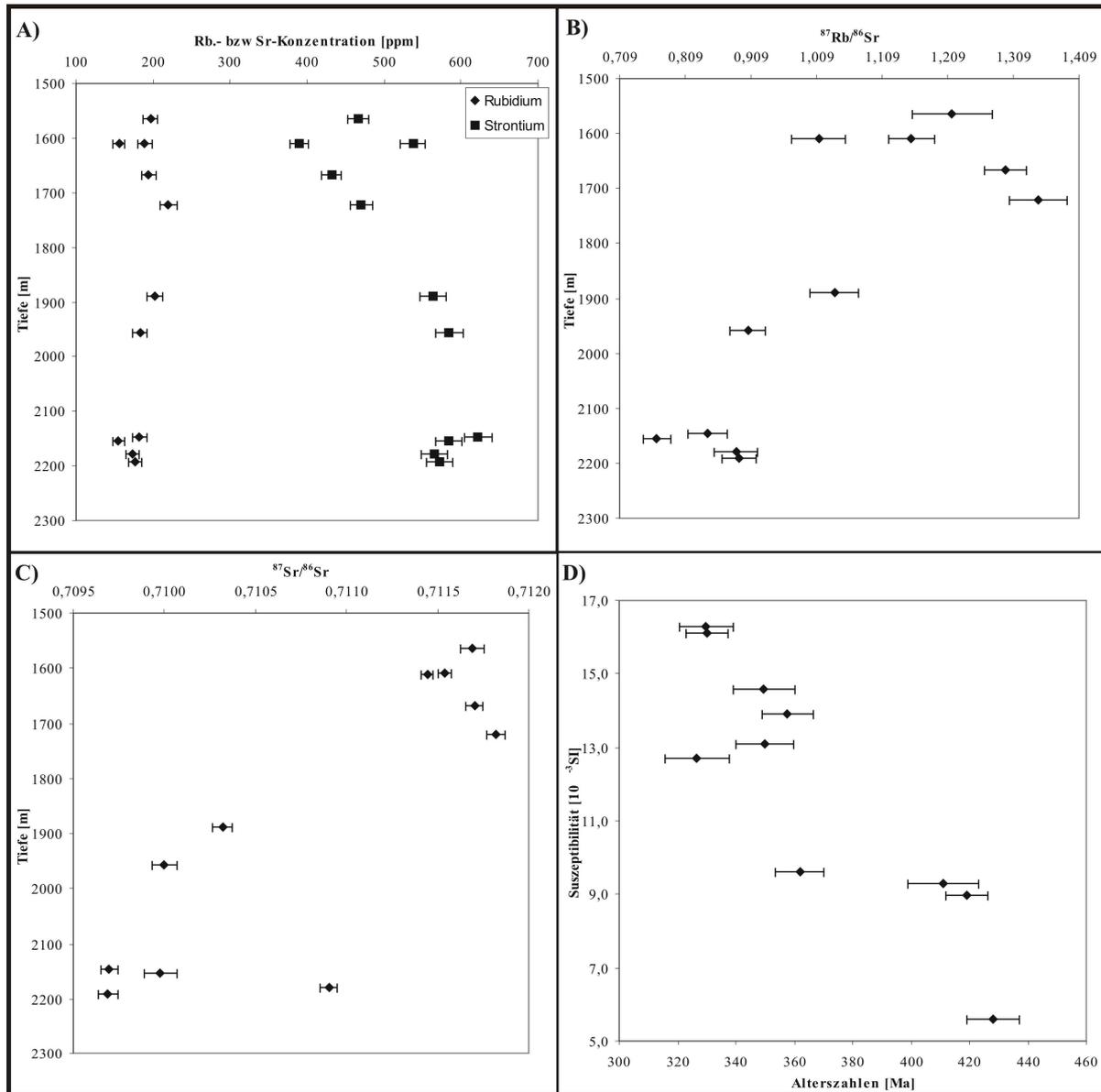
Probe	Tiefe [m]	Hand-Kappa [SI*10 <sup>-3</sup> ]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Altersindex t(i=0,7055) [Ma]
2009_WR*	1417	0,00-0,11	386	162	5,109	0,723800	251,8 ± 7,3
					24	38	
2019_WR*	1421	0,17-0,20	199	220	2,608	0,717003	309,9 ± 8,5
					57	54	
2019_WR_Vein*	1421	0	90,4	83,6	3,124	0,723793	411,2 ± 9,1
					42	58	
2522_WR	1564	8,83-18,8	196	466	1,215	0,711689	357,7 ± 8,9
					61	65	
2676_WR*	1609	8,85-9,11	189	538	1,012	0,711539	419,0 ± 7,3
					41	35	
2678_WR	1610	9,13-10,1	156	389	1,153	0,711443	361,8 ± 8,3
					35	33	
2833_WR*	1651	0,17-0,18	294	124	6,86	0,726639	216,6 ± 5,7
					27	39	
2882_WR*	1667	1,05-5,20	194	432	1,296	0,711702	336,2 ± 8,4
					32	49	
3046_WR	1721	18,3-14,3	220	470	1,347	0,711821	329,7 ± 9,2
					45	51	
3725_WR	1889	9,52-15,9	203	564	1,036	0,710319	326,7 ± 11,0
					37	55	
3817_WR	1957	12,3-16,9	183	585	0,904	0,709999	349,6 ± 10,4
					27	68	
4666_WR*	1957	9,99-16,2	182	622	0,843	0,709698	349,8 ± 9,9
					29	46	
4691_WR*	2155	6,78-11,8	155	584	0,765	0,709979	411,1 ± 12,1
					21	87	
4697_WR*	2156	0	243	150	4,693	0,725622	301,3 ± 8,6
					67	42	
4701_WR_Vein*	2157	0,08-0,11	179	213	2,421	0,715685	295,6 ± 9,5
					56	52	
4701_WR_Vein*	2157	0,08-0,11	119	128	2,671	0,718091	331,2 ± 7,6
					31	36	
4754_WR*	2168	0,06-0,16	250	131	5,520	0,727025	274,1 ± 7,8
					42	53	
4814_WR*	2178	5,62-5,58	174	566	0,886	0,710902	428,1 ± 8,9
					33	47	
4883_WR	2192	10,3-21,8	177	573	0,891	0,709690	330,2 ± 7,3
					26	55	

0,7055 berechneten Alterzahlen von 212 Ma und 209,7 Ma innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Allerdings muss auch hier die Frage nach der „richtigen“ Sr-Initialisotopie zur Berechnung der Chlorit-Alter gestellt werden. Nimmt man an, dass beide Proben durch das gleiche geologische Ereignis in ihrem Rb-Sr-System äquilibriert wurden und danach identische (Initial-) Sr-Isotopenzusammensetzung besessen haben, so kann man eine 2-Punkt-Isochrone konstruieren. Ihre Steigung ergibt einen Äquilibrierungszeitraum von 211 Ma in guter Übereinstimmung mit der vorherigen Abschätzung.

#### 4.1.1.6 Leaching-Experimente an Biotit und Chlorit

Die Lösungen, mit der die Biotitproben während der Lösungsexperimente in Kontakt gebracht wurden, nahmen zwischen 39 % und 55 % des gesamten in den Biotiten enthaltenen Rubidiums und ca. 25 % ihres Strontiums auf. Hierbei ging bevorzugt radiogenes Strontium in Lösung, wie schon von CLAUER (1981) und TAYLOR ET AL. (2001) beobachtet wurde. Dies bestätigt, dass <sup>87</sup>Sr ebenso wie Kalium bzw. Rubidium bevorzugt in den Zwischenschichten anzutreffen ist (s. Abb. 4-1). Diese Bereiche sind besonders anfällig gegenüber Lösungsprozessen.

Der Chlorit hingegen zeigt in Bezug auf die untersuchten Elemente ein anderes Verhal-



**Abb. 4-2:** Konzentrations- und Isotopen-Verteilung der frischen Gesteinsproben in Abhängigkeit von der Tiefe bzw. vom Alterationsgrad. Diagramm „A)“ stellt die Rb bzw. Sr-Konzentration einer Probe gegen die Probentiefe, Diagramm „B)“ das  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis einer Probe gegen die Probentiefe, Diagramm „C)“ das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis einer Probe gegen die Probentiefe und Diagramm „D)“ das Modellalter einer Probe gegen die Suszeptibilität der Probe.

ten. Aus Chloriten wurden durch die Lösungsexperimente nur 24 % bzw. über 80 % des enthaltenen Rubidiums bzw. Strontiums extrahiert. Hierdurch erhöht sich das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis im Residuum, da bevorzugt gewöhnliches Strontium in Lösung geht. Dies bedeutet, dass Rb und damit auch radiogenes Strontium auf Gitterplätzen innerhalb der Kristallstruktur verteilt ist, welche weniger anfällig gegenüber Lösungsprozessen sind. Diese Beobachtung hat Bedeutung für die Interpretation der

ermittelten Rb-Sr-Alterzahlen von Chloriten (s. Kap. 4.2.3.2).

#### 4.1.2. Gesteinsproben

##### *4.1.2.1 Die Rb-Sr-Isotopenverteilungen in den frischen Gesteinen in Abhängigkeit von der Tiefe*

Die Ergebnisse der frischen Gesteinsproben erscheinen sehr inhomogen (Tab. 4-2). Die Rb-Gehalte in den Proben reichen von 156

ppm bis 220 ppm, die Sr-Gehalte von 389 ppm bis 622 ppm, die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von 0,7097 bis 0,7118 und die  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von 0,765 bis 1,347. Zwischen der Tiefe, aus der das Kernstück stammte, und den Element-Gehalten sowie den Isotopenverhältnissen ist ein Zusammenhang erkennbar.

Die Rb-Konzentrationen erscheinen im Bezug auf die Tiefe, aus welcher die Gesteinsprobe stammte, relativ konstant, wohingegen die Sr-Konzentrationen in den Gesteinsproben, aus größerer Tiefe zunehmen (Abb. 4-2). Erkennbar ist auch, dass die Sr-Gehalte in den Proben aus größerer Tiefe homogener sind, wohingegen die Gesteinsaliquote aus geringeren Tiefen insgesamt größere Schwankungen in ihren Strontiumgehalten zeigen. Obwohl alle diese Proben hohe Suszeptibilitäten aufweisen (Tab. 4-2) und von den petrographischen Merkmalen her frisch wirken (Alteration also nur durch zirkulierende Fluide entlang von Mikrorissen), scheinen die Gesteine aus geringerer Tiefe einen Sr-Verlust erfahren zu haben. Dieser Trend der abnehmenden Rb/Sr-Verhältnisse mit zunehmender Tiefe spiegelt sich auch in den Kalifeldspatproben (Tab. 4-1) wider. Da keine Unterschiede im Alterationsgrad dieser Gesteine erkennbar sind, können diese Rb/Sr-Verteilungsmuster auch primär angelegt sein, und mit der Intrusion des Plutons und den damit verbundenen Prozessen wie „Magmen-Differentiation“ und „Kristallfraktionierung“ in Zusammenhang stehen (z. B. DEPAOLO 1981; GAGNEVIN ET AL. 2005). SAWKA ET AL. (1990) beschreiben solche Trends für das Rb-Sr-System in Randbereichen von granitoiden Intrusivkörpern. Dies würde bedeuten, dass der oberste Bereich des Soultz-sous-Forêts Granits auch tatsächlich das „Dach“ des Intrusivkörpers darstellt. Allerdings bedürfte es weiterer Untersuchungen wie der Analyse von Barium- und  $\text{SiO}_2$  – Verteilungsmustern, um dies zu betätigen. Magmendifferentiationsprozesse im Randbereich von Intrusivkörpern haben nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit gestanden und

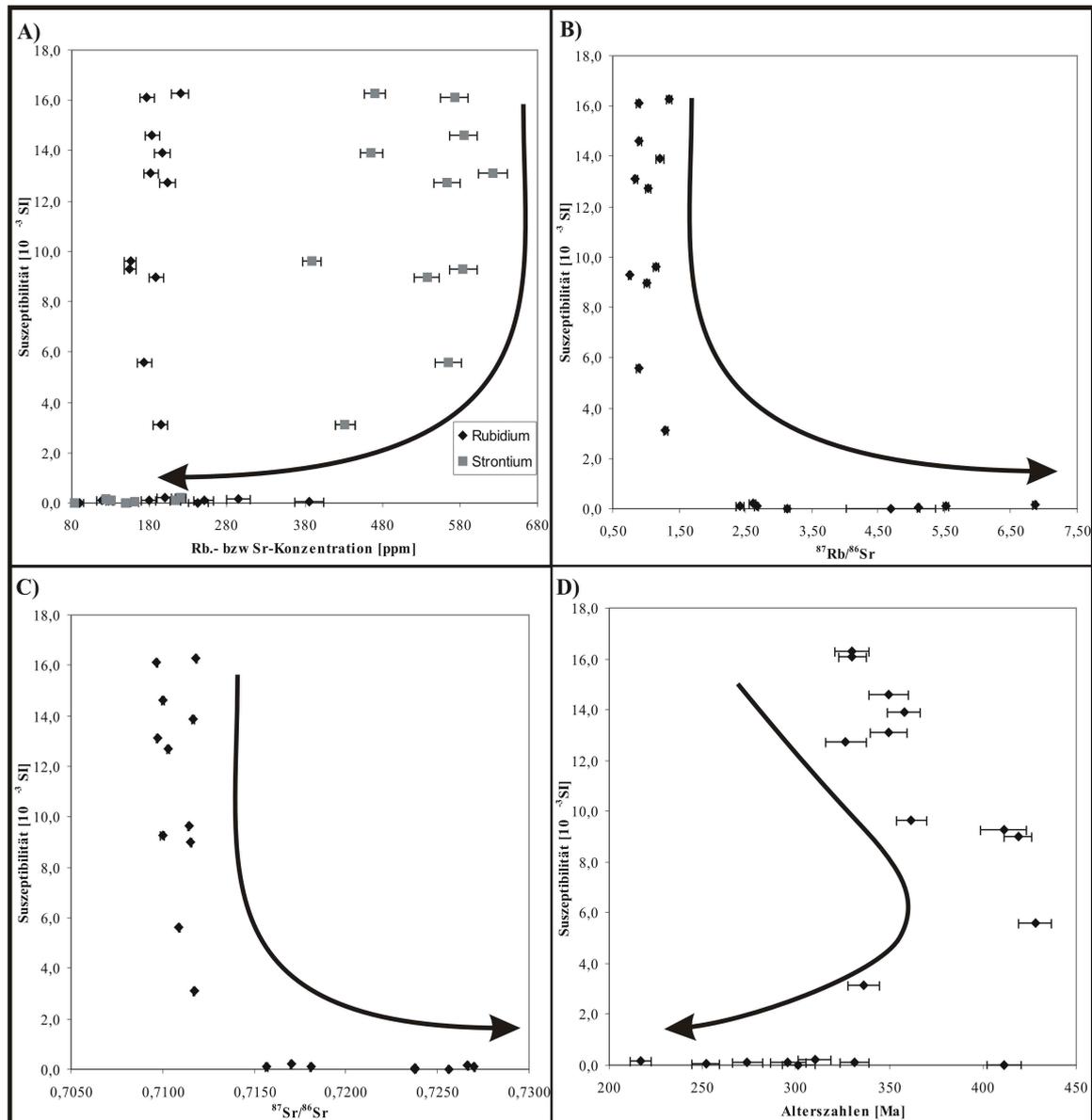
sind in der vorliegenden isotopengeochemischen Alterationsstudie nicht weiter berücksichtigt worden.

Die mit einem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialwert von 0,7055 berechneten Alterszahlen reichen in den frischen Gesteinen von 326,7 Ma bis 428,1 Ma. Die berechneten Alterszahlen der Proben zeigen allerdings keine Beziehung zu der Tiefe, aus der die Proben stammten. Allerdings zeichnet sich ein Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und dem Alter der frischen Proben ab. Die Gesamtgesteinsproben, welche die höchsten Suszeptibilität aufweisen, zeigen die geringsten Alterszahlen mit 326,7 Ma bis 357,7 Ma, wohingegen die Proben mit geringeren Suszeptibilität-Werten Alterzahlen von über 400 Ma aufweisen. Abschließend kann gesagt werden, dass die frischen Gesteinsproben Unterschiede in ihren Sr-Gehalten in Abhängigkeit von der Tiefe zeigen, aus der die Probe stammte. Andererseits sind die Unterschiede in ihren Alterszahlen unabhängig von der Probentiefe (Tab. 4-2). Sie zeigen vielmehr einen Zusammenhang mit dem Alterationsgrad des untersuchten Gesteins.

#### ***4.1.2.2 Die Rb-Sr-Isotopenverteilungen der Gesteine in Abhängigkeit von ihrem Alterationsgrad***

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aller Gesteinsproben, also sowohl frische als auch alterierte, präsentiert. Wie zuvor bereits erwähnt, stellen die Suszeptibilitätsmessungen mittels Hand-Kappameter an den Bohrkernen ein ungefähres Maß für den Grad ihrer Alteration dar.

Die Rb-Gehalte in den frischen und schwach alterierten Proben reichen von 156 ppm bis 220 ppm und sind relativ konstant. Die stark alterierten Proben („vein“-alteriert) besitzen hingegen Rb-Gehalte von 90 ppm bis 386 ppm (Abb. 4-3). Die Gesteine, in denen Mineralneubildungen dominieren, scheinen im Vergleich zu den frischen Gesteinen teilweise Rb verloren, teilweise Rb akkumuliert zu haben.



**Abb. 4-3:** Konzentrations- und Isotopen-Verteilung der Gesteinsproben in Abhängigkeit vom Alterationsgrad (s. Text für nähere Erläuterungen). Diagramm „A)“ stellt die Rb bzw. Sr-Konzentration einer Probe gegen die Suszeptibilität dar, Diagramm „B)“ das  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis einer Probe gegen die Suszeptibilität, Diagramm „C)“ das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis einer Probe gegen die Suszeptibilität und Diagramm „D)“ das Modellalter einer Probe gegen die Suszeptibilität der Probe. Die Pfeile zeigen annähernd den Trend in den Konzentrationen bzw. Isotopenverhältnissen mit zunehmendem Alterationsgrad.

Die Strontiumgehalte der stark alterierten Gesteine sind hingegen durchweg geringer als in den frischen (Abb. 4-3). In den frischen Gesteinen reichen die Sr-Gehalte von 389 ppm bis 622 ppm, wohingegen die Sr-Gehalte in den alterierten Gesteinen nur zwischen 84 ppm und 220 ppm liegen. Somit wird Strontium vermutlich während der Disintegration der Primär-Mineralen und des Neuaufbaus von Sekundär-Mineralen durch die beteiligten Fluide abgeführt. Aufgrund der geringeren Strontiumkonzentrationen in den alterierten Proben

erscheint es nicht erstaunlich, dass die  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in den alterierten Proben bedeutend höher sind als in den frischen Gesteinsproben. Die frischen bzw. gering alterierten Gesteine haben  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von  $\sim 1$  und erscheinen in der Variation dieser Werte gleichförmiger, wohingegen in den stark alterierten Gesteine Verhältnisse zwischen 2,141 und 6,860 gefunden wurden. Ähnliche Trends wurden für die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse beobachtet. Sie sind in den frischen Gesteinen mit Werten von 0,7097 bis 0,7118

deutlich gleichförmiger und zugleich geringer radiogen als die stark alterierten Proben mit Werten von 0,7157 bis 0,7270.

Die mit einem Initialverhältnis von 0,7055 berechneten Alterzahlen reflektieren im Fall der alterierten Gesteine nicht das „wahre“ Schließungsalter deren Rb-Sr-Systeme. Wie bereits zuvor beschrieben wurde, erhöhen sich die berechneten Alterzahlen in den frischen Proben mit zunehmenden Alterationsgrad (s. Kapitel 4.1.2.1.). In den stark alterierten Proben, deren Primärmineralbestand völlig umgewandelt wurde, findet man - abgesehen von zwei Ausnahmen - vor allem Alterzahlen geringer als 325 Ma. In wie weit diese Alterzahlen geologische Relevanz haben, bzw. in wie weit sich die Rb-Sr-Daten im Sinne der zeitlichen Stellung der hydrothermalen Überprägung der Gesteine interpretieren lassen, wird in Kapitel 4.2.3.1 diskutiert.

#### 4.1.3. Leaching-Experimente an der Gesteinsprobe „4883“

Für die Leaching-Experimente wurde die Gesteinsprobe „4883“ (2192 m) ausgewählt, da sie von den Suszeptibilitätsmessungen, den Rb- und Sr-Gehalten sowie den Isotopenverhältnissen als eine der „frischesten“ Proben anzusehen ist. Durch die Analyse der Mobilisate in den einzelnen Lösungsschritten sowie des Residuats nach Abschluss des Leaching-Experiments soll überprüft werden, wie das Mobilisierungs-

verhalten der Elemente Rubidium und Strontium ist. Darüber hinaus soll abgeschätzt werden, an welche Strukturen bzw. Minerale die untersuchten Elemente gebunden sind.

Betrachtet man die Elementmobilisierung im Verlauf der verschiedenen Lösungsschritte (Tab. 4-3), so fällt auf, dass insgesamt über 40 % des gesamten Rb, aber weniger als 5 % des gesamten Sr der Probe gelöst werden konnte. Rb zeigt in granitoiden Gesteinen eine hohe Bereitschaft zur Migration (EREL ET AL. 2004). Aus den vorliegenden Messergebnissen folgt, dass circa ein Drittel des in einer Gesteinsprobe enthaltenen Rubidiums leicht mobilisierbar auf Grenzflächen der einzelnen Minerale sitzt bzw. nicht fest in die Mineralgitter eingebunden ist. Strontium hingegen verhält sich insgesamt eher immobil, da der Großteil der Strontium-Ionen fest in gegenüber Lösungsprozessen stabilen Strukturen bzw. Mineralen eingebunden zu sein scheint.

Aufgrund der unterschiedlichen Mengen an Rubidium und Strontium, die in den einzelnen Lösungsschritten mobilisiert wurden, variieren die  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in den einzelnen Lösungen erheblich. Im Fall des ersten Lösungsschritts wurde die Probe nur mit leicht angesäuertem Wasser in Kontakt gebracht. Durch diesen wässrigen Lösungsschritt wurde dennoch der größte Anteil an Sr gelöst. Zugleich ergab sich ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis mit einem Wert von 0,7213, welcher den Sr-Verhältnissen der alterierten

**Tab. 4-3:** Ergebnisse der „Leaching-Experimente“ an der Gesteinsprobe „4883“. Die Konzentrationsangaben sind auf die Gesamteinwaage bezogen.

Probe	verwendete Lösung	Rb [ppm]	% ges	Sr [ppm]	% ges	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$t(i=0,7055)$ [Ma]
4883_WR	0,08N HCl	10,2	6,5	11,8	2,6	2,5023 729	0,721254 177	442,0 ± 12,9
4883_WR	1N HCl	39,9	25,5	4,6	1,0	25,147 732	0,821792 336	324,9 ± 9,5
4883_WR	2N HCl + 2N HNO <sub>3</sub>	15,3	9,8	2,7	0,6	16,483 482	0,829722 195	528,7 ± 15,4
4883_WR_Residuum		91,1	58,2	433	95,8	0,6125 178	0,708161 50	305,2 ± 8,9
Summe		156,5	100,0	452	100,0		0,710385	

Proben sehr ähnlich ist. Mit den weiteren Lösungsschritten wurden Strontiumkomponenten mobilisiert, die von einer radiogeneren Komponente dominiert werden. Wie schon die Ergebnisse der Lösungsexperimente an Biotit gezeigt haben, ist insbesondere Strontium mit einem hohen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis aus den Zwischenschichten des Biotits leicht mobilisierbar (TAYLOR ET AL., 2000). Dies könnte die radiogeneren Isotopenverhältnisse erklären. Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Residuums liegt mit seinem Wert von 0,7082 geringfügig unterhalb des mittleren Verhältnisses der Gesteinsprobe (0,7097; siehe Tab. 4-2). Die vorliegenden Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungsergebnissen von EREL ET AL. (2004). Ihre Experimente zeigten ebenfalls, dass die radiogenen Strontiumkomponenten bevorzugt in die Lösung überführt werden, und dass das verbleibende Strontium durch geringere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse gekennzeichnet ist.

Insgesamt zeigen die Lösungsexperimente an den Gesteinsproben, dass sich Strontium in Vergleich zu Rb immobil verhält. Es werden aus dem Gestein bevorzugt radiogene Strontiumkomponenten mobilisiert. Dadurch besitzt das verbleibende (immobiler) Strontium niedrigere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse.

#### 4.1.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Durch Analysen des Minerals Apatit konnte ein initiales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,7055 ermittelt werden, welches sich mit der von RUMMEL (1991) ermittelten Initial-Isotopie deckt. Die Feldspäte scheinen während der Entwicklungsgeschichte des Soultz-Granits einen leichten Rubidium-Verlust erfahren zu haben. Trends in den Elementkonzentrationen und der Sr-Isotopenverteilungen der Kalifeldspäte sowie der frischen Gesteinsproben deuten darauf hin, dass es sich bei dem Bereich des Granit-Plutons, der durch die Bohrung erschlossen wurde, um einen Randbereich des Intrusionskörpers handelt. Die für das Mineral Biotit berech-

neten Alterszahlen bestätigt mit die hohe Widerstandsfähigkeit seines Rb-Sr-Systems gegenüber Alterationsprozessen. Die geringfügig chloritisierte Biotit-Probe gibt trotz eines starken Rubidium-Verlusts mit der berechneten Alterszahl von 327 Ma den Hinweis darauf, dass in einer postmagmatischen Phase während der Abkühlung des Soultz-Granits nach seiner Platznahme und Kristallisation eine deuterische Alteration der Minerale stattgefunden hat. Die Chlorite zeigen sehr inhomogene Verteilungsmuster in ihren Elementkonzentrationen sowie Sr-Isotopenverhältnissen.

Die alterierten Gesteinsproben haben gegenüber den frischen Gesteinen geringere Strontiumgehalte, wohingegen die Rubidiumgehalte in den alterierten Gesteinen stark variieren, und dabei sowohl höhere bzw. niedrigere Konzentrationen aufweisen können als im Fall der frischen Gesteinspartien. Die Lösungsexperimente an einer Gesteinsprobe haben gezeigt, dass ca. 1/3 des gesamten Rubidiums sehr leicht mobilisierbar ist. Strontium scheint im Gegensatz dazu sehr fest an die Minerale gebunden zu sein und sich dadurch in seiner überwiegenden Menge (insbesondere nicht-radiogene Komponenten) eher immobil zu verhalten.

## 4.2. Diskussion der Ergebnisse für das Rb-Sr-System

### 4.2.1. Bilanzierung einer modellhaften Gesteinszusammensetzung als Summe aller Minerale

Die Berechnung der Zusammensetzung eines „Modellgranits“ dient vor allem der Betrachtung, welchen Beitrag an Rb und Sr die einzelnen Minerale zu der Granitzusammensetzung leisten und ob mit den untersuchten Mineralen überhaupt alle wichtigen Rubidium- und Strontiumträger des Soultz-Granits erfasst wurden. Da zur Berechnung des Modellgranits die Elementbeiträge der einzelnen Mineralgruppen gemittelt wurden und es sich bei der gemessenen Gesteinszusammensetzung ebenfalls

um einen Mittelwert handelt, ist bei dieser vergleichenden Betrachtung eine Fehler-Toleranz von ca. 10 % zu berücksichtigen. Der Rb-Gehalt des Modellgranits stimmt sehr gut mit den gemessenen Rb-Konzentrationen für die frischen Gesteinsproben überein. Die wichtigsten Rubidiumträger im Gestein stellt der Kalifeldspat (> 50 %) und Biotit (~ 37 %) dar. Die restlichen ca. 10 % des Rubidiums im Gestein verteilen sich auf die Plagioklase. Da im Biotit das Rubidium in den Zwischenschichten sitzt und relativ leicht zu mobilisieren ist, kann die leichte Mobilisierung des Rubidiums, welche man in den Gesteins-Leachingexperimenten feststellen konnte, mit Sicherheit dem Biotit zugeschrieben werden.

Die Sr-Konzentration des Modellgranits ist mit 378 ppm deutlich niedriger als die gemessenen Sr-Konzentrationen in den Gesteinsproben. Dieses Defizit spiegelt möglicherweise die Präsenz von weiteren Sr-Trägern wie Calcit, Phrenit und Titanit wider, welche bei den durchgeführten Untersuchungen nicht erfasst wurden. Diese

treten nur in geringen Mengen im Gestein auf, können aber signifikante Sr-Gehalte haben (z. B. TERAKADO & TANIGUCHI 2006; HASHIMOTO 1963; CHERNIAK 1995). Daneben ändern sich die Sr-Gehalte in den Feldspäten mit zunehmender Tiefe sehr stark und können damit in der Zusammensetzung des Modellgranits nur ungenau erfasst werden. Wie die Bilanz in Tabelle 4-4 demonstriert, stellen die Feldspäte, insbesondere die Plagioklase, die wichtigsten Strontiumträger im Gestein dar.

Beim Vergleich der berechneten und gemessenen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse fällt auf, dass die Isotopie des Modellgranits mit 0,7136 ein wenig höher bzw. radiogener als die gemessene Gesteinsisotopie mit 0,7107 ist. Auch diese Diskrepanz könnte durch Minerale wie Calcit oder Titanit erklärt werden. Diese Minerale besitzen in der Regel zugleich sehr niedrige Rb/Sr-Verhältnisse (DICKIN 2005) und sind daher Träger von gering radiogenen Sr-Komponenten, die in der möglicherweise unvollständigen Sr-Bilanz nicht berück-

**Tab. 4-4:** Zusammensetzung des „Modellgranits“. Zur Berechnung der Zusammensetzung wird der Anteil des jeweiligen Minerals im Gestein, die Rb-Sr-Gehalte sowie das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Minerals verwendet.

	Albit	Anorthit	K-Feldspat	Biotit	Apatit	Summe (Modellgranit)	gemittelte Messwerte
<b>Anteil im Gestein [%]</b>	9	20	27	8,5	0,02		
<b>Rb [ppm]</b>	52,1	76,6	375	855	3,4		
<b>Sr [ppm]</b>	392	906	596	11	283		
<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	0,7072	0,7067	0,716	1,88	0,7057		
<b>Rb-Beitrag des Minerals zu einem Gramm Gestein [ppm]</b>	4,7	15,3	101,2	72,7	0,00068	194	184
<b>Anteil am Modellgranit [%]</b>	2,4	7,9	52,2	37,5	0,0	100	
<b>Sr-Beitrag des Minerals zu einem Gramm Gestein [ppm]</b>	35,3	181,2	160,9	0,9	0,0566	378	536
<b>Anteil am Modellgranit [%]</b>	9,3	47,9	42,5	0,2	0,0	100	
<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>						0,7136	0,7107
<b>Anteil am Modellgranit [%]</b>	9,2	47,4	42,7	0,7	0,0	100	

sichtigt sind. Insgesamt hat die Strontium-Bilanz gezeigt, dass sowohl die Strontiumgehalte als auch die Strontiumisotopenverhältnisse der frischen Gesteine maßgeblich von den Feldspäten bestimmt werden. Die wichtigsten Rb-Träger im Gestein sind die Kalifeldspäte und die Biotite. Dies ist relevant für die Betrachtung der Alterationsprozesse. Hier nimmt vor allem der Biotit Einfluss auf die Zusammensetzung der zirkulierenden Wässer und der Sekundärminerale aufgrund seiner sehr radiogenen Strontiumisotopenverhältnisse und seiner hohen Rb-Gehalte in seinen für Fluide leicht zugänglichen Zwischenschichten (TAYLOR ET AL., 2000; CLAUER, 1981).

Zusammen mit den Lösungsexperimenten können die Beobachtungen der Rubidium- und Strontiumverteilung im Gestein auch erklären, warum die alterierten Gesteine inhomogene Rubidium-Verteilungen aufweisen. Das Alkali-Element ist im Biotit sehr leicht mobilisierbar, wie die Lösungsexperimente an diesem Mineral gezeigt haben. Ebenso scheinen die Kalifeldspäte in den frischen Gesteinen einen Rubidiumverlust erfahren zu haben. Dies spricht ebenfalls für eine erhöhte Migrationsbereitschaft dieses Elements gegenüber Strontium in den Kalifeldspäten. Kommt es zu einer intensiveren Wechselwirkung zwischen den Gesteinen und hydrothermalen Lösungen, wird Rubidium sehr schnell mobilisiert und steht den Sekundärmineralen während ihrer in-situ Bildung nur kurzzeitig zur Verfügung. Hierdurch können zu Beginn der Alteration Rubidiumreichere Lösungen auftreten, während bei fortdauernden Alterationsbedingungen die Lösungen ärmer an Rubidium werden, da ein wesentlicher Teil des Rubidiums schon fortgeführt wurde.

Aufgrund der geringeren Migrationsbereitschaft des Strontiums können Lösungen, welche durch das Gestein zirkulieren, nur wenig Strontium aus dem Gestein herauslösen. Damit geben die Gesteine geringere Anteile ihres Strontiumbudgets kontinuierlich über längere Zeiträume ab, und erhebliche Mobilisierung des Erdalkali-Elements tritt vor allem in Verbindung mit der Di-

sintegration der primären Wirts-Minerale auf. Dies erklärt die niedrigeren Sr-Konzentrationen sowie die relativ homogene Strontiumverteilung in den stark alterierten Gesteinen bzw. den neu gebildeten Mineralen. Die Strontiummobilisierung kann also als ein kontinuierlicher Prozess angesehen werden, wohingegen die Rubidiummobilisierung eher ein kurzzeitiger (episodischer) Prozess zu sein scheint.

#### 4.2.2. Altersinformationen und die zeitliche Einordnung der Überprägungsphasen der Mineralpräparate und der frischen Gesteinsproben

##### 4.2.2.1. Biotit

Das Isochronendiagramm (Abb. 4-4) bestätigt, dass die Biotitpräparate 2522, 3063, 3725 und 4883 ein geschlossenes System für Rubidium und Strontium darstellen. Sie bilden eine Isochrone mit einem Modellalter von 325 Ma, und bestätigen damit die Datierungen von RUMMEL (1991) und ALEXANDROV ET AL. (2001). Die berechneten Alterszahlen werden als das gemeinsame Schließungsalter der Glimmer-Proben interpretiert. Auch die Probe 3725, welche den höchsten Chloritisierungsgrad aller Biotitpräparate und einen starken Rubidiumverlust aufweist, liegt auf dieser Isochrone. Dies belegt, dass schon sehr früh, nämlich während der Abkühlung des Plutons unmittelbar nach seiner Platznahme durch Autosomatose in manchen Gesteinspartien eine Chloritisierung des Biotits stattgefunden hat (DUBOIS ET AL 1996). Durch später nachfolgende Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen wurden anschließend bis zur Gegenwart keine Mobilisierungsprozesse in dieser Probe induziert.

Die zwei Biotitproben 2678 und 3046 hingegen liegen rechts der Modell-Isochrone. Das gilt ebenso für die Biotit-Probe 2882, welche aus einem stark alterierten und chloritisierten Kernstück stammte. Durch einen Vergleich der Elementkonzentrationen in den Biotitpräparaten wird ersichtlich, dass die Biotitproben rechts der

Modellisochrone niedrigere Strontiumgehalte als die anderen Biotitpräparate aufweisen. Somit scheinen die Proben mit gestörten Altersinformationen Strontium verloren zu haben. Diese Beobachtung bestätigt die Laborexperimente von TAYLOR ET AL. (2000). Der Biotit verliert in den frühesten Stadien der Alteration hauptsächlich Strontium, wodurch die  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse steigen und die Proben deshalb jüngere Alter vortäuschen. Allerdings haben die Lösungsexperimente an Biotit gezeigt, dass Rubidium leichter mobilisierbar ist als Strontium. Insbesondere das Zwischenschichtkation, Kalium bzw. Rubidium, kann aufgrund der Kristallstruktur mit Fluiden in Wechselwirkung treten. In diesen Zwischenschichten findet sich aber auch das, aus dem Zerfall von  $^{87}\text{Rb}$  entstandene,  $^{87}\text{Sr}$ , welches auf diesen Gitterplätzen aufgrund seiner Ionengröße sicherlich nicht so fest gebunden ist wie Rubidium. Somit könnte eine schwache hydrothermale Überprägung des Biotits dazu führen, dass Biotit bevorzugt Strontium verliert.

Dieser Effekt wirkt sich allerdings nicht bzw. nur geringfügig auf den Strontiumgehalt von Gesteinsproben aus, da Biotit im

Vergleich zu den Feldspäten nur einen geringeren Beitrag zum Strontium-Gesamtbudget des Gesteins beiträgt. Verknüpft man diese Erkenntnis mit den Ergebnissen von CLAUER (1981) spricht der Sr-Verlust für Rb-reiche und Sr-arme Wässer, die mit dem Gestein in Wechselwirkung traten. Unter Berücksichtigung der hohen Rb-Gehalte in den zwei Biotitproben 2678 und 2882 kann eventuell sogar von einer Rb-Aufnahme, wie von CLAUER (1981) postuliert, ausgegangen werden. Wohingegen eine Chloritisierung eindeutig zu einem Rb-Verlust führt (siehe z. B. die Biotit- bzw. Chlorit-Probe „2882“) ist eine Muskovitisierung von Biotit mit einer Rb-Aufnahme verknüpft (SIMON 1990). Somit wäre es durchaus vorstellbar, dass die Biotit-Proben mit den niedrigen Strontium- und erhöhten Rubidiumgehalten eine Muskovitisierung bzw. Illitisierung erfahren haben, wohingegen andere Proben mit niedrigen Rb-Gehalten (z.B. Probe „3725“) eine Chloritisierung erfahren haben. Möglich wäre dies, wenn die Gesteine durch hydrothermale Wässer mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und unter verschiedenen Temperatur-Bedingungen erfasst wurden. Auch JUST (2005)

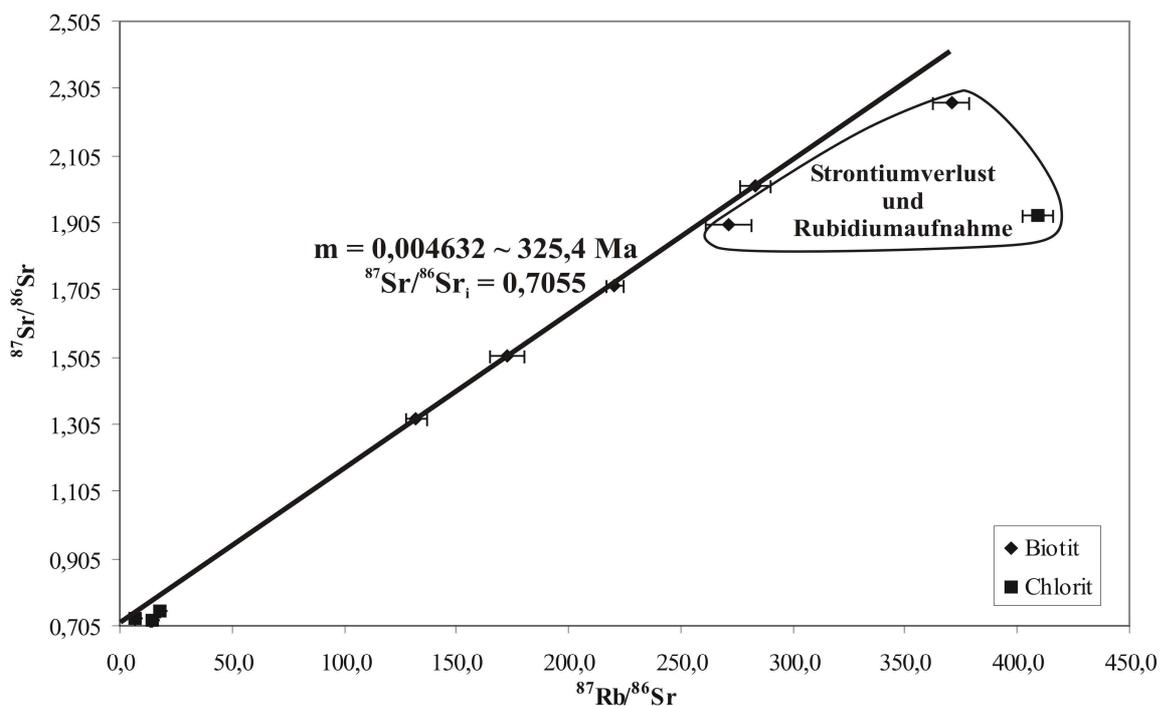


Abb. 4-4: Isochronendiagrammdarstellung der Biotit- und Chloritproben.(s. Text für nähere Erläuterungen).

konnte für verschiedene Bereiche des Soutz-Granits eine Alteration durch Wässer mit z. B. sehr unterschiedlichen pH-Werten nachweisen. Somit wäre es durchaus vorstellbar, dass für den Biotit des Soutz-Granits von unterschiedlichen Alterationsmechanismen, die von der Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen gesteuert werden, ausgegangen werden muss.

#### 4.2.2.2. Feldspäte

Wie zuvor bereits erwähnt, ergeben sich aus den Kalifeldspatdaten zu hohe Alterszahlen, die auf einen Rb-Verlust zurückzuführen sind. Dies bestätigt sich auch in einer Isochronendiagramm-Darstellung (Abb. 4-5), da die Kalifeldspäte links der Modell-Isochrone liegen, die durch die Biotitproben definiert wird. Allerdings ordnen sich die Kalifeldspäte in dieser Darstellung entlang

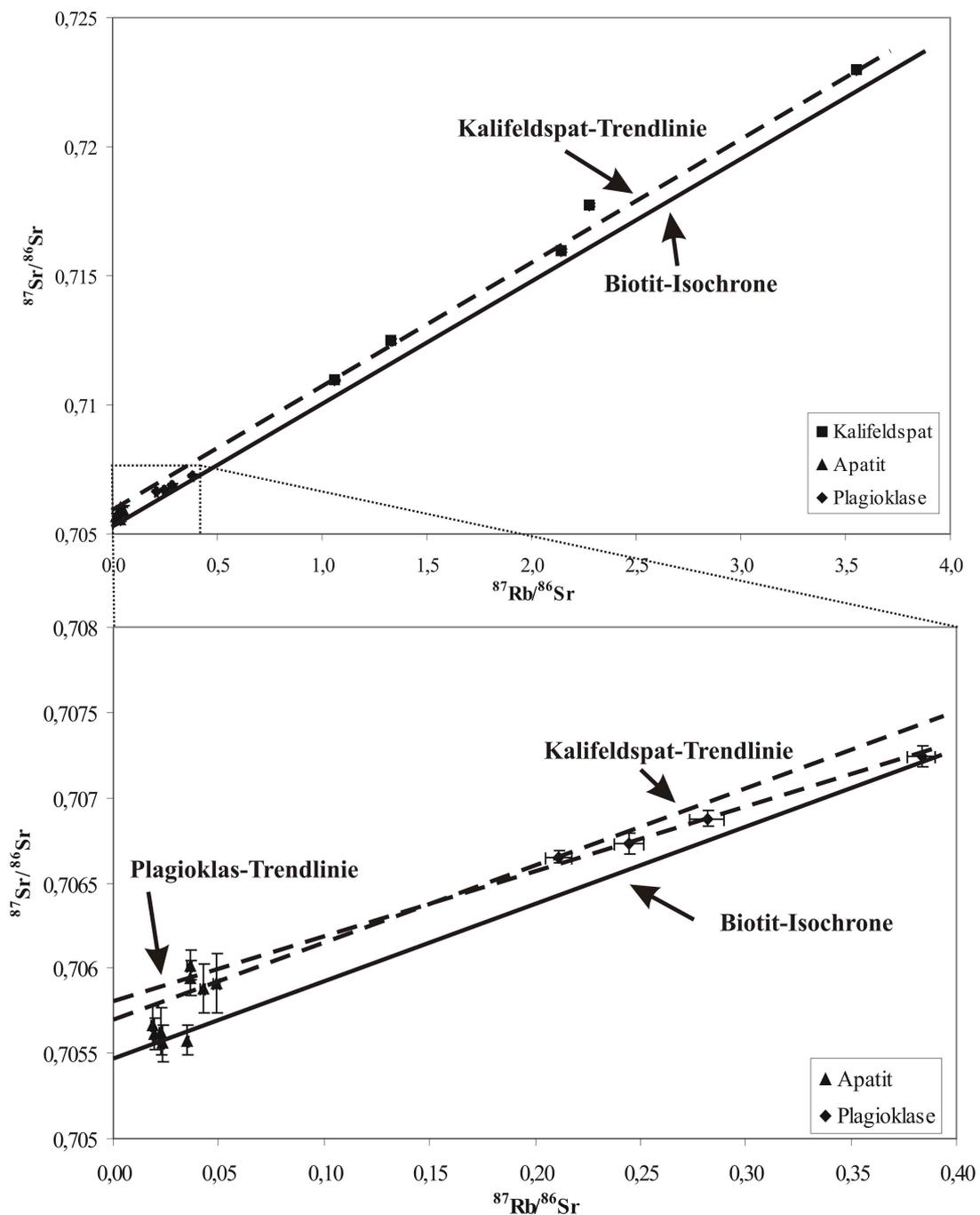


Abb. 4-5: Isochronendiagrammdarstellung der Feldspat- und Apatitproben.(s. Text für nähere Erläuterungen).

einer Gerade mit einer Steigung von 0,48 an, die einer Alterszahl von 337 Ma und einem Schnittpunkt mit der Y-Achse von 0,706 entsprechen. Damit scheint die Kalifeldspat-Alteration bzw. Rb-Abgabe in den frischen Gesteinsproben relativ gleichmäßig innerhalb des gesamten Plutons stattgefunden zu haben. Eine zeitliche Einordnung des Rb-Verlusts ist aus dem vorliegenden Datensatz nicht möglich.

Die Anorthitprobenpunkte liegen links der Biotit-Modell-Isochrone, wohingegen der Albitdatenpunkt mit einem berechneten Alter von 317 Ma innerhalb seiner Fehlergrenzen mit der Modell-Isochrone verträglich ist. Die Abbildung 4-5 zeigt, dass alle Plagioklas-Proben, inklusive Anorthit- und Albit-Proben, sich längs eines linearen Trends anordnen. Eine Geradenanpassung ergibt eine Steigung von 0,0035 und einen Y-Achsenabschnitt von 0,7059. Diese Steigung würde einem Alter von 246 Ma entsprechen. Ob diese Modell-Linie als geologisch relevantes Alter interpretiert werden darf, kann auf der Basis der gegenwärtigen Datenlage nicht entschieden werden.

#### 4.2.2.3. Apatit

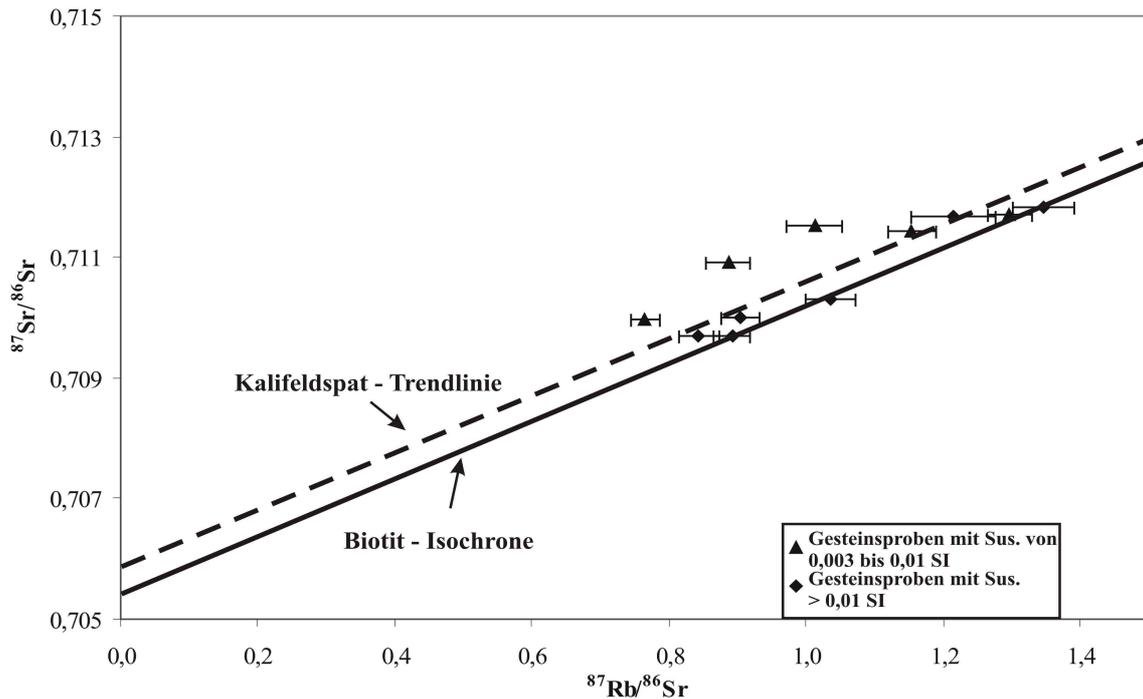
Aufgrund der geringen Rb-Gehalte ist das Mineral Apatit sehr gut zur Bestimmung des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialverhältnisses geeignet (DICKIN 2005). Wie in Abbildung 4-5 zu erkennen ist, bilden die Apatitproben nicht eine Gruppe, die mit der Modell-Isochrone verträglich ist. Die Apatit-Proben-Daten können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe zeigt niedrige  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse zwischen 0,7055 und 0,7056, wohingegen die zweite Gruppe  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse zwischen 0,7059 und 0,7060 aufweist. Die erste Gruppe spiegelt die Strontium-Initialisotopenverhältnisse zur Zeit der Intrusion wieder. Die zweite Gruppe hingegen zeigt eine Initialisotopenzusammensetzung, welche eine Zugehörigkeit zu der zuvor diskutierten „Isochronen“ bzw. „Mischungslinien“ der Plagioklase

reflektiert. Ob der lineare Trend, der sich aus diesen beiden Mineralgruppen in Abb. 4-5 abzeichnet nun als „Isochrone“, also eine geologische Relevanz besitzt, oder als „Mischungslinie“, also einen chemischen Umverteilungs-Prozess reflektiert, kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend entschieden werden. Allerdings könnte dies darauf hinweisen, dass sowohl ein Teil der Apatite als auch die Plagioklase vom gleichen Hydrothermalereignis erfasst wurden.

#### 4.2.2.4. Gesteine ohne Alterationsmerkmale

Die Datenanordnung der frischen Gesteine in Abb. 4-6 reflektiert die Verteilung der Kalifeldspäte wieder. Auch sie liegen auf oder links der Modell-Isochrone. Unterteilt man die Gesteinsproben in zwei Gruppen mit einer durchschnittlichen Suszeptibilität  $> 10 * 10^{-3}$  SI und  $< 10 * 10^{-3}$  SI, so zeigt sich, dass die Proben mit höheren Suszeptibilität-Werten näher an der Modell-Isochrone liegen und selbst einem linearen Trend folgen, dessen Steigung einer Alterszahl von 330 Ma und einem y-Achsenabschnitt von 0,7056 entspricht. Sie scheinen somit eine Gruppe an Proben zu repräsentieren, deren Rb-Sr-Systeme seit der Abkühlung des Plutons weitgehend geschlossen blieben. Dies bedeutet, dass die Proben Gesteinspartien repräsentieren, welche keine Änderungen in ihren Rb- und Sr-Konzentrationen bzw. Sr-Isotopenverhältnissen durch Fluide erfahren haben.

Die zweite Datengruppe von Proben mit Suszeptibilitäten zwischen  $3 * 10^{-3}$  SI und  $10 * 10^{-3}$  SI liegen links der Modell-Isochrone. Sie ordnen sich entlang der „Kalifeldspat-Modell-Isochrone“ an. Es ist ein Zusammenhang zwischen dem Rb-Gehalt und der Lage der Probe im Isochronendiagramm zu erkennen. Gesteinsproben mit einem hohen Rb-Gehalt zeigen die niedrigsten Werte, die zugleich dem geologischen Alter des Materials entsprechen. Dies lässt folgende Schlussfolgerung zu: im Soultz-sous-Forêts Granit traten die „fri-



**Abb. 4-6:** Isochronendiagramm der „frischen“ Gesteinsproben. Die Gesteinsproben wurden in zwei Gruppen mit Suszeptibilitäten größer  $10 \cdot 10^{-3}$  SI und von  $10 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  SI unterteilt. (s. Text für nähere Erläuterungen).

schon“ Gesteinsproben unterschiedlich stark mit Fluiden in Wechselwirkung, die entlang von Mikrorissen zirkulierten. Hierbei haben sie teilweise einen Rb-Verlust erfahren, der aber vermutlich nicht einen Rb-Verlust der Biotite, sondern vielmehr einen Rb-Verlust in den Kalifeldspäten durch Serizitisierung dieser reflektiert. Deshalb zeigen schwach alterierte Proben erhöhte Alterszahlen. Erhöhte Mobilität des Rubidiums bzw. relative Immobilität des Strontiums wurde schon auf der Basis der Leaching-Experimente an der Gesamtgesteinsprobe 4883 geschlossen.

#### 4.2.3. Die zeitliche Einordnung der stark alterierten Gesteinsproben und des Chlorits

##### 4.2.3.1. alterierte Gesteine

Die hochgradig „pervasiv“- und „vein“-alterierten Gesteine unterscheiden sich von den frischen Gesteinen hauptsächlich durch ihre niedrigeren Strontiumgehalte, wohingegen die Rb-Gehalte einen weiten Bereich zwischen 90 ppm und 386 ppm abdecken. Im Isochronen-Diagramm (Abb. 4-7) bilden

die alterierten Gesteinsproben zwei Gruppen. Die Gesteine der ersten Gruppe haben  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Gehalte  $< 3$  und niedrigere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse. Sie ordnen sich entlang der Referenzisochrone mit einem Alter von 325 Ma an. Die Gesteine der zweiten Gruppe haben  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Gehalte  $> 3$  und die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse liegen zwischen 0,723 und 0,727. Die erste Gruppe lässt sich als Mischung von primären und sekundären Mineralen deuten, wohingegen die zweite Gruppe ausschließlich aus sekundären Mineralen zu bestehen scheint. Interessant ist, dass die zweite Gruppe sich entlang eines linearen Trends anordnet, dessen Interpretation als Isochrone einen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialwert von 0,7213 und einen Alterswert von 57 Ma liefert. Es ist jedoch zu beachten, dass die Datenpunkt-Streuung um die Referenzlinie sehr hoch ist. Somit ist eine Isochronendeutung nicht legitim. Die Datenanordnung ist jedoch verträglich mit der Deutung durch Überprägung bzw. Umwandlung dieser Gesteine in einer relativ späten Phase, z.B. im Tertiär. Zu Beginn des Tertiärs setzten die tektonischen Aktivitäten der Oberrheingrabenbildung ein. Für diese

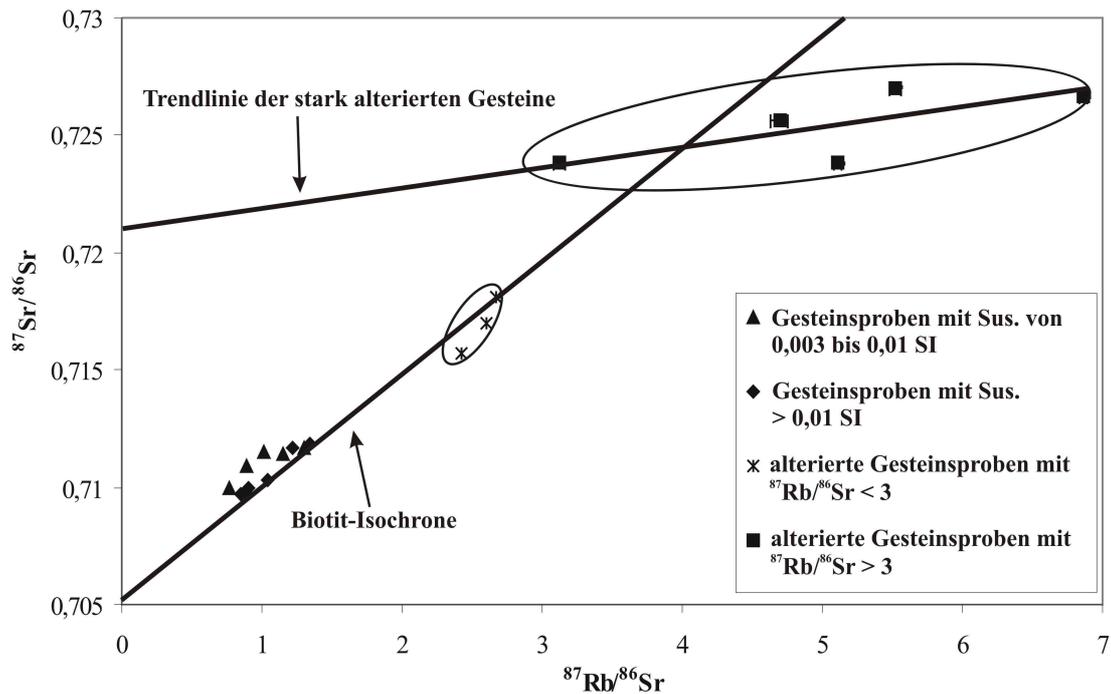


Abb. 4-7: Isochronendiagramm der „alterierten“ Gesteinsproben. Die Gesteinsproben wurden in zwei Gruppen mit  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen größer 3 und kleiner 3 unterteilt. (s. Text für nähere Erläuterungen).

Zeit ist eine starke Bruchtektonik und erhöhte hydrothermale Aktivität bekannt (GENTER & TRAINÉAU 1996). Der hohe Sr-Initialwert weist auf den Einfluss einer sehr radiogenen Komponente hin. In Frage kommt als Quelle dieser radiogenen Komponente lediglich Biotit, der als einziges Mineral im Gestein bei einer Strontiummobilisierung solch hoch-radiogene Sr-Komponenten an die Umgebung freigegeben kann. Die durch die hydrothermalen Aktivitäten induzierten Mineralneubildungen haben von den hydrothermalen Fluiden die radiogenen Sr-Komponenten übernommen und immobilisiert. Die dabei auftretende relativ homogene Initialisotopenzusammensetzung in dieser späten Phase, vermutlich zu Beginn des Tertiärs, weist darauf hin, dass die Zirkulation der Fluide über einen längeren Zeitraum stattfand und die hydrothermalen Lösungen auf größerem Raum relativ gut durchmischt worden sind. Auch die schwach gebundenen Strontiumkomponenten der Leaching-Experimente am Gestein 4883 zeigte ein Strontiumisotopenverhältnis von 0,7212. Dieser Wert stimmt gut überein mit den Ergebnissen von Aquilina et al. (1997), die ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -

Verhältnis von 0,727 für neu gebildeten Kalzit bestimmten, welcher aus alterierten Bereichen des Soultz-Granits stammte. Die gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Studien demonstriert die generell hohe Radiogenität des Strontiums, das mit den migrierenden Hydrothermalfluiden im Tertiär durch die Klufbereiche des Soultz-Granits wanderte.

#### 4.2.3.2. Chlorit

Die Chloritproben sind nicht durch ein einfaches und gemeinsames Deutungskonzept zu erfassen. Die Leaching-Experimente an einem Chloritpräparat zeigten, dass sich das Strontium in den Chloriten leicht mobilisieren lässt, wodurch sich die Sr-Isotopenzusammensetzung des Minerals verändern kann. Andererseits zeigt die deutlich chloritisierte Biotit-Probe „3725“ trotz eines Rb-Verlusts ein Alter von 325 Ma und bestätigt dadurch, dass sie seit der postmagmatischen (karbonischen) Automatose bis heute ein geschlossenes System geblieben ist, sich also gegenüber den verschiedenen späteren Überprägungspha-

sen (permische Aktivitäten, mesozoische und tertiäre Hydrothermalfluide) als sehr widerstandsfähige Wirtsminalalassoziaton für das Rb-Sr-System erwiesen hat. Dies lässt zugleich recht hohe Stabilität des Rb-Sr-Systems im Chlorit vermuten.

Wenn man annehmen darf, dass das Rb-Sr-System im Chlorit seit derer Bildung geschlossen gewesen ist, ist zur Berechnung des Alters einer Chlorit-Probe bei einem so ungünstig niedrigen Rb/Sr-Verhältnis wie in den Chloritproben die Festlegung des Initialwerts von besonderer Bedeutung. Es erscheinen für die Sr-Isotopenentwicklung im Chlorit zunächst verschiedene Initialisotopenverhältnisse plausibel. Bei einer Bildung des Chlorits zur Zeit der Intrusion des Plutons wäre ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,7055 relevant. Des Weiteren könnte die Umwandlung von Biotit in Chlorit durch Fluide mit einer  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopie von  $\sim 0,708$  induziert worden sein. Diese Isotopenzusammensetzung entspräche einer Gesamtgesteinsisotopie zu Beginn des Tertiärs. AQUILINA ET AL. (1993) zeigten, dass die Fluide im Tiefengestein von Soultz-sous-Forêts  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse aufweisen, die einer ähnlich zusammengesetzten Gesteinsisotopie entsprechen. Relevant wäre eine solche Sr-Isotopenzusammensetzung etwa bei einer Chloritisierung von Biotit entlang von Mikrorissen. Schließlich könnte als Sr-Initialwert aber auch ein Wert von  $\sim 0,721$  in Frage kommen, welcher als Initialisotopenzusammensetzung der stark alterierten Gesteine postuliert wurde. Die mit diesen Initialisotopenverhältnissen berechneten Alter sind in Tab. 4-5 aufgeführt.

Für die Interpretation der Chloritalter ist auch der Alterationsgrad des Gesteins, aus welchem der Biotit stammte, wichtig. Deshalb werden die Chloritproben einzeln besprochen:

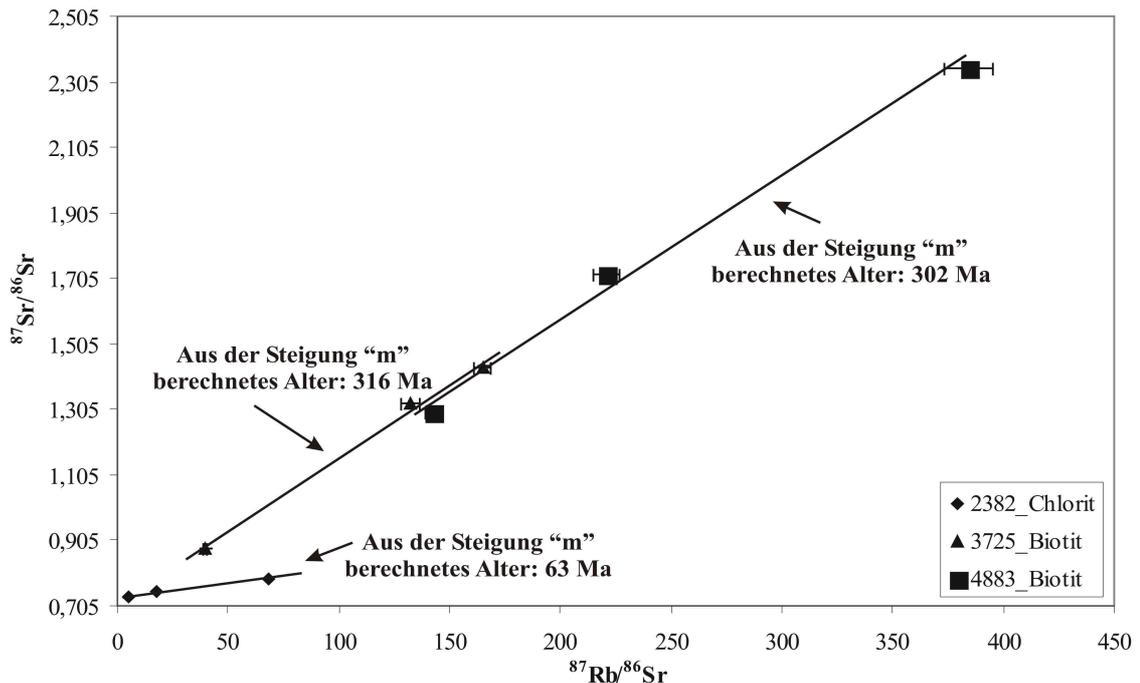
**Tab. 4-5:** berechnete Alterszahlen mit verschiedenen initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen

	t(i=0,7055) [Ma]	t(i=0,708) [Ma]	t(i=0,721) [Ma]
<b>2382_Chlorit</b>	165,4	151,4	103,3
<b>2539_Chlorit</b>	85,6	68,2	8,6
<b>2882_Chlorit</b>	212,0	175,6	50,7
<b>2882 Biotit</b>	209,7	209,1	207,1

1. Chlorit „2382“: Diese Probe stammte aus den obersten Bereichen des Granit-Plutons, und befand sich damit im Perm in einer oberflächen-nahen Position. In dieser Position trat das Gestein mit meteorischen Wässern in Kontakt. Das Gestein ist stark alteriert. Jedoch hat der Alterationsprozess den originalen Mineralbestand weitestgehend erhalten. Der Biotit wurde teilweise von Chlorit ersetzt. Chlorit tritt jedoch auch entlang von Adern im Gestein auf. Dies weist auf eine erhöhte Fluidaktivität zur Zeit der Chloritisierung hin.

Mit der Palette möglicher Initialwerte reichen die sich ergebenden Alterszahlen von 165 Ma (mit  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0,7055$ ) bis 103 Ma (mit  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0,721$ ). Somit erscheint die Chloritbildung als mesozoisches Ereignis. Die Untersuchungen von GENTER & TRAINÉAU (1996) haben gezeigt, dass die obersten 120 m des Plutons aufgrund der Druckentlastung des Plutons durch permische Exhumierung stärker von horizontalen Klüften durchzogen sind. Die erhöhte Kluftdichte könnte dann durch die erneute Versenkung im Mesozoikum und der erhöhten hydrothermalen Aktivität im Jura die Chloritbildung in diesen Gesteinsbereichen gefördert haben. SCHLEICHER ET AL. (2006) haben für ähnliche alterierte Kernabschnitte über vergleichbare jurassische Illit-Bildungsalter berichtet.

Andererseits stellt sich für Sekundärminerale wie Chlorit, welche direkt aus der Umwandlung von Biotit entstehen, stets die Frage, in wie weit es sich hierbei um Mischungsalter handelt. Dies lässt sich aber häufig anhand von Leaching-Experimenten aufklären, wie sie auch an dieser Chloritprobe durchgeführt wurden. In einem Isochronendiagramm wurden die Messwerte des



**Abb. 4-8:** Isochronendiagramm zu den Leaching-Experimenten an ausgewählten Biotit/Chloritproben. (s. Text für nähere Erläuterungen).

Residuums, des Dekantats sowie der originalen Probe eingetragen.

Im Diagramm der Abb. 4-8 wurden neben der Chloritprobe auch die Biotitproben der Lösungsexperimente eingetragen. Alle Proben ordnen sich entlang linearer Trends an. Aus der Steigung der Chlorit-Referenzlinie kann eine Alterszahl von 62,6 Ma und ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialverhältnis von 0,7281 bestimmt werden. Das Alter des Chlorits von 62,6 Ma scheint auf eine tertiäre Bildung des Chlorits hinzuweisen. Die Trends der Biotitproben entsprechen Alterszahlen von 316,2 und 302,2 Ma, etwas geringer als das varizische Referenzalter von 325 Ma.

Die Frage nach den Bildungszeiten des Chlorits „2382“ kann nicht abschließend geklärt werden. Es erscheint jedoch ein jurassisches oder tertiäres Ereignis wahrscheinlich.

## 2. Chlorit „2539“:

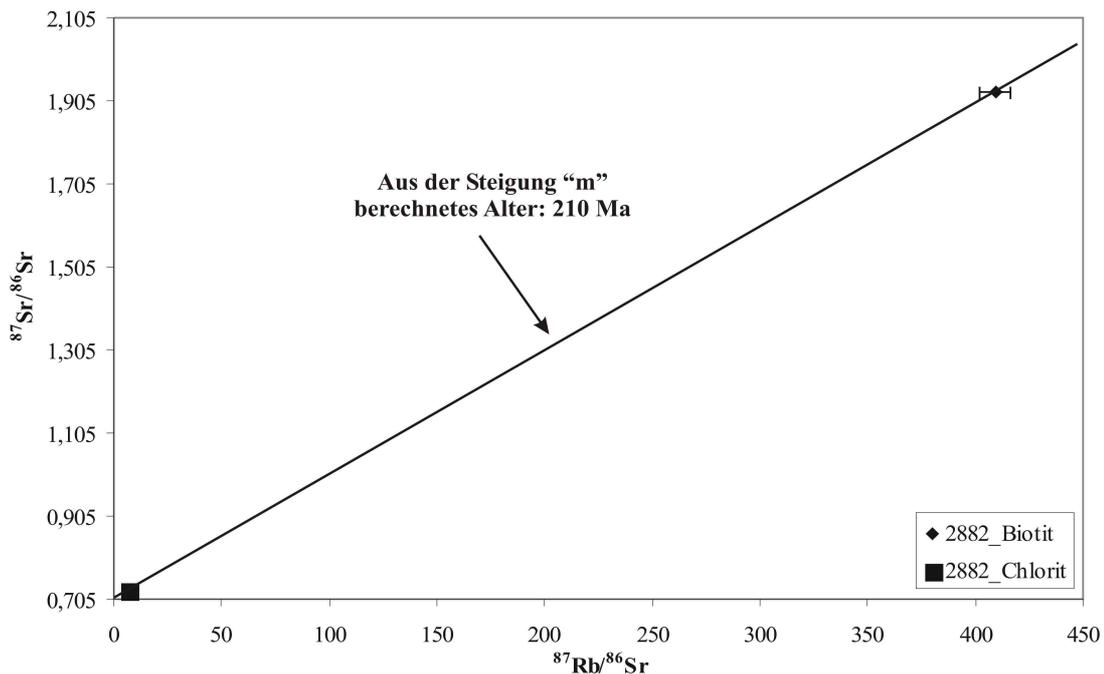
Diese Chloritprobe zeigt niedrige  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse, und die berechneten Alter liegen zwischen 86 Ma und 8,6 Ma. Mit einem Sr-Initialverhältnis, welches einer mittleren

Gesamtgesteinszusammensetzung entspricht und für die entlang von Mikrorissen zirkulierende Fluide plausibel ist lässt sich die zeitliche Stellung der Chloritisierung auf früh-tertiäre Zeiten abschätzen. Falls seit der Bildung des Chlorits sein Rb-Sr-System geschlossen war, so ergibt sich aus der Berechnung, dass in diesem Gestein der Prozess der Chloritbildung erst am Ende des Mesozoikums oder im frühen Tertiär stattfand.

## 3. Chlorit und Biotit „2882“:

Diese beiden Proben stammen aus einem pervasiv alterierten Gestein. Der Biotit wurde dabei teilweise chloritisiert. Für dieses Gestein können starke Fluidaktivitäten entlang von Störungszonen ausgeschlossen werden.

Das Biotitpräparat weist die höchsten Rb-Gehalte aller Biotitproben auf. Damit fügt sich diese Probe in den generellen Rb-Trend der Biotite ein, mit postulierter Rb-Aufnahme in die Schichtgitter zu Beginn der Alteration (siehe 4.2.2.1). Der er-



**Abb. 4-9:** Isochronendiagramm für Probe „2882\_Biotit“ und „2882\_Chlorit“ (s. Text für nähere Erläuterungen).

höhte Rb-Gehalt wird begleitet durch niedrigere Strontiumkonzentration. Das berechnete Alter (mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i = 0,7055$ ) beträgt 210 Ma. Daraus könnte man ein gestörtes Rb-Sr-System in diesem Biotit vermuten. Allerdings zeigt der Chlorit mit diesem Strontium-Initialwert ebenfalls ein Alter von 212 Ma. Würde dies wirklich bedeuten, dass der Chlorit und Biotit zur gleichen Zeit gebildet bzw. überprägt wurden, hätte der verbliebene Biotit Rb aufgenommen und Strontium abgegeben, der chloritisierte Biotit dagegen sowohl Rb als auch Strontium verloren. Die Daten der Biotit- und der Chloritprobe bilden in Abbildung 4-9 zusammen eine lineare Anordnung, die als eine „Isochrone“ oder alternativ dazu als eine „Mischungslinie“ gedeutet werden kann, welche gut mit der bereits in Kapitel 4.2.2.2 diskutierten Plagioklas „Mischungslinie“ übereinstimmen würde. Dies könnte also bedeuten, dass die Chloritisierung von Biotit und die Albitisierung der Plagioklase in Zusammenhang ste-

hen. Mit der erhöhten Strontiumfreigabe während der Albitisierung würde sich eine Erklärung dafür anbieten, woher der Chlorit seinen niedrigen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialwert erhalten hat. Eine Deutungsalternative zu diesem Konzept ist die Möglichkeit, dass der Biotit ein unvollständig zurückgesetztes (äquilibriertes) Rb-Sr-System beherbergt, und dass der Chlorit zur Zeit seiner Bildung einen Initialwert von 0,721 besessen hat. Damit würde sich wiederum ein tertiäres Alter für die Chloritisierung ergeben, das einen Zusammenhang zur Oberrheingrabenbildung andeuten würde.

#### 4.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Das Strontium-Initial-Isotopenverhältnis beträgt 0,7055 und wurde durch das Ca-Phosphat-Mineral Apatit bestimmt. Ein Teil der Apatitproben besitzt hingegen höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse und ähnelt dabei eher der Plagioklas-Trendlinie. Bei dem hier vermutlich zugrunde liegenden Strontium-

Umverteilungsprozess handelt es sich um einen sehr frühen Prozess in der Entwicklungsgeschichte des Granits von Soultz-sous-Forêts. Offenbar wirkte sich dieser Prozess am stärksten auf Ca-Träger-Mineralen aus.

Das Mineral Biotit eignet sich generell zur Datierung der Abkühlung des Plutons. Das Rb-Sr-System eines Großteils der Biotitproben ist von der postmagmatischen Abkühlung bis zur Gegenwart geschlossen geblieben. Trat der Biotit in Wechselwirkung mit Fluiden, so spielte er aufgrund seiner hohen Rubidiumgehalte sowie seiner hohen Sr-Radiogenität eine wichtige Rolle als Quelle mobilen Rubidiums und radiogenen Strontiums. Für einzelne Biotitproben konnte in den Anfangsstadien der Alteration eine Aufnahme von Rubidium und ein Verlust von Strontium nachgewiesen werden. Dies kann eventuell mit einer „Muskovitisierung“ bzw. Tonmineralbildung in den Biotiten zusammenhängen (SIMON 1990). Die beobachtete Chloritisierung führte zu einem hohen und raschem Verlust an Rubidium in den zurückbleibenden Schichtgitteraggregaten. Zugleich ließ sich mit Hilfe der Rb-Sr-Isotopenverteilung in den chloritisierten Biotiten nachweisen, dass die Chloritisierung des Biotits im frischen Granitgestein ein sehr früher Prozess war und schon während der (postmagmatischen) Konsolidierung des Plutons auftrat. Diese Überprägung des Gesteins wird in der Literatur als „Pervasive Alteration“ des Soultz-Granits bezeichnet (z. B. JAQUEMONT 2002).

Die Feldspäte beherbergen die größten Mengen an Strontium im Soultz-Granit. Allerdings scheint das Strontium sehr stabil in der Feldspatstruktur gebunden zu sein. Die Strontiumisotopenverhältnisse dieser Minerale dokumentieren relativ geringe Anteile an radiogenem Strontium. Der tiefenabhängige Trend in den Strontiumisotopenverhältnissen der Feldspäte kann auf Magmendifferentationsprozesse im Randbereich des Intrusionskörpers zurückgeführt werden. Der Kalifeldspat stellt neben Biotit die wichtigste Rb-Quelle im Gestein dar. Der Rb-Verlust der Kalifeld-

spat-Großkristalle konnte keiner spezifischen Überprägungsphase zugeordnet werden, sondern lässt sich eher als kontinuierlicher Prozess deuten.

Die Gesteinsproben mit den geringsten Alterationsspuren und zugleich mit den höchsten Suszeptibilitäten haben keine Störung ihres Rb-Sr-Systems erfahren und zeigen damit, dass sie weder Rubidium noch Strontium im Kontakt mit den Hydrothermalfluiden abgegeben haben. Ein Teil der frischen Gesteinsproben haben einen Rb-Verlust erfahren, der vermutlich im Zusammenhang mit dem Rb-Verlust der Kalifeldspäte steht.

Die stark alterierten Gesteinsproben zeigen gegenüber den frischen Proben einen Strontiumverlust. Dadurch erscheinen die Rb/Sr-Verhältnisse in diesen Gesteinen als stark erhöht. Für die alterierten Gesteinsproben mit einem  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis größer als 3 konnte eine Überprägung der Gesteine im Tertiär nachgewiesen werden. Das (tertiäre) initiale Sr-Isotopenverhältnis dieser Gesteine ist mit Werten größer als 0,72 sehr hoch. In den alterierten Gesteinen mit einem  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis kleiner als 3 wurden hingegen recht hohe Alterszahlen gefunden. Die Daten dieser Proben sind verträglich mit der Biotit-Referenz-Isochrone, deren Steigung dem postmagmatischen Abkühlalter von 325 Ma entspricht. Dies wird so gedeutet, dass die tief greifende Alteration bestimmter Bereiche des plutonischen Körpers schon während einer frühen Phase ablief und diese Gesteinspartien teilweise für weitere Alteration durch Hydrothermallösungen im Tertiär besonders exponierte.

Die Bildung von Chlorit in alterierten Gesteinen ist zeitlich schwer einzuordnen, da die relevante initiale Strontiumisotopie für die Mineralbildung aus den vorliegenden Datenverteilungen nicht eindeutig festgelegt werden kann. Alternative Deutungs-Ansätze haben gezeigt, dass die Bildung von Chlorit entweder einer mesozoischen oder einer tertiären Überprägungsphase zuzuordnen ist, oder gar sukzessive in beiden Zeiträumen auftrat.

### 4.3. Interpretation des Rb-Sr-Systems im Granit von Soultz-sous-Forêts

#### 4.3.1 Das Mobilitätsverhalten von Rubidium und Strontium im Gestein und in einzelnen Mineralphasen

In den nicht alterierten Gesteinen verhält sich Rubidium und Strontium weitestgehend immobil. Aufgrund dessen ist es auch möglich, Abkühlungsalter von Gesteinen anhand von Gesteinsisochronen zu bestimmen (z.B. FAURE 1986). Schwache Wechselwirkungen des Gesteins mit entlang von Mikrorissen zirkulierenden Hydrothermallösungen führen zu einer Mobilisierung von Rubidium in den Kalifeldspäten. Biotit hingegen scheint von dieser niedrig-gradigen Form der Gesteins-Alteration nicht erkennbar beeinflusst zu werden. Im Gegenteil scheint Biotit aufgrund einer leichten Muskovitisierung (SIMON 1990) Rubidium aufzunehmen und Strontium abzugeben (z. B. GOLDICH & GAST 1966, TAYLOR ET AL. 2001). Mit zunehmendem Alterationsgrad und einer damit verknüpften Chloritisierung des Biotits verliert dieses Mineral sein Rubidium sehr schnell (z. B. CLAUER 1981). Somit ist die Chloritisierung von Biotit, der neben Kalifeldspat der wichtigste Rb-Träger im Gestein ist, ein Prozess, der sehr Rubidiumreiche Wässer erzeugen kann. Die Mobilisierung von Rubidium aus den Kalifeldspäten hingegen ist als ein kontinuierlich und langsam verlaufender Prozess anzusehen. Da Kalifeldspat und Biotit die beiden wichtigsten Rubidiumquellen im Gestein darstellen und sie ihr Rubidium unterschiedlich schnell abgeben, kann die Zusammensetzung der Sekundärminerale sowohl von sehr Rubidium-reichen als auch von Rb-armen Wässern geprägt sein. Dies lässt sich auch in den stark schwankenden Rb-Konzentrationen der alterierten Gesteine beobachten. SCHLEICHER ET AL. (2006) berichteten auch von stark variierenden Kalium-Gehalten in sekundär gebildeten Illiten. Diese Unterschiede im Gehalt des Kaliums wurden auf chemische Varia-

tionen der hydrothermalen Lösungen zurückgeführt. Diese Deutung lässt sich auf das Alkali-element Rubidium übertragen. Die beobachteten Rb-Verteilungen können mit Hilfe der verschiedenen Mobilisationsprozesse der Alkali-elemente in den Mineralen Biotit und Kalifeldspat erklärt werden.

Der Strontiumhaushalt im untersuchten Granit wird von den Feldspäten geprägt. Strontium ist im Vergleich zu den Alkali-Elementen ein schwerer mobilisierbares Element, welches nur langsam in Lösung geht, wie die Leaching-Experimente gezeigt haben. Die Feldspäte scheinen überwiegend erst bei einer Umwandlung in Sekundärminerale ihr Strontium freizugeben. Bei den Feldspäten handelt es sich um relativ große Kristalle im Gestein. Sie werden bei ihrer Alteration in einem langsamen und die Carreichen Partien bevorzugenden Prozess serizitisiert bzw. albitisiert. Dabei geben sie ihr Strontium langsam über einen längeren Zeitraum ab und stellen somit über eine längere Zeit eine kontinuierliche Strontiumquelle dar. Dies führt dazu, dass die alterierten Gesteine niedrigere Strontiumgehalte als die frischen Gesteine aufweisen, da die Wässer gleichmäßig niedrige Strontiumgehalte besitzen und die Sekundärminerale nur einen Teil des verfügbaren (mobilen) Strontiums aufnehmen. Hierdurch wird ein Teil des Strontiums aus dem Gestein abgeführt und geht damit an die Umgebung verloren.

Auch die hohen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Initialverhältnisse der stark alterierten Gesteine lassen sich damit erklären. Obwohl der Biotit schon zu Beginn der Alteration Strontium mit einer radiogenen Komponente freigibt, haben doch die Leaching-Experimente am Biotit gezeigt, dass sie auch nach starker Beanspruchung durch Hydrothermal-Lösungen immer noch ca. 75 % ihres Strontiums mit einem hohen  $^{87}\text{Sr}$ -Anteil besitzen. Der gering radiogene Strontiumanteil, welcher aus den Feldspäten stammte, wird hingegen kontinuierlich abgegeben. Somit kann es bei der Elementmobilisierung durch Hydrothermal-Lösungen über längere Zeiträume zu einer Erhöhung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -

Verhältnisse kommen, da die im Biotit gespeicherte radiogene Sr-Komponente im Verhältnis zur gering radiogenen Komponente aus den Feldspäten im Lauf der Zeit einen zunehmenden Einfluss auf die Gesamt-Sr-Isotopie des Gesteins gewinnt. Andererseits zeigen die Leaching-Experimente am Gesamtgestein, dass das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Residuums mit 0,7081 kleiner als das Ursprungsverhältnis mit 0,7097 ist und der erste Lösungsschritt mit schwach angesäuertem Wasser die Initial-Isotopie der stark alterierten Gesteinsproben trägt. Geht man davon aus, dass die Leaching-Experimente am Gesamtgestein natürliche Prozesse der Elementmobilisierung im Kontakt des Gesteins mit den Hydrothermalfluiden reflektieren, so wäre für die frischen Gesteine aus den vorliegenden Daten eine bevorzugte Freisetzung von radiogenem Strontium zu schlussfolgern. Allerdings sollten die durchgeführten Leaching-Experimente vor allem als Experimente angesehen werden, die etwas über die Stärke der Bindung der Elemente an eine Phase aussagen. Eine umfassende Literaturübersicht von WHITE & BRATLEY (2003) zeigte, dass es große Unterschiede in den Untersuchungs-Ergebnissen zu Lösungs-raten von Mineralen gibt, die einerseits in Laborexperimenten und andererseits unter natürlichen Bedingungen ermittelt wurden. Für Verwitterungsstudien (z.B. BLUM & EREL, 1997, GANOR ET AL. 2004, EREL ET AL. 2004) können diese Laborexperimente die natürlichen Prozesse teilweise reflektieren. Sie können jedoch generell nicht mit natürlichen Prozessen gleichgesetzt werden. Das lässt sich am Beispiel der im Labor realisierbaren Einwirkzeiten der Fluide auf das Festmaterial nachvollziehen. Die Wechselwirkungsdauer der Fluide mit Gesteinen und Mineralen ist um etliche Größenordnungen länger. Die in der Literatur berichteten und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Leaching-Experimente können nicht als „simulierte Alterationsprozesse“ angesehen werden. Sie beleuchten jedoch die Mobilisierbarkeit von Ionen durch hydrothermale Fluide. Zum Beispiel führt bei der Albitisie-

rung des Plagioklases wegen der chemischen Ähnlichkeit der Eralkali-Elemente untereinander die Mobilisierung von Calcium zugleich auch zu einer Freisetzung von Strontium mit entsprechendem Strontiumverlust in den ursprünglichen Wirtspeditionen bzw. im Wirtsgestein. Nach den vorliegenden Daten kann als gesichert gelten, dass die im Leachingexperiment leicht mobilisierbaren Sr-Komponenten die initiale Sr-Isotopenzusammensetzung der stark alterierten Proben widerspiegelt. Der erste Leaching-Schritt kann daher verglichen werden mit den Wässern, die im Tertiär bzw. zuletzt durch das Gestein zirkulierten.

Eine weitere zentrale Frage bei der Interpretation der Ergebnisse ist, ob man den Pluton von Soultz-sous-Forêts als ein eigenes, in sich geschlossenes System betrachten darf oder ob signifikante externe Elementbeiträge von anderen Gesteinen (externen Quellen, z.B. die auflagernden Sedimente des Mesozoikums und Tertiärs) über die migrierenden Hydrothermallösungen ihren Weg in den Bereich des Plutons und seiner Minerale finden konnten. Für die frischen Gesteine konnte gezeigt werden, dass es sich um eigenständige, von der Umgebung isolierte und durch externe Quellen unbeeinflusste Gesteinsareale handelt. Die Interpretation der Ergebnisse der stark alterierten Gesteine zeigten zwar insgesamt einen Strontiumverlust, aber alle Beobachtungen können mit Hilfe der im Gestein selbst vorhandenen und verfügbaren Phasen erklärt werden. Somit ist ein Einfluss von „außen“ auf den Soultz sous Forêts Granit im Fall seines Rb-Sr-Systems nicht erkennbar.

#### **4.3.2. Die chronologischen Informationen des Rb-Sr-Systems: Die Entwicklungsgeschichte des Granits von Soultz-sous-Forêts**

Das Intrusionsalter bzw. Abkühlungsalter wurde von ALEXANDROV ET AL. (2001) mit der U-Pb-Methode an Zirkonen auf 331 +- 9 Ma datiert, von DUBOIS ET AL (1994) mit der K/Ar-Methode auf 320 +-5 Ma und von

RUMMEL (1991) mit Hilfe einer Rb-Sr-Gesamtgesteinsisochrone auf 325  $\pm$  6 Ma bestimmt. Die Rb-Sr-Alter der Biotitproben mit 325 Ma sowie der Gesteinsproben bestätigen das in der Literatur berichtete Abkühlungsalter. DUBOIS ET AL. (1996) beschrieb eine pervasive Alteration des Granits durch CO<sub>2</sub>-reiche Fluide (180 – 340°C) durch propylitische Prozesse. Die leicht chloritisierte Biotit-Probe „3725“ bestätigt diese frühe Alterationsphase und belegt damit eindeutig, dass die Chloritisierung von Biotit teilweise einer sehr frühen Alteration zugeordnet werden muss. JUST (2005) beschrieb für diese pervasive Alteration eine Hämatitisierung von Magnetit und ordnet dieser Zeit auch die Bildung von Störungszonen im Soultz-Granit zu. Die stark alterierten Gesteinsproben mit einem <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr-Verhältnis zwischen 2-3 zeigten Alterszahlen, die deutlich höher sind als das Intrusionsalter des Plutons. Gesteine mit solchen Ergebnissen stammen aus Störungsbereichen und haben starke Wechselwirkungen mit hydrothermalen Lösungen erfahren. Zusammengefasst bedeutet dies, dass schon während der Abkühlung des Plutons erste Störungszonen im Granitkörper angelegt wurden.

Für Tonminerale aus Gängen im Granit konnte mit der K-Ar-Methode ein permisches Bildungsalter bestimmt werden (SCHLEICHER ET AL. 2006). Die multiepisodische Bildung dieser Illite fand in einem Temperaturbereich zwischen 125°C und 350°C statt. In den alterierten Gesteinsbereichen konnten keine permischen Alter gefunden werden. Allerdings zeigt eine Referenzisochrone, welche einen Teil der Apatit-Daten und die Plagioklas-Daten erfasst, ebenfalls permische Alterszahlen. Eventuell hat die permische Überprägungsphase, belegt durch die Illit-Ergebnisse, nur einen Teil der Kalzium-reichen Minerale betroffen.

K-Ar-Alter aus der Jura und Kreide sind ebenfalls aus Illiten bekannt (SCHLEICHER ET AL. 2006). Die Bildungstemperaturen waren dabei recht niedrig und lagen zwischen 130°C und 170°C. Phasen der Bil-

dung von Chlorit können möglicherweise in das Mesozoikum eingeordnet werden. Die Chloritisierung entlang von Störungszonen kann parallel verlaufen sein zu einer mesozoischen Tonmineralbildung. Somit scheint das Mesozoikum eine wichtige Phase im Soultz-Granit zu sein, die zur Umbildung von vorhandenen oder zur Bildung von neuen Schichtgittersilikaten führte

Obwohl von einer Reaktivierung alter permischer Störungszonen im Tertiär ausgegangen wird (DUBOIS ET AL. 1996; PAUWELS ET AL. 1993; SMITH ET AL. 1998) konnte eine tertiäre Überprägung der Gesteine bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Rb-Sr-Daten der vorliegenden Studie liefern für die stark alterierten Gesteinsareale erstmals auch tertiäre Alter. Diese stark von Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen gekennzeichneten Gesteinsareale belegen die Spuren einer tertiären Alterationsphase, welche die Spuren vorhergehender Alterationen überlagert. Ähnlich stark alterierte Bereiche zeigen daneben auch paläozoische Alterszahlen (s. o.). Somit demonstrieren die vorliegenden Rb-Sr-Daten insgesamt komplexe Alterationstrends, angelegt zunächst durch postmagmatische autosomatische Prozesse und z.T. im Einflussbereich alter Störungszonen. Sie wurden später verzahnt mit und überlagert von Trends nachfolgender Alterationsphasen (z.T. mit Neubildung von Chlorit), welche den schon veränderten Mineralverband des Granits im Mesozoikum, aber auch im Tertiär erneut erfasst und überprägt haben.



## **5. U-Pb-UNTERSUCHUNGEN**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der U-Pb-Untersuchungen sowohl der Gesteine als auch Minerale vorgestellt und interpretiert.

### **5.1. Interpretierende Darstellung der Ergebnisse**

#### **5.1.1. Mineralpräparate**

##### **5.1.1.1. Kalifeldspat**

Die Kalifeldspäte haben sehr niedrige U-Gehalte von 0,2 ppm bis 2,9 ppm, aber hohe Pb-Konzentrationen zwischen 49,6 ppm und 58 ppm (Tab. 5-1). Durch die niedrigen Uran-Gehalte ist der Zuwachs an radiogenem Blei sehr gering, und damit konservieren sie nahezu die Pb-Isotopenverhältnis zur Zeit ihrer Bildung. Das initiale  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis beträgt ca. 18,30 und das  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis ca. 15,54.

Das Kalifeldspatpräparat „3817 alt“, welches aus einem stärker serizitisierten Kalifeldspat-Großkristall gewonnen wurde, zeigt erhöhte Pb- sowie Urankonzentrationen. Dies könnte sowohl auf eine Blei- als auch Uran-Akkumulation in diesem Kristall, ausgelöst durch die Kalifeldspat-Alteration hinweisen. Insgesamt steigen die Pb- und Urankonzentrationen in den Kalifeldspäten mit der Kerntiefe. Dies kann auf Magmendifferentiations-Prozesse während der Intrusion des Plutons zurückgeführt werden (s. auch Kap. 4.1.2.1).

##### **5.1.1.2. Plagioklase**

Die Urankonzentrationen der Anorthit-Proben reichen von 1,1 ppm bis 1,8 ppm und der Bleigehalt von 29,4 ppm bis 37,9 ppm (Tab. 5-1). Gemessen an den relativ geringen U-Konzentrationen liegen die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse mit Werten von etwa 20 sehr hoch. In der U/Pb-Altersbilanz resultieren für die Anorthite Alterszahlen, die deutlich größer sind als das geologische

Alter. Offenbar war das U/Pb-System der Anorthite nicht dauerhaft geschlossen. Ob der Elementaustausch mit der Umgebung zu einem Uranverlust oder zu einer Bleiaufnahme führte, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

Das Albitpräparat hat geringe U- und Pb-Gehalte (0,4 ppm U bzw. 7 ppm Pb). Legt man eine initiale Bleiisotopen-Zusammensetzung zugrunde, wie sie in den Kalifeldspäten anzutreffen ist ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,3$ ), so ist das  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis im Albit mit 18,7 ebenfalls relativ hoch gemessen an seiner beobachteten Uranmenge. Auch die U/Pb-Bilanz der Albit-Probe führt daher zu einem überhöhten Alterswert.

##### **5.1.1.3. Apatit**

Das Mineral Apatit wurde aufgrund seiner hohen U/Pb-Verhältnisse in verschiedenen Studien zur Datierung von Gesteinen herangezogen (z. B. POITRASSON ET AL. 2002). Auch die zahlreichen Apatitpräparate des Granits von Soultz-sous-Forêts zeigen generell hohe Urangelhalte um die 30 ppm, in einer Probe sogar 44 ppm. Die beobachteten Pb-Konzentrationen sind sehr unterschiedlich (11,2 ppm bis 56,6 ppm). Ein Zusammenhang zwischen der Tiefe, aus der die Probe stammte, und den Pb-Konzentrationen besteht nicht. Allerdings zeigen die Proben mit höheren Bleigehalten niedrigere  $\mu$ -Werte ( $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) und niedrigere  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse. Die Alterszahlen solcher Proben sind deutlich größer als das geologische Alter der Minerale. Aus den Messergebnissen für die restlichen Apatit-Proben mit hohen  $\mu$ -Werten ergeben sich U-Pb-Abkühlungsalter der Apatite des Granits von Soultz sous Forêts, die mit dem Rb-Sr-Abkühlalter seiner Biotite annähernd und innerhalb der Messfehler übereinstimmen. Die generell erhöhten Pb-Konzentrationen in den Apatit-Proben mit niedrigen  $\mu$ -Werten deuten darauf hin, dass das U-Pb-System in solchen Apatiten durch eine Bleiaufnahme aus

**Tab. 5-1:** U-Pb-Messergebnisse der Mineralproben und Lösungsexperimente (AN: Anorthit; ALB: Albit; CHL: Chlorit; Bio: Biotit; Res: Residuum; Lea: Lösung). Die Konzentrationsangaben der Lösungen und Residuen sind auf die Gesamteinwaage bezogen. Die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung. Der Fehler der Uran- und Bleikonzentrationsangaben beträgt max. 3 %. Siehe Text für nähere Erläuterung. (Index \*: unpublizierte Daten von Kober, Aubert und Pingel)

Probe	Tiefe [m]	U [ppm]	Pb [ppm]	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	t <sub>206</sub> (i=18,3) [Ma]	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>238</sup> U/ <sup>204</sup> Pb
3063_AN	1735	1,1	37,9	19,7479 33	15,6387 30	40,1438 83	3514,2 ± 105,4	0,791918	2,032809	1,9976
3548_AN	1846	1,8	34,7	20,3251 39	15,6620 31	41,0489 84	2953,7 ± 88,6	0,770575	2,019611	3,4842
4883_AN	2192	1,6	29,4	19,8130 31	15,6489 28	40,5510 76	2279,7 ± 68,4	0,789832	2,046686	3,5663
4883_ALB	2192	0,40	7,9	18,7191 74	15,6291 63	38,7925 216	776,3 ± 23,3	0,834931	2,072354	3,2741
2522_KFS	1564	0,17	51,8	18,3120 76	15,5552 62	38,2163 282		0,849455	2,086952	0,207190
3063_KFS	1735	0,22	49,6	18,3179 31	15,5651 28	38,2317 351		0,849723	2,087118	0,283986
3725_KFS	1889	0,27	51,6	18,3260 24	15,5801 22	38,2590 52		0,850168	2,087689	0,330711
3817_KFS*	1957	0,85	55,0	18,3959 29	15,6049 26	38,3348 98		0,848281	2,083877	0,979225
3817_KFS_alt*	1957	2,90	58,0	18,5181 47	15,6302 21	38,4396 79		0,844050	2,075785	3,182286
2522_Apatit	1564	30,5	22,5	24,6194 81	15,9163 53	45,1122 141	389,5 ± 11,7	0,646498	1,832384	101,448
2678_Apatit	1610	31,4	17,7	25,7703 65	15,9720 38	46,1281 115	344,3 ± 10,3	0,619782	1,789968	136,167
2046_Apatit	1721	28,8	11,2	30,1095 345	16,2239 195	50,2463 332	341,6 ± 12,8	0,538829	1,668783	216,979
3063_Apatit	1735	32,7	13,3	28,8277 129	16,1525 74	49,2065 236	327,3 ± 9,9	0,560313	1,706919	202,115
3274_Apatit	1762	29,5	12,9	28,8954 74	16,1040 37	49,3236 96	353,0 ± 10,6	0,557319	1,706972	188,260
3548_Apatit	1846	30,5	23,4	24,9294 127	15,9118 84	45,6184 162	420,1 ± 12,5	0,638272	1,829907	98,461
3725_Apatit	1889	30,9	42,6	23,9594 179	15,8119 121	45,2903 327	643,4 ± 19,3	0,659949	1,890296	53,920
4666_Apatit*	1957	43,8	56,6	23,4682 78	15,8655 54	44,4912 157	561,9 ± 18,5	0,676042	1,895808	56,743
4883_Apatit	2192	30,6	11,5	30,6320 92	16,2756 52	51,0436 151	339,7 ± 10,2	0,531328	1,666350	227,900
2382_Chlorit	1482	13,4	71,8	19,6589 87	15,6362 118	39,6510 287	678,2 ± 20,3	0,795377	2,016952	12,248
2539_Chlorit	1568	6,6	45,3	19,2811 55	15,6266 43	39,4378 113	637,8 ± 19,1	0,810462	2,045406	9,435
2882_Chlorit	1667	1,8	10,0	20,0428 79	15,6540 65	40,2100 153	889,6 ± 26,7	0,781028	2,006196	11,777
2882_Biotit	1667	2,2	9,2	19,7040 10	15,6424 8	39,8481 19	543,2 ± 16,3	0,793869	2,022329	15,972
2522_Biotit	1564	0,58	4,5	19,4197 288	15,6222 242	39,5993 598	804,7 ± 24,2	0,804454	2,039133	8,4216
2678_Biotit	1610	0,39	4,6	19,5340 432	15,6975 347	39,7579 658	1291,0 ± 38,8	0,803600	2,035322	5,5652
3046_Biotit	1721	0,38	3,5	19,0764 268	15,5800 229	39,2212 589	676,0 ± 20,3	0,816717	2,056003	7,0226
3063_Biotit	1735	0,54	5,0	19,4445 214	15,6180 175	39,7985 397	966,3 ± 29,0	0,803205	2,046776	7,0773
3725_Biotit	1889	1,30	6,8	19,8755 163	15,6777 143	40,2246 268	755,0 ± 22,7	0,788795	2,023821	12,6791
4883_Biotit	2192	0,40	3,8	19,5090 95	15,6270 77	40,1674 196	1035,5 ± 31,1	0,801016	2,058919	6,9382
2382_ChL_Res	1482	13,72	38,9	19,8865 30	15,6554 28	39,6274 79	426,1 ± 12,8	0,787238	1,992682	23,217
2382_ChL_Lea	1482	0,27	3,6	19,2841 52	15,6133 45	39,4071 118	1167,2 ± 35,0	0,809648	2,043502	4,958
2678_Bio_Res	1610	2,23	3,7	20,5533 26	15,7065 17	40,4994 65	349,6 ± 10,5	0,764185	1,970459	40,428
2678_Bio_Lea	1610	0,19	2,1	19,8936 44	15,6404 39	40,0760 104	1500,0 ± 45,0	0,786203	2,014510	6,083
3725_Bio_Res	1889	2,75	1,8	24,0878 100	15,8490 39	43,2972 32	318,6 ± 9,6	0,657968	1,797470	114,241
3725_Bio_Lea	1889	0,13	4,4	20,0295 46	15,6641 43	40,7057 110	3971,8 ± 119,1	0,782052	2,032280	2,031
4883_Bio_Res	2192	5,89	2,4	24,2863 123	15,8927 102	42,2303 267	211,0 ± 6,3	0,654392	1,738854	179,882
4883_Bio_Lea	2192	0,13	2,0	20,0079 19	15,6634 19	40,9911 75	2129,8 ± 63,8	0,782859	2,048743	4,362

der Umgebung der Minerale gestört worden ist.

#### 5.1.1.4. Biotit

Die Biotitproben haben geringe U-Gehalte (< 1 ppm) und Pb-Konzentrationen (3,5 - 5 ppm). Die Biotitprobe „3725“, welche eine leichte Chloritisierung erfahren hat, fällt durch einen etwas höheren Bleigehalt von 6,8 ppm und ebenfalls höheren Urangehalt von 1,3 ppm auf. Damit scheint eine Chloritisierung von Biotit eine Erhöhung des Uran- und Bleigehalts nach sich zu ziehen. KRAWCZYK-BÄRSCH ET AL. (2004) vermuteten, dass dies auf die Bildung von amorphen Eisenhydroxiden auf der Oberfläche von Chlorit zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass Uran und Blei nicht direkt in die Chloritstruktur eingebaut werden.

Die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse reichen von 19,1 bis 19,9 und sind angesichts der U-Pb-Verteilungen in den Biotiten nicht mit einem initialen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 18,3 vereinbar. Die berechneten Alterswerte sind erheblich größer als das Abkühlungsalter des Plutons.

#### 5.1.1.5. Chlorit

Nicht nur im Rb-Sr-, sondern auch im U-Pb-System weisen die Chlorite erhebliche Elementkonzentrations-Variationen auf. Die U- bzw. Pb- Gehalte reichen von 1,8 ppm bis 13,4 ppm bzw. von 9,2 ppm bis 71,8 ppm. Diese recht hohen Konzentrationen sind konform mit der Beobachtung, dass die untersuchte Biotitprobe „3725“ während der Chloritisierung dieses Biotits zusätzliches Uran und Blei aufgenommen hat.

Die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse von 19,3 bis 20,0 sind den Isotopenverhältnissen der Biotitproben sehr ähnlich. Die berechneten Alterzahlen weichen mit 637,8 bis 889,6 Ma in ähnlicher Weise wie die der Biotitproben vom geologischen Alter ab. Eine offene Frage bei den Altersberechnungen

bleibt, ob der dabei verwendete Initialwert von 18,3 der korrekte Initialwert ist. Die Chlorite wurden teilweise sicher zu einem späteren Zeitpunkt gebildet, zu dem die Bleiisotopenentwicklung des Gesteins schon entsprechend vorangeschritten war.

#### 5.1.1.6 Leaching-Experimente an Biotit- und Chlorit-Präparaten

Für die durchgeführten Untersuchungen ist von besonderer Bedeutung, dass die Schichtgittersilikate häufig kleine Schwermineraleinschlüsse wie Apatit und Zirkon enthalten können (z. B. HRADETZKY ET AL. 1990; NASDALA ET AL. 2001). Solche Schwermineral-Einschlüsse wurden auch vereinzelt in Dünnschliff-Aufnahmen im Biotit des Soultz-Granits entdeckt (Abb. 5-1). Aufgrund dieses Sachverhalts wurden die Proben, bevor sie für die Lösungsexperimente verwendet wurden, in einem Achat-Mörser gerieben. Die Absicht war dabei, diese Mikroinschlüsse in eine Pulverform zu überführen, damit sie leichter in Lösung zu bringen sind. Insbesondere Zirkon gilt als ein sehr resistentes Mineral gegenüber Lösungsprozessen.

Die Residuen der Lösungsexperimente an den geriebenen Biotitproben haben bedeutend höhere (bis zu 5,9 ppm) Urangehalte (s. Tab. 5-1). Im Vergleich dazu zeigen die dekantierten Lösungen sehr niedrige U-Konzentrationen. Ebenso verhält es sich mit den Bleigehalten. Hier ist jedoch der jeweilige Unterschied zum Residuat nur relativ klein. Es geht ungefähr die Hälfte des enthaltenen Bleis schon zu Beginn der Versuche in Lösung. Die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Biotitproben sind sowohl im Dekantat als auch im Residuum bedeutend höher als in der jeweiligen ungeriebenen Probe. Insgesamt bestätigen die vorliegenden Ergebnisse die Beobachtung, dass im Kristallgitter des Biotits kleine Schwerminerale eingelagert sind, welche die Uran-Konzentration und Blei-Isotopenverhältnisse des untersuchten Präparates beeinflussen. Da der Einfluss offenbar in den Residuen dominiert, scheint

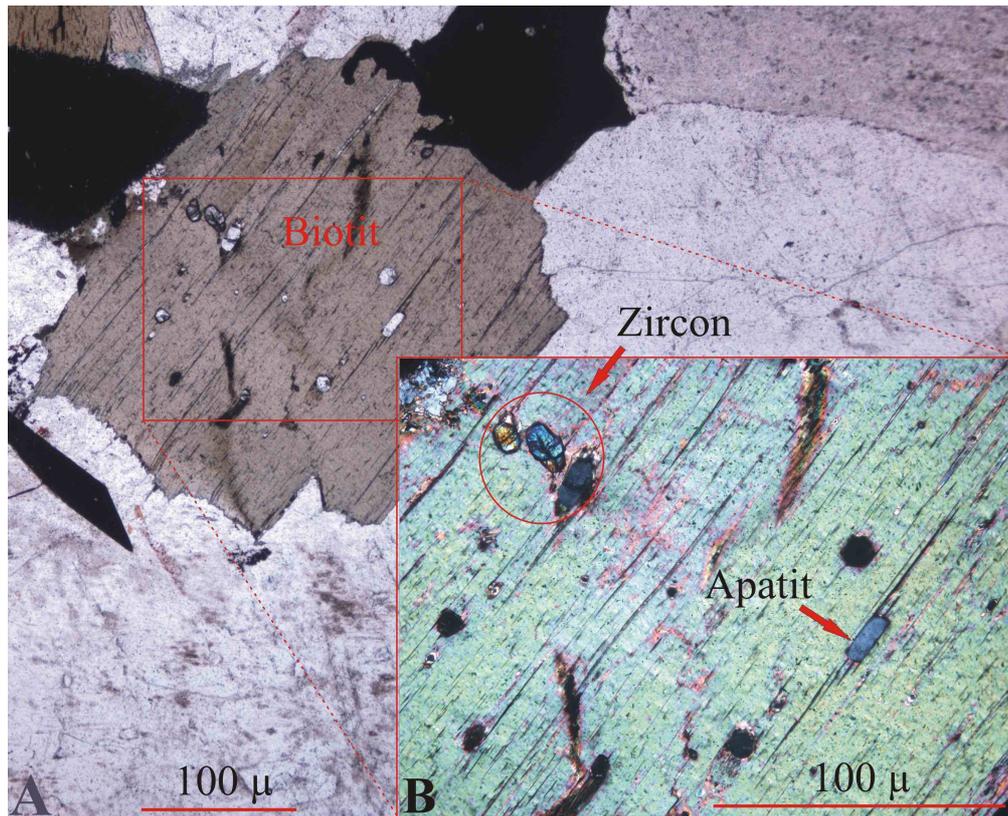


Abb. 5-1: Dünnschliffaufnahme eines Biotitkorns. Bei den Schwermineraleinschlüssen handelt es sich zu meist um Zirkone. Aber auch Apatite treten vereinzelt auf.

es sich bei den Schwermineraleinschlüssen überwiegend um Zirkon zu handeln. Ein anderes mögliches Schwermineral wäre das Calcium-Phosphat-Mineral Apatit. Die Effekte dieses sehr leicht aufzulösenden Minerals wären aber ausschließlich in den Dekantaten zu sehen, da es schon während des ersten Schritts in Lösungen gehen würde. Der Biotit scheint jedoch auch selbst in seiner Matrix Blei in ppm-Mengen zu enthalten und damit auch ein eigenes  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis zu tragen. Der mengenmäßige Bleianteil, welcher aus den Zirkonen in Konkurrenz zur Biotitmatrix in die jeweilige Lösung freigesetzt wurde, war insgesamt gering. Jedoch sind die Zirkon-gebundenen Bleikomponenten sehr radio-gen und können daher auf die Bleiisotopen-Zusammensetzung des Gesamtsystems „Biotit/Zirkon“ einen starken Einfluss nehmen.

In den Analysen der Chloritprobe hingegen ist kein Einfluss durch Schwerminerale erkennbar. Das Leaching-Experiment bestätigt den hohen Urangehalt der Chlorite. Es wurden zudem ähnliche Blei-Isoto-

pen-Verhältnisse beobachtet wie in den Chlorit-Totalaufschlüssen. Lediglich der Bleigehalt weicht bei diesem Experiment ab und ist nur etwa halb so groß. Dies lässt sich mit einer inhomogenen Verteilung des Bleis in den Chloriten deuten. Durch das Experiment ließen sich im ersten Lösungsschritt nur geringe Blei- und Uranmengen mobilisieren – ein Hinweis auf eine relativ feste Bindung von Uran und Blei im Chloritgitter. Dass der Chlorit keine bzw. nur wenige Schwermineraleinschlüsse aufweist, obwohl er sich aus Biotit bildet, kann mit der Umstrukturierung der einzelnen Lagen im Schichtsilikat-Gitter zusammenhängen, wodurch die Mikroeingüsse nur noch locker in der Chloritstruktur sitzen und durch die starke mechanische Beanspruchung während der Aufbereitung in erheblichem Maße abgetrennt werden können.

### 5.1.2. Gesteinsproben

Die U- und Pb-Konzentrationen sowie die Blei-Isotopenverhältnisse der frischen und

der alterierten Gesteinsproben weisen bedeutend größere Variationen als die Rb-Sr-Messwerte auf (Tab.5-2). Die U- und Blei-Gehalte reichen von 4,2 ppm bis 14,5 ppm bzw. von 4,9 ppm bis 39,5 ppm. Die Probe „2882“ fällt durch einen besonders hohen U-Gehalt von 69,5 ppm auf. Die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse liegen zwischen 18,6 und 20,4. Trotz der Variationen sind Trends in Abhängigkeit vom Alterationsgrad des Gesteins erkennbar (Abb. 5-2).

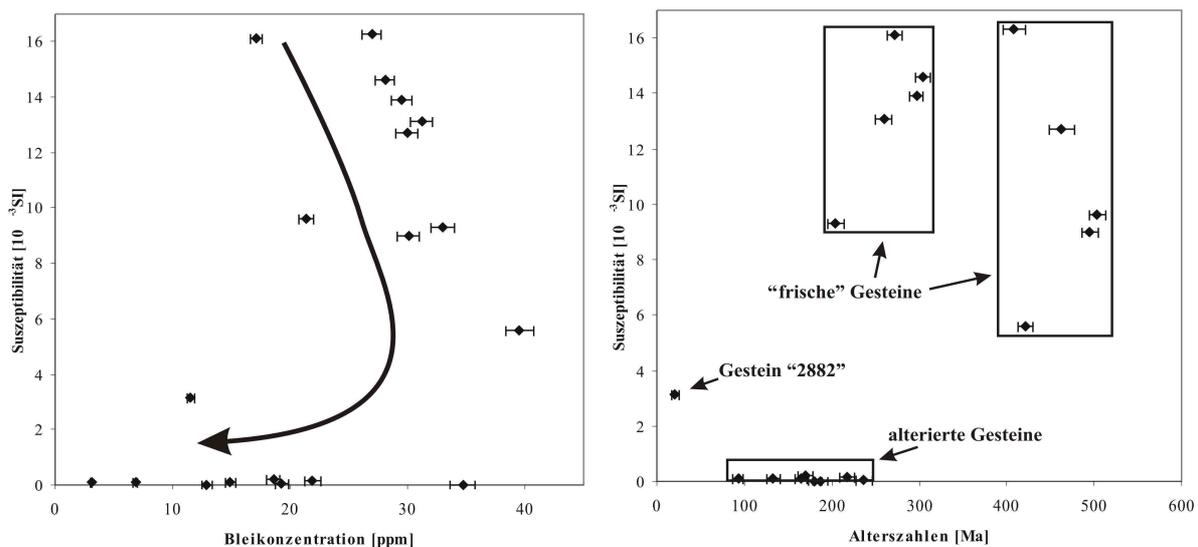
Die Bleikonzentrationen in den frischen Gesteinen sind im Allgemeinen höher als in den alterierten. Mit Abnahme der Suszeptibilität ist zunächst eine Zunahme der Pb-Gehalte zu erkennen. Ab einer Suszeptibilität kleiner als vier  $\cdot 10^{-3}$  SI sind die Bleigehalte in den Proben deutlich geringer.

Auch ist die Variation der Blei-Isotopenverhältnisse innerhalb der Gruppe der frischen Gesteine geringer als innerhalb der Gruppe der alterierten. Somit scheint durch die Alteration eine fluidgenerierte Mobilisierung von Blei sowie ein Bleiaustausch zwischen Gestein und Fluiden stattgefunden zu haben.

Einen sehr deutlichen Trend zeigen die berechneten Alterszahlen ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i = 18,3$ ) der Gesteinsproben: für die frischen Proben wurden Alterzahlen errechnet, die sowohl kleiner als auch größer als das geologische Alter sind (204 Ma - 504 Ma), wohingegen im Fall der stark alterierten Proben die errechneten Alterzahlen immer erheblich kleiner als das geologische Alter sind ( $< 218$  Ma). Die hydrothermale Alteration des Gesteins sowie die hohe Mobili-

**Tab. 5-2:** U-Pb-Messergebnisse der Gesteinsproben. Die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung. Der Fehler der Uran- und Bleikonzentrationsangaben beträgt max. 3 %. Siehe Text für nähere Erläuterung. (Index \*: unpublizierte Daten von Kober, Aubert und Pingel)

Probe	Tiefe [m]	Hand-Kappa (SI $\cdot 10^{-3}$ )	U [ppm]	Pb [ppm]	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$t_{206}$ (i=18,3) [Ma]	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$
2009_WR*	1417	0,00-0,11	5,0	19,3	18,9234 56	15,6598 48	38,7279 149	236,4 $\pm$ 9,5	0,827536	2,046561	16,686
2019_WR*	1421	0,17-0,20	13,0	18,6	19,5203 23	15,7001 19	39,1523 57	170,1 $\pm$ 7,8	0,804296	2,005722	45,637
2019_WR_Vein*	1421	0	14,5	12,9	20,4279 29	15,7194 26	40,1706 60	180,7 $\pm$ 8,1	0,769506	1,966458	74,870
2522_WR	1564	8,83-18,8	12,8	29,5	19,6362 32	15,6215 27	39,5216 75	296,7 $\pm$ 8,1	0,795544	2,012688	28,370
2676_WR*	1609	8,85-9,11	6,0	30,1	19,3453 43	15,6685 38	39,4392 94	495,3 $\pm$ 8,9	0,809938	2,038697	13,088
2678_WR	1610	9,13-10,1	4,2	21,4	19,3329 48	15,6171 41	39,3785 118	503,9 $\pm$ 9,3	0,807801	2,036868	12,704
2833_WR*	1651	0,17-0,18	9,4	21,9	19,2576 45	15,6667 44	39,1257 109	218,4 $\pm$ 8,5	0,813533	2,031702	27,794
2882_WR*	1667	1,05-5,20	69,1	11,6	19,5829 37	15,6816 32	39,6356 87	21,0 $\pm$ 4,3	0,800780	2,023990	391,992
3046_WR	1721	18,3-14,3	5,6	26,9	19,1751 25	15,6038 23	39,0907 75	408,5 $\pm$ 12,3	0,813753	2,038614	13,378
3725_WR	1889	9,52-15,9	6,8	29,9	19,4010 41	15,6347 34	39,4152 84	463,0 $\pm$ 13,9	0,805874	2,031613	14,787
3817_WR	1957	12,3-16,9	8,9	28,1	19,2972 26	15,6586 22	39,4034 49	304,3 $\pm$ 9,1	0,811444	2,041923	20,633
4666_WR*	2147	9,99-16,2	11,1	31,2	19,2563 34	15,6557 30	39,5688 76	259,8 $\pm$ 9,3	0,813017	2,054850	23,253
4691_WR*	2154	6,78-11,8	4,7	33,0	18,5937 67	15,6394 58	38,5704 134	204,7 $\pm$ 8,7	0,841113	2,074380	9,100
4697_WR*	2156	0	12,0	34,7	18,9530 42	15,6502 40	39,0034 103	186,5 $\pm$ 8,2	0,825737	2,057901	22,252
4701_WR_Vein*	2157	0,08-0,11	8,4	6,8	19,9770 51	15,697 46	39,347 116	132,8 $\pm$ 7,5	0,785754	1,969615	80,574
4701_WR_Vein*	2158	0,08-0,11	4,9	3,1	19,8027 25	15,6945 21	39,346 62	92,8 $\pm$ 6,2	0,792543	1,986901	103,624
4754_WR*	2168	0,06-0,16	6,6	14,9	19,0418 24	15,6717 21	38,9470 67	165,0 $\pm$ 7,3	0,823016	2,045342	28,602
4814_WR*	2178	5,62-5,58	10,2	39,5	19,4296 31	15,6796 28	39,3050 81	421,0 $\pm$ 8,8	0,806996	2,022944	16,737
4883_WR	2192	10,3-21,8	7,6	17,1	19,5544 43	15,6271 35	39,5200 92	272,2 $\pm$ 8,2	0,799157	2,021023	29,090



**Abb. 5-2:** Blei-Konzentrations-Verteilungen und die Verteilung der berechneten Alterszahlen der Gesteinsproben in Abhängigkeit vom Alterationsgrad. Der Pfeil spiegelt den Trend für die Bleikonzentrationen wider. (s. Text für nähere Erläuterungen)

tät von Uran und Blei bedingen, dass die Alterindizes einen sehr großen Wertebereich abdecken. Die geologische Relevanz der Alterszahlen wird in Kapitel 5.2.3.4 diskutiert.

### 5.1.3. Leaching-Experimente am Gesamtgestein

Anders als im Rb-Sr-System wurden durch die Lösungsschritte ca. 30 % des in der Probe enthaltenen Urans und Bleis mobilisiert (Tab. 5-3). Dies bedeutet, dass nur ca. 70 % des Urans und Bleis fest in den silikatischen Bestandteilen des Gesteins enthalten sind.

Durch den ersten Lösungsschritt lassen sich ca. 5 % des gesamten Urans mobilisieren.

Dies bestätigt die Ergebnisse von GUTHRIE & KLEEMANN (1986), die berichteten, dass in frischen Gesteinen der Anteil des intergranularen Urans bis zu 10 % betragen kann. Im zweiten Lösungsschritt konnten weitere ca. 10 % des gesamten Urans mobilisiert werden. Daraus folgt, dass sich insgesamt über 15 % des Urans im Gestein nur locker gebunden auf den Oberflächen der Minerale befindet bzw. entlang von Mikrorissen verteilt ist. Der Königswasser-aufschluss, der vor allem dazu diente, die Eisen-Oxide und -Hydroxide in Lösung zu bringen, zeigte, dass diese Minerale ca. 17 % des gesamten Urans enthalten. Dieser Befund ist ebenfalls mit den Ergebnissen von GUTHRIE & KLEEMANN (1986) vereinbar.

Im Vergleich zum Uran scheint das Blei in

**Tab. 5-3:** Ergebnisse der „Leaching-Experimente“ an Gestein „4883“

Probe	verwendete Lösung	Uran [ppm]	U-Anteil [%]	Blei [ppm]	Pb-Anteil [%]	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>238</sup> U/ <sup>204</sup> Pb	t(i=18,3) [Ma]
4883_WR	0,08N HCl	0,35	4,9	2,28	15,5	20,6174 73	15,7415 64	41,9719 153	10,526212	1258,0
4883_WR	1N HCl	0,69	9,7	1,59	10,8	20,7480 52	15,7965 48	42,3239 105	30,380782	675,0
4883_WR	2N HCl + 2N HNO <sub>3</sub>	1,21	17,0	0,63	4,3	19,4946 112	15,7233 99	38,5724 227	138,939784	240,5
4883_WR_Residuum		4,87	68,4	10,23	69,5	19,3350 41	15,6036 38	39,3125 87	31,405770	166,0
Summe		7,12	100,0	14,73	100,0	19,6929	15,6509	40,0176	-	-

diesem Experiment noch leichter mobilisierbar zu sein. Hier wurde in den ersten beiden Lösungsschritten über 25 % des gesamten im Gestein enthaltenen Bleis durch die Lösungen aufgenommen. Dies könnte eine Erklärung für die niedrigeren Bleikonzentrationen in den alterierten Gesteinen sein, da dieser Bleianteil durch die Wechselwirkung mit wässrigen Lösungen sehr schnell mobilisiert und damit aus dem Gestein entfernt bzw. umverteilt werden kann. Der Bleigehalt in den Eisen-Mineralen hingegen beträgt nur knapp 4 % des gesamten Bleis.

Die Bleiisotopen-Verhältnisse der dekanterierten Lösungen sind alle höher als das Isotopenverhältnis in der Residuallösung. Das höchste  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis zeigt die leicht mobilisierbare Bleikomponente, deren  $\mu$ -Werte zugleich relativ gering sind. Dieses locker gebundene Blei scheint somit an radiogenen Blei-Komponenten angereichert zu sein. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Diskussion der möglichen Aufnahme von radiogenem Blei durch die Plagioklase (siehe Kap. 5.2.2.1.3.). Der Lösungsschritt, der bevorzugt die Eisenminerale aufschließt, besitzt bei einem hohen  $\mu$ -Wert relativ niedrige Bleiisotopenverhältnisse. Insbesondere das  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis ist sehr gering und liegt nahe dem Initialwert. Da das  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis erheblich vom U/Th-Verhältnis mitbestimmt wird, lässt sich daraus schließen, dass zum einen die Eisenminerale von Uran dominiert werden, und dass zum anderen der Thorium-Gehalt nur gering ist. Dies spricht für eine gegenüber Thorium bevorzugte Uranaufnahme. Das Residuum hat niedrige Bleiisotopenverhältnisse als das Ausgangsmaterial. Es enthält also nur geringe Anteile an radiogenem Blei und wird damit überwiegend durch Minerale geprägt, die akzessorisches (initiales) Blei tragen (z.B. Feldspäte).

Insgesamt ergibt sich, dass 25 % des gesamten im Gestein enthaltenen Bleis leicht zu mobilisieren ist. Diese leicht mobilisierbaren Bleikomponenten sind geprägt durch hohe Bleiisotopenverhältnisse, entstammen

also Uran-reicheren Bereichen des Gesteins.

#### 5.1.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die berechneten Alters-Indizes für die Plagioklas-, Biotit-, Chlorit- und teilweise auch für die Apatitproben sind größer als das bekannte Abkühlungsalter des Soultz-Granits von 325 Ma (RUMMEL 1991). Dies bedeutet entweder, dass das U-Pb-System dieser Minerale durch Aufnahme an radiogenem Blei bzw. Verlust von Uran gestört wurde, oder dass die Alterszahlen mit einem zu niedrigem  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Initialverhältnis berechnet wurden.

Aus den Messergebnissen der Gesteinsproben errechnen sich nur dann Alterszahlen ähnlich zum geologischen Alter, wenn die Gesteine nahezu frei von Alterationsmerkmalen sind. Ansonsten weichen die Altersindizes der Gesteinspräparate ebenfalls zu höheren Werten vom geologischen Alter ab. Zur Herstellung von Mineralpräparaten wurden die Gesteine mit den geringsten Alterationsmerkmalen ausgewählt. Dennoch scheinen die Altersinformationen in diesen Mineralen generell gestört zu sein. Dies bedeutet, dass die Umverteilung von Uran und/oder Pb nur auf kleinräumiger Skala innerhalb der Gesteinsprobe erfolgt ist, dass also die unalterierten Gesteine insgesamt ein geschlossenes U-Pb-System besitzen, nicht aber viele ihrer Minerale.

Die stark alterierten Gesteinsproben liefern Altersindizes, die insgesamt kleiner sind als im Fall der gering alterierten. Die Altersindizes weichen dabei weniger vom geologischen Alter ab als bei den frischen Gesteinen. Allerdings ist die Ableitung von Alterszahlen aus den alterierten Gesteinen wegen der zeitweisen Öffnung derer U-Pb-Systeme problematisch, da die wahren Pb-Isotopen-Initial-Zusammensetzungen für die Berechnung nicht bekannt sind. Sie dürfen nicht einfach abgeschätzt werden durch die ersatzweise Verwendung der initialen Pb-Isotopenzusammensetzung der unalterierten Gesteine.

## 5.2. Diskussion

### 5.2.1. Bilanzierung des U-Pb-Systems des Granits von Soultz-sous-Forêts aus den Mineral-Daten

Für die Diskussion der U- und Pb-Umverteilungsprozesse innerhalb und zwischen den einzelnen Mineralphasen, der Mobilisierung dieser Elemente innerhalb des Gesteins sowie möglicher Elementaustauschprozesse des Plutons mit externen Bereichen ist es wichtig zu überprüfen, in wie weit die Daten der untersuchten Minerale mit denen der Gesteinsproben konsistent sind. Hierzu bietet es sich an, mit Hilfe der Messergebnisse sowie der Häufigkeit der einzelnen Minerale im Gestein die Zusammensetzung eines „Modell-Granits“ zu konstruieren. Diese Modellzusammensetzung kann verglichen werden mit der tatsächlich gemessenen Granit-Zusam-

mensetzung durch Mittelwertbildung der Messergebnisse für die frischen Gesteinsproben („Durchschnitts-Granit“). Tabelle 5-4 gibt eine Übersicht der vergleichenden Bilanz.

Der berechnete Pb-Gehalt des „Modell-Granits“ ist ca. 20 % kleiner als die gemittelte Pb-Konzentration der Gesteinsproben. Diese Abweichung wird jedoch plausibel aus den Leaching-Experimenten an der Gesteinsprobe. Sie zeigten, dass 25 % des Bleies schwach gebunden auf den Oberflächen der Minerale sitzt. Diese Bleikomponenten werden nicht in der Berechnung des „Modell-Granits“ erfasst, da dieser Bleianteil während der Herstellung der Mineralpräparate verloren geht. Die größten Bleimengen im Granit finden sich in den Kalifeldspäten und den Plagioklasen. In dieser Bilanz sind die Kalifeldspäte die wichtigste Bleiquelle. Sie enthalten als einziges unter-

Tab. 5-4: Zusammensetzung des „Modellgranits“ und Vergleich mit Messwerten im Gestein

	Albit	Anorthit	K-Feldspat	Biotite	Apatite	Chlorit	Zirkon	Summe (Modellgranit)	gemittelte Messwerte
Anteil im Gestein [%]	9	20	27	8,5	0,02	0,5	0,001		
U [ppm]	0,4	1,5	0,9	0,6	32,1	6	1000		
Pb [ppm]	7,9	34	53,2	4,7	23,5	34,1	50		
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18,72	19,96	18,37	19,48	26,8	19,67	30000		
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38,79	40,58	38,5	39,79	47,38	39,79	-		
U-Gehalt in Relation zum proz. Anteil im Gestein [ppm]	0,036	0,3	0,2	0,1	0,00642	0,03	0,01	0,68	8,8
Anteil im Modellgranit [%]	5,3	44,4	35,9	7,5	0,9	4,4	1,5	100	
Pb-Gehalt in Relation zum proz. Anteil im Gestein [ppm]	0,7	6,8	14,4	0,4	0,0047	0,1705	0,0005	22	27,13
Anteil im Modellgranit [%]	3,2	30,3	64,0	1,8	0,0	0,8	0,0	100	
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$								19,5618	19,39
Anteil im Modellgranit [%]	3,0	30,9	60,1	1,8	0,0	0,8	3,4	100	
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$								39,1730	39,42
Anteil im Modellgranit [%]	3,1	31,4	62,9	1,8	0,0	0,8	-	100	

suchtes Mineral noch nahezu unverändert die initialen Bleiisotopenverhältnisse des Plutons.

Das  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis ist im „Modell-Granit“ ein wenig höher als in den gemittelten Messwerten, wohingegen das  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis im „Modell-Granit“ etwas kleiner ist. Dies kann auf Thoriumreiche Minerale wie z.B. Monazit zurückgeführt werden, welche in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit untersuchten Minerale tatsächlich die wesentlichen Bleiträger des Gesteins darstellen. Lediglich die schwach gebundene Bleikomponente entlang von Mikrorissen und Mineraloberflächen wurde durch die Mineralbilanz nicht erfasst.

Die Uran-Bilanz führt hingegen zu abweichenden Ergebnissen. Im „Modell-Granit“ sind nur ca. 0,7 ppm Uran zu finden, wohingegen der Mittelwert aller Uranmessungen der frischen Gesteinspartien bei ca. 8,8 ppm liegt (Tab. 5-4). Die in der Bilanz berücksichtigten Minerale enthalten also weniger als 8 % des tatsächlich im Gestein enthaltenen Urans. Zwar ist die Berechnung des Modell-Wertes mit experimentellen Messfehlern behaftet, jedoch kann diese starke Abweichung nicht darauf zurückgeführt werden. Würde man die starke Abweichung im Urangehalt auf ein Defizit an Schwermineralen in den Berechnungen zurückführen, so würden selbst bei einer Erhöhung des Zirkonanteils auf 0,1 % immer noch ca. 80 % Uran fehlen. Außerdem würde sich dabei die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Isotopie sehr stark erhöhen, was zu Diskrepanzen in der Bleiisotopen-Bilanz führen würde. Die akzessorischen Schwerminerale gelten häufig als die Haupt-Uranträger im Gestein. Die Granitdaten zeigen jedoch, dass die Schwermineralbeiträge zum Gesamt-Uraninventar im Fall des untersuchten Plutons nur relativ gering sind. Wie die Ergebnisse der Gesteins-Lösungs-Experimente gezeigt haben, sind ca. 30 % des Urans schwach an die Mineraloberflächen gebunden oder in den Eisenhydroxiden enthalten. Zieht man diesen Anteil an Uran, welches nicht in silikatischen Strukturen

gebunden ist, ab, fehlen aber immer noch ca. 60 % Uran in der Bilanz des „Modell-Granits“. Es muss sich um sehr uranreiche und zugleich relativ resistente Strukturen im Gestein handeln, die dieses Uran im Granit fixieren. Auf der anderen Seite enthalten diese Strukturen sehr wenig bzw. kein Pb, da die Bleibilanzierung mit Hilfe der untersuchten Minerale schlüssig ist. Das bedeutet auch, dass große Mengen an Blei, das vorher in-situ durch den radioaktiven Zerfall von Uran entstanden ist, für die umgebenden Minerale zur Verfügung steht und von diesen auch nach seiner Mobilisierung durch Fluide inkorporiert werden kann. Eines der potenziell wichtigsten „Bleifänger-Minerale“ ist dabei der Anorthit, der mengenmäßig neben dem Kalifeldspat zu den wichtigsten Bleiträgern im Gestein gehört und gemessen an seinen niedrigen  $\mu$ -Werte recht hohe Bleiisotopenverhältnisse aufweist.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Pb-Bilanzierung in sich stimmig und der Einfluss der einzelnen Minerale auf die Bleiverteilung im Gestein nachvollziehbar ist. Die U-Bilanzierung hingegen lässt viele Fragen offen, die insbesondere für die Uranmobilisierung und den Uran-Transport wichtig sind.

### 5.2.2. Uran- und Bleimigration im Granit von Soultz-sous-Forêts

Wie zuvor gezeigt wurde, verhalten sich sowohl wesentliche Uran- als auch Blei-Komponenten in den Gesteinen sehr mobil. Eine frische Gesteinsprobe zeigte in den Lösungsexperimenten durch den relativ kurzen Kontakt mit sauren wässrigen Lösungen einen Uranverlust von ca. 15 % sowie einen Bleiverlust von 25 %. Zugleich sind ca. 60 % des gesamten im Gestein enthaltenen Urans zwar relativ gut im Gestein fixiert, aber keinem der untersuchten Mineralgitter zuzuordnen.

Für die Bestimmung eines zeitlichen Rahmens für die Umverteilung von Uran und vor allen dingen Blei in den einzelnen Mineralen ist eine der zentralen Fragen, ob

Uran und Blei nur auf kleinräumiger Skala, also im Milli- bis Zentimeter-Bereich, oder über weite Bereiche, im Meter- bis Kilometer-Bereich, durch hydrothermale Lösungen transportiert, ausgetauscht und somit auch homogenisiert wurden. In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, dass die berechneten Alterszahlen für die einzelnen Mineral- und Gesteinssysteme bis auf wenige Ausnahmen keine gute Übereinstimmung mit den aus der regionalgeologischen Entwicklung bekannten geologischen Phasen zeigen (z. B. RUMMEL 1991; SCHLEICHER ET AL. 2006; MEYER ET AL. 2000; BROCKAMP ET AL. 1994) und dass die Bleikonzentrations-Daten kurze Reichweiten im Austausch von Blei im Mineralkorn-Bereich bzw. über Korngrenzen hinweg favorisieren. Für eine umfassendere Diskussion der Migrations-Reichweite von Uran und Blei erfolgt im nachfolgenden Abschnitt zunächst eine Betrachtung des Uran- und Blei-Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Prozess innerhalb der einzelnen Mineralphasen des Granits.

### 5.2.2.1. Die Uran- und Bleiumverteilung in den einzelnen Mineralphasen

#### 5.2.2.1.1. Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Apatit

Wie zuvor bereits erwähnt zeigen die berechneten Alterzahlen eines Teils der Apatitproben das Abkühlalter des Plutons von 325 Ma. Teilweise ergaben sich jedoch auch erheblich zu hohe Alterswerte. Der Grund für die abweichenden Alterszahlen kann entweder auf einen Uranverlust oder eine Pb-Aufnahme zurückgeführt werden.

Vergleicht man die U-Konzentrationen, Pb-Konzentrationen und die  $\mu$ -Werte der einzelnen Proben, so ist eine Pb-Aufnahme zu favorisieren. Alle Apatitproben weisen nämlich ungefähr den gleichen Urangehalt auf. Zugleich enthalten Apatitproben mit zu niedrigen Alterswerten deutlich höhere Pb-Konzentrationen. Dadurch erscheinen die  $\mu$ -Werte niedriger als im Fall der Apatitproben mit korrekten Alterszahlen. Durch den Vergleich der Bleigehalte in den beiden Apatit-Gruppen kann abgeschätzt werden, dass der Bleigehalt in dem Apatit mit zu geringen Alterszahlen ungefähr verdoppelt wurde.

#### 5.2.2.1.2. Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Biotit

Bei der Interpretation der Biotit-Daten müssen die im Kristallgitter sitzenden Mikroeinschlüsse berücksichtigt werden. Wie bereits erwähnt scheinen die Biotite selbst keine oder nur vernachlässigbar geringe Uranmengen zu enthalten. Damit stellt sich die Frage, wie viel Blei beim Aufschluss aus den in der Biotitmatrix sitzenden Zirkonen und wie viel Blei aus der Biotitmatrix selbst stammte. Alexandrov et al. (2001) bestimmte für die Zirkone des Soultz-Granits einen mittleren Urangehalt von 1000 ppm und einen mittleren Pb-Gehalt von 50 ppm. Mit diesen Parametern kann die Bleimenge, welche aus dem Zirkon stammte, abgeschätzt werden. Für eine Biotitprobe von 150 mg bedeuten diese Vorgaben unter Berücksichtigung der gemessenen Urangehalte, dass sie ca. 0,75 mg Zirkon enthält. Diese Menge an Zirkon wiederum trägt ca. 0,2

**Tab. 5-5:** Abschätzung der Blei-Isotopenverhältnisse im Biotit nach präziser Korrektur mit Hilfe der Zirkon-Daten von ALEXANDROV ET AL. (2001) (siehe Text für nähere Erläuterung)

	Messung	U [ppm]	Pb [ppm]	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{KORR.}}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{KORR.}}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{KORR.}}$
2522_Biotit	1.	0,58	4,50	19,4197	18,9842	15,6222	15,6191	39,5993	39,5565
	2.	0,36	4,20	19,2946	19,0033	15,6201	15,6187	39,5879	39,5613
2678_Biotit		0,39	4,60	19,5340	19,2462	15,6975	15,6954	39,7579	39,7296
3046_Biotit	1.	0,38	3,50	19,0764	18,7133	15,5800	15,5774	39,2212	39,1855
	2.	0,42	3,60	19,1152	18,7196	15,5832	15,5769	39,2421	39,1823
3063_Biotit	1.	0,54	5,00	19,4445	19,0785	15,6179	15,6153	39,7985	39,7626
	2.	0,31	4,80	19,2651	19,0457	15,6162	15,6152	39,7886	39,7649
3725_Biotit		1,30	6,80	19,8756	19,2199	15,6777	15,6730	40,2246	40,1601
4883_Biotit	1.	0,40	3,80	19,5090	19,1502	15,6270	15,6244	40,1674	40,1321
	2.	0,50	3,50	19,6201	19,1325	15,6292	15,6250	40,1633	40,1257

ppm Blei zum Matrix/Einschluss-Verband Biotit/Zirkon bei. Es wurden im Biotit Bleikonzentrationen zwischen 3,5 und 5,0 ppm beobachtet (Tab. 5-1). Daraus folgt, dass im Biotit signifikante Bleimengen im ppm-Bereich enthalten sind. Die Interpretation der Bleiisotopenverhältnisse in den Biotiten wird durch die Präsenz der sehr radiogenen Bleikomponenten der Zirkon-Einschlüsse erschwert. ALEXANDROV ET AL. (2001) haben die Pb-Isotopenverhältnisse im Zirkon bestimmt. Zugleich haben sie gezeigt, dass das U-Pb-System der Zirkone des Granits in den letzten 325 Ma ein geschlossenes System geblieben ist. Daher lässt sich mit Hilfe der gemessenen Urankonzentrationen in den einschlusshaltigen Biotitpräparaten, die dem Zirkon zugeordnet werden, der in-situ gebildete radiogene Bleianteil berechnen. Mit Hilfe dieser Berechnungen kann somit die gemessene Bleiisotopen-Zusammensetzung der Biotitproben hinsichtlich des Einschlusszirkon-Beitrags korrigiert werden. Die Bleiisotopenverhältnisse der Biotitmatrix nach Ausführung dieser Korrektur sind in der Tabelle 5-5 aufgeführt.

Wegen der verschiedenen Annahmen in der Berechnung und wegen des Einflusses der Messfehler handelt es sich nur um eine grobe Abschätzung der Pb-Isotopenzusammensetzung der Biotitmatrix. Allerdings haben Messwiederholungen an einem Biotitpräparat zu sehr ähnlichen Ergebnissen geführt (Tab. 5-5).

Die korrigierten  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse bzw.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Biotitproben variieren im Bereich von 18,7 bis 19,2 bzw. von 15,69 bis 15,58 und weichen signifikant von den Blei-Initialwerten mit 18,3 bzw. 15,55 des Gesteins ab. Daraus folgt, dass die Biotitminerale im Granit während einer oder mehrerer hydrothermaler Phasen Blei mit ihrer Umgebung ausgetauscht haben.

### 5.2.2.1.3. Das Verhalten von Uran und Blei im Mineral Plagioklas

Gemessen an den  $\mu$ -Werten sind die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Plagioklase zu hoch. Diese Minerale enthalten eine radiogene Bleikomponente, die nicht mit dem Uran/Blei-Verhältnis in Einklang steht. Aufgrund dessen muss von einem Uranverlust oder einer Aufnahme von Blei mit einer radiogenen Bleikomponente ausgegangen werden. Da Uran in 6-wertiger Form bzw. als 6-wertiges Atom aus entsprechender Koordination im Vergleich zu Thorium durch Fluide leichter mobilisiert wird, wäre bei einem Uranverlust der Plagioklase der ursprüngliche Thoriumgehalt erhalten geblieben. Aus diesem Grund wurde an einem Plagioklas-Präparat der Thorium-Gehalt durch ICP-MS-Messungen (induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektroskopie) bestimmt. Über die  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse und mit Hilfe des bekannten Alters des Gesteins kann sein ungefähres Th/U-Verhältnis abgeschätzt werden, welches für den Granit von Soultz bei ca. 4 liegt. Dies entspricht dem mittleren Th/U-Verhältnis für granitoide Gesteine, welches aus Literaturangaben (z. B. FAURE 1986; WEDEPOHL 1995; TAYLOR & MCLENNAN 1995) bekannt ist. Das mit Hilfe der Thoriummessung in gleicher Weise abgeschätzte Th/U-Verhältnis im Plagioklas liegt bei ca. 4,9. Ein Uranverlust um etwa eine Größenordnung, wie er zur Erklärung der beobachteten Diskrepanz zwischen den  $\mu$ -Werten und der Radiogenität des Bleis in den Plagioklasen erforderlich wäre, ist aus diesem Ergebnis nicht abzuleiten. Somit muss der Plagioklas Blei akkumuliert oder zumindest mit seiner Umgebung ausgetauscht haben. DOE UND HART (1963) vermuteten, dass Blei von Feldspäten aufgenommen werden kann, ohne dass diese dabei um- bzw. rekristallisieren. Auch ROSHOLT ET AL. (1973) wiesen die Aufnahme von Pb durch Mikroklin in einem granitoiden Gestein nach, welches sie auf ein thermisches Ereignis zurückführten, bei dem bevorzugt Blei aus Thorium- und Uranreichen Mineralen oder

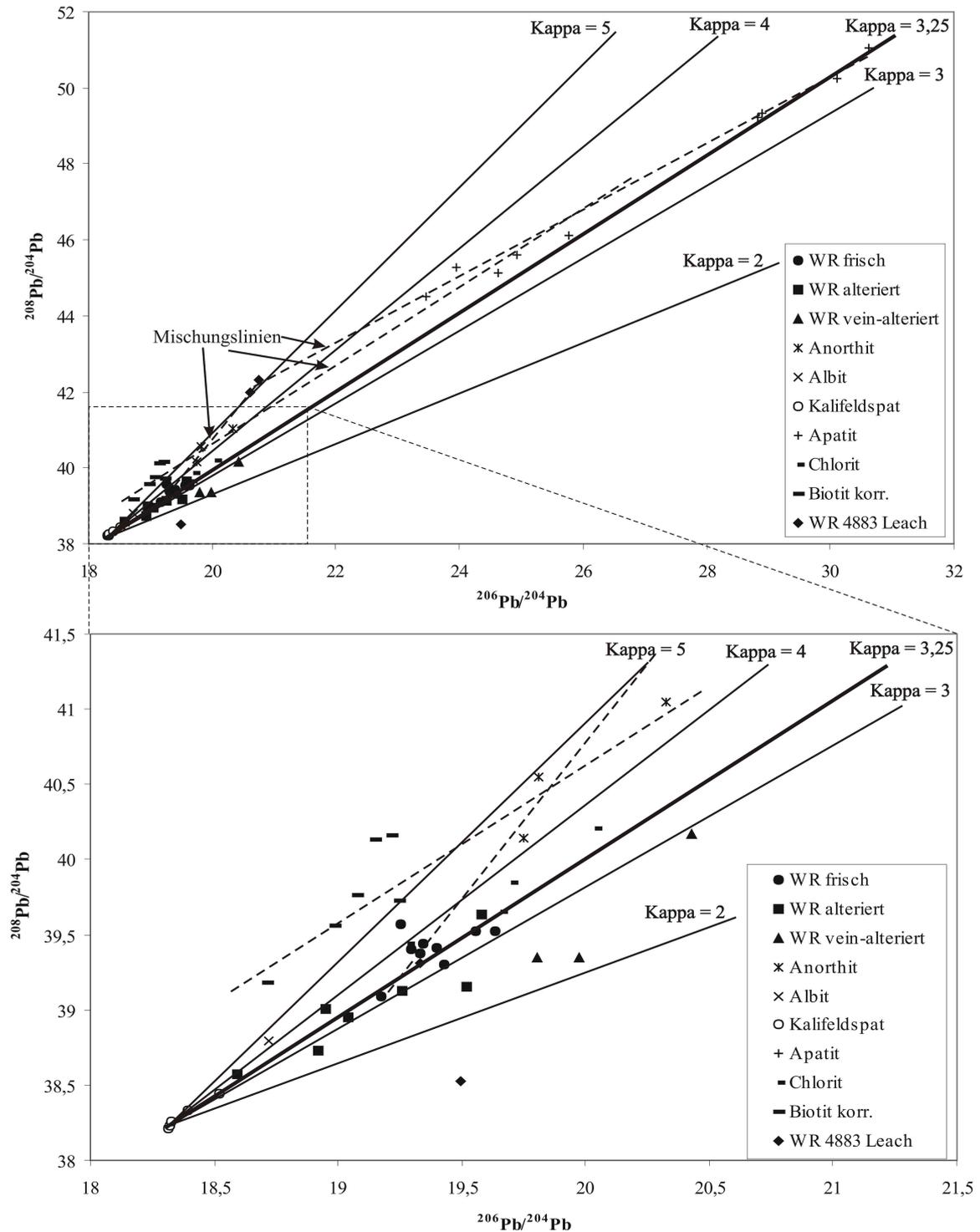
Gesteinsbereichen von den Feldspäten aufgenommen werden.

Da die Plagioklase im Soultz-Granit neben den Kalifeldspäten die wichtigsten Bleiträger sind, ist die Beobachtung, dass er mit seiner Umgebung Blei austauscht, für das Verständnis der Bleimigration im Gestein von großer Bedeutung. Unter diesem Aspekt kann dieses Mineral als Schlüsselmineral für die Beschreibung von Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Prozessen des Bleis im granitischen Mineralverband angesehen werden.

#### 5.2.2.2. Das Bleiisotopen-Entwicklungsdiagramm $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Da  $^{208}\text{Pb}$  bzw.  $^{206}\text{Pb}$  die Endprodukte der Zerfallsreihen von  $^{232}\text{Th}$  bzw.  $^{238}\text{U}$  sind, wird die Lage einer Probe im Diagramm  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  hauptsächlich von ihrem  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis ( $\kappa$ -Wert) gesteuert, wenn das betrachtete U-Pb-System sich unter geschlossenen Bedingungen entwickeln konnte. Der  $\kappa$ -Wert für granitoide Gesteine liegt normalerweise zwischen 3 und 4 (z. B. FAURE, 1986; WEDEPOHL 1995; TAYLOR & MCLENNAN 1995). Die initialen Bleiisotopenverhältnisse sind aus den Kalifeldspatproben bekannt. Ausgehend von diesen Initialwerten können verschiedene Modell-Entwicklungslinien in Abhängigkeit von ihrem  $\kappa$ -Wert in das Diagramm eingetragen werden. Unter Berücksichtigung der berechneten Alterszahlen scheint nur ein Teil der Apatitproben eine ungestörte Bleiisotopen-Entwicklung aufzuweisen. Diese Proben ordnen sich im Diagramm entlang einer Entwicklungslinie an, welche durch einen  $\kappa$ -Wert von 3,25 und die initialen Isotopenverhältnisse definiert wird. Apatitproben mit „gestörter“ U-Pb-Bilanz hingegen liegen links dieser Modelllinie. Für diese Apatit-Proben wurde in Kapitel 5.2.2.1.1. eine Bleiaufnahme postuliert. Solche Apatitproben haben offenbar bei einer Aufnahme bzw. einem Austausch von Blei mit ihrer Umgebung fremde Bleikomponenten aus mindestens einem „Blei-Pool“ (=

Reservoir verfügbarer, d.h. mobilisierbarer Komponenten von Blei innerhalb des Gesteins) mit höherer Thorogenblei-Akkumulation bezogen. Für die Plagioklase wurde ebenfalls eine Öffnung ihres U-Pb-Systems mit Austausch von Blei mit ihrer Umgebung postuliert. Die Position der Plagioklas-Datenpunkte ist im Diagramm zwischen den Referenzlinien entsprechend  $\kappa = 4 - 5$ . Solche Positionen entsprechen einem etwas erhöhten Radiogenbleianteil im thorogenen Blei dieser Minerale. Eine besondere Position im Diagramm nehmen auch die Datenpunkte ein, die sich aus dem Gesamtgesteins-Lösungsexperiment ergeben haben („WR 4883 leach“). Insbesondere die Lösungen, welche den leicht mobilisierbaren Bleianteil enthalten, zeigen gemessen an ihren  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen sehr hohe  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Isotopenverhältnisse. Dadurch liegen sie im Diagramm sogar links der Entwicklungs-Referenzlinie mit einem  $\kappa$ -Wert von 5. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Apatite und Plagioklase während mindestens einer der Granit-Alterationsphasen in Wechselwirkung mit mindestens einem granitinternen Blei-Reservoir traten, welches durch einen erhöhten  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Anteil gekennzeichnet ist. Dieses Blei-Reservoir leicht mobilisierbarer Komponenten wird vermutlich in seiner mittleren Bleiisotopen-Zusammensetzung durch die in den ersten Lösungsschritten nachgewiesenen Bleikomponenten gut dargestellt. Gilt diese Schlussfolgerung, so lassen sich im Diagramm entsprechende Mischungslinien (gestrichelt) konstruieren. Eine mögliche Mischungslinie wird definiert durch die Endpunkte der Apatitproben mit ungestörtem U-Pb-System und des mobilen Bleis, eine andere durch die mittlere Zusammensetzung des mobilen Bleis und der frischen Gesteinsproben festgelegt. Bei dieser Konstruktion sind sowohl die Datenpunkte der Apatitproben mit gestörtem U-Pb-System als auch die Anorthitdaten im Einklang mit den Mischungstrends. Dies untermauert die Vermutung, dass diese Minerale Blei austauschen konnten mit mindestens einem gemeinsamen Blei-Reservoir. Es kann sich aber auch um



**Abb. 5-3:** Darstellung aller Pb-Isotopen-Messergebnisse in einem Diagramm  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die Entwicklung der Bleiisotopenverhältnisse unterschiedlicher Systeme mit verschiedenen Th/U-Verhältnissen („ $\kappa$ -Wert“). Die gestrichelten Linien stellen Modell-Mischungslinien dar. „WR“ = Gesteinsproben; „WR 4883 Leach“ = Lösungen und Residuum der Lösungsexperimente an Gestein „4883“. Auf das Eintragen von Fehlerinformationen wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. (s. Text für nähere Erläuterungen)

verschiedene Blei-Reservoirs handeln, wie im nachfolgenden Kapitel diskutiert wird.

Die Biotit-Daten zeigen ebenfalls eine Tendenz zu einer Isotopenentwicklung unter den Bedingungen erhöhter  $\kappa$ -Werte. Wie in Kapitel 5.2.2.1.2. diskutiert wurde,

kann das Auftreten von Schwermineraleinschlüssen in den Biotitmineralen durch eine Korrekturrechnung berücksichtigt werden. Die entsprechend korrigierten Bleiisotopenverhältnisse charakterisieren die Bleiisotopenzusammensetzung der Biotitmatrix und wurden ebenfalls im Diagramm dargestellt. Eine Entwicklungslinie angepasst an diese korrigierten Bleiisotopenverhältnisse der Biotite, der Apatite mit gestörtem U-Pb-System und der Plagioklase entspricht einem  $\kappa$ -Wert von 3,25. Der gemeinsame Trend lässt sich deuten als Hinweis darauf, dass Biotite, alterierte Apatite und Plagioklase in ähnlicher Weise und durch z. T. gemeinsame Prozesse Blei aufgenommen bzw. mit ihrer Umgebung ausgetauscht haben.

Die Datenpunkte der frischen Gesteinsproben liegen im Diagramm bis auf eine Ausnahme alle zwischen den Referenzlinien mit  $\kappa = 3$  und  $\kappa = 4$ . Die Position der Daten der alterierten Gesteinsproben liegen teilweise, und im Fall der „vein“-alterierten Proben ausnahmslos unterhalb der Referenzlinie mit  $\kappa = 3$ . Die alterierten Proben weisen gegenüber den frischen Proben einen geringeren Pb-Gehalt auf und haben daher einen Pb-Verlust erfahren. Der Prozess des Bleiverlusts erfasste wahrscheinlich vor allem das leicht mobilisierbare Blei mit seinen hohen  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  Verhältnissen. Hierdurch und durch die verstärkte Bildung von Eisenmineralen in den „vein“-alterierten Kernen gewinnen die Bleikomponenten dieser Minerale an Einfluss auf die Gesteinsisotopie. Die Eisenmineralfraktion der Lösungsexperimente weist sehr niedrige  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse nahe der Initialisotopie auf. Der Verlust der leicht mobilisierbaren Bleikomponenten sowie die Stärkung der Bleikomponenten in den Eisenmineralen könnte die Position der Datenpunkte eines Teils der alterierten und insbesondere der „vein“-alterierten Proben unterhalb der Referenzlinie  $\kappa = 3$  erklären. Aus der Diskussion des Entwicklungsdiagramms in Abbildung 5-3 haben sich datenkonforme Entwicklungslinien mit z. T. sehr ähnlichen Steigungen ergeben (gegeben durch die  $\kappa$ -Werte). Die Lage der

verschiedenen Referenz-Entwicklungslinien steht zum Teil jedoch nicht im Einklang mit der karbonischen Initialisotopenzusammensetzung des Granits von Soultz, weil manche der datenkonformen Entwicklungslinien nicht die Datenpunkte der K-Feldspäte (sie definieren die karbonische Initialzusammensetzung) einschließen. Stattdessen sind radiogenere Initialverhältnisse erforderlich, um die Position dieser Entwicklungslinien zu erklären. Es ergibt sich durch diese Datentrends der Hinweis darauf, dass zum einen während spät- oder postmagmatischen Episoden der plutonische Körper nicht vollständig Pb-Isotopen-homogenisiert wurde, oder durch externe Bleikomponenten kontaminiert werden konnte. Und dass zum anderen während späterer Hydrothermal-Überprägungen partielle und nur bestimmte Mineralphasen (Subsysteme) erfassende Bleiisotopenequilibrierungen aufgetreten sind. Sie haben dann neue Datentrends mit Bleiisotopenentwicklung mit neuen und radiogeneren Initialzusammensetzungen generiert. Diese neuen Datentrends besitzen jedoch zugleich ähnliche Steigungen ( $\kappa$ -Werte) wie die primären Datentrends, weil sich in den reequilibrierten Subsystemen die chemischen Verhältnisse von Uran und Thorium nicht grundlegend verändert haben. Diese Überlegungen sind für die Gesamtinterpretation des U-Pb-Systems des Granits von besonderer Bedeutung. Sie werden in der folgenden Diskussion erneut aufgegriffen (Kap. 5.2.2.3).

### 5.2.2.3. Das Bleiisotopen-Entwicklungsdiagramm $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

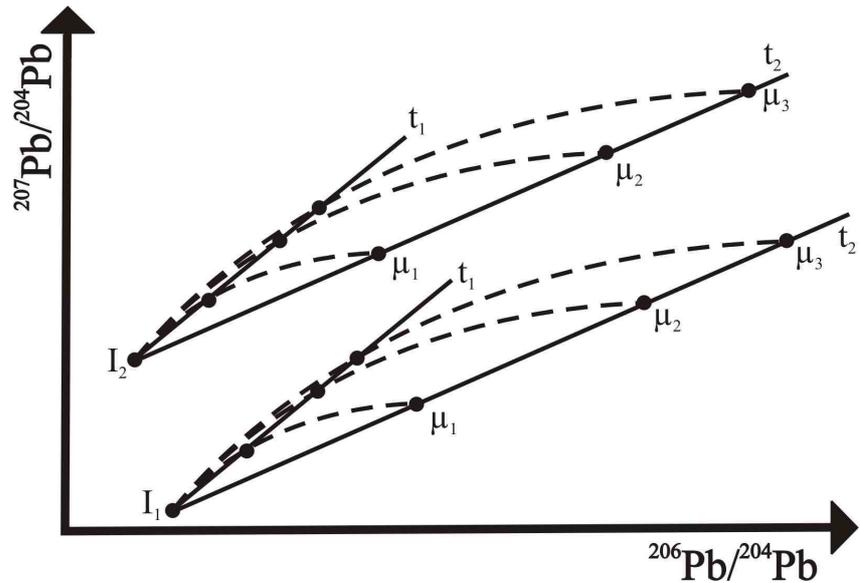
Das Entwicklungsdiagramm  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  veranschaulicht die radiogene Entwicklung der uranogenen Bleinuklide. Die Verteilung von Datenpunkten in einem solchen Diagramm soll durch das nachfolgende Beispiel (s. Abb. 5-4) verdeutlicht werden:

Die Bleiisotopenverhältnisse dreier kogenetischer Proben mit unterschiedlichen  $\mu$ -

Werten ( $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ ) aber gleichem Blei-Initial-Isotopenverhältnissen ( $I_1$ ) entwickeln sich entlang der dargestellten Entwicklungslinien (gestrichelte Linien). Die Bleiisotopenverhältnisse der Proben ordnen sich zu einem bestimmten Zeitpunkt („ $t_2$ “) entlang einer Geraden („Sekundär-isochrone“) mit definierter Steigung an. Je weniger Zeit für die Entwicklung der Bleiisotopensysteme in den Proben zur Verfügung stand (z.B. „ $t_1$ “), desto stärker nähert sich der Verlauf der „Entwicklungslinien“ einer Geraden bzw. der „Sekundär-isochrone“ an. Dies bedeutet, dass die Abweichung der Entwicklungslinie einer Probe zur Sekundär-isochrone immer kleiner wird. Aufgrund der „kurzen“ Zeitspanne von 325 Ma in der sich die Bleiisotopensysteme in den Mineralen und den Gesteinen im Granit von Soultz-sous-Forêts entwickeln konnten, wird zur Vereinfachung der Diskussion in diesem Abschnitt und zur Darstellung der Datenpunkte in Abb. 5-5 auf eine Unterscheidung von Entwicklungslinie und Sekundär-isochrone verzichtet und stattdessen der Begriff der „Modellentwicklungslinie“ angewendet.

Somit ist die Lage einer „Modellentwicklungslinie“ im  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  Diagramm durch die Initial-Verhältnisse eines Bleiisotopensystems und die Steigung durch die Zeit, die dem System zur Entwicklung zur Verfügung stand, definiert. Aufgrund dessen verteilen sich die Datenpunkte zweier Probengruppen mit unterschiedlichen Blei-Initial-Isotopenverhältnissen („ $I_1$ “ und „ $I_2$ “; s. Abb. 5-4) zum selben Zeitpunkt („ $t_1$ “) entlang zweier paralleler „Modellentwicklungslinien“.

Im Diagramm (Abb. 5-5) ergibt sich eine Zweiteilung der Probendatenpunkte. Beide Datenpunktgruppen ordnen sich jeweils



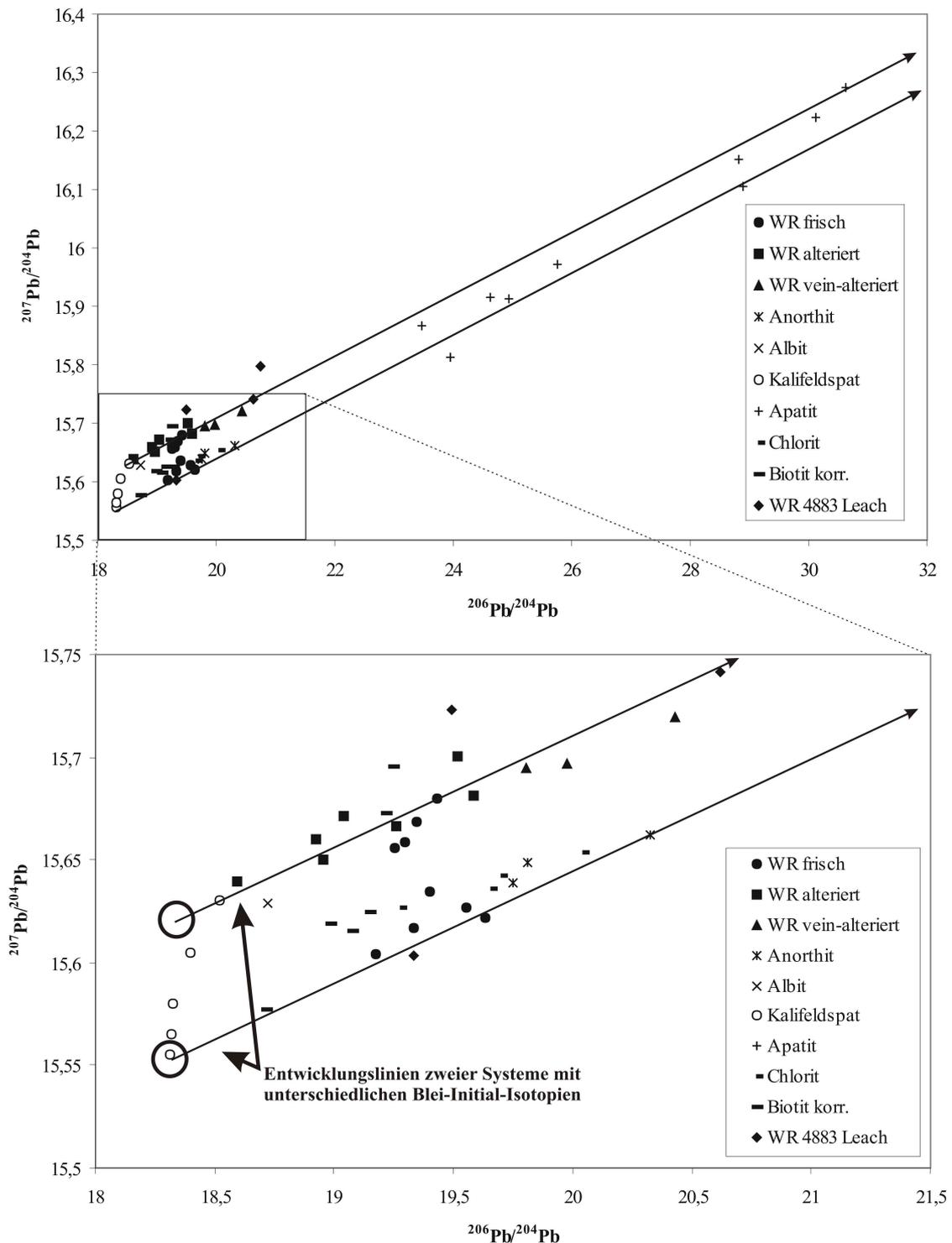
**Abb. 5-4:** Darstellung von Bleiisotopenentwicklungslinien (gestrichelte Linien) unterschiedlicher Proben mit verschiedenen  $\mu$ -Werten (gestrichelte Linien) und/oder initialen Bleiisotopenverhältnissen („ $I_1$ “ und „ $I_2$ “) im  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  Diagramm (s. Text für nähere Erläuterungen)

entlang einer eigenen Modellentwicklungslinie an. Die beiden Entwicklungslinien scheinen von unterschiedlichen initialen Bleiisotopenverhältnissen geprägt zu sein. Dies gilt auch für die Kalifeldspäte, deren Bleiisotopenverhältnisse aufgrund ihrer geringen U-Gehalte als karbonische Initialwerte anzusehen sind. Um die genaue Zusammensetzung des initialen Bleis zu bestimmen muss der in-situ entstandene radiogene Bleianteil in den Kalifeldspäten für die letzten 325 Ma herausgerechnet und abgezogen werden. Nach dieser Radiogenblei-Korrektur ergibt sich für eine der beiden Datengruppen ein initiales  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 18,30 und ein initiales  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 15,55, für die zweite Gruppe ein initiales  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 18,35 und ein initiales  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 15,62. Der alterierte Kalifeldspat repräsentiert dabei das geringfügig radiogenere initiale Blei. Daneben deutet sich eine Beziehung des  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisses zur Beprobungstiefe der Kalifeldspäte an. Mit steigender Probentiefe nimmt deren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis zu.

Die Zuordnung der Probendaten zu den beiden Entwicklungslinien folgt einer Systematik. Dem Entwicklungstrend mit niedrigeren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Initial-Verhältnis-

sen lassen sich die Anorthite, Chlorite sowie das Residuum des Lösungsexperiments an der Gesteinsprobe 4883 zuordnen.

Der Entwicklungstrend mit höheren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Initial-Verhältnissen umfasst die stärker alterierten und „vein“-alterierten



**Abb. 5-5:** Darstellung aller Pb-Isotopen-Messergebnisse in einem  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm. Die Linien geben die Entwicklung der Bleiisotopenverhältnisse wieder. Die Kreise markieren die initialen Blei-Isotopen-Verhältnisse der beiden Bleiisotopen-Entwicklungslinien „WR“ = Gesteinsproben; „WR 4883 Leach“ = Lösungen und Residuum der Lösungsexperimente an Gestein „4883“. Auf das Eintragen von Fehlerinformationen wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. (s. Text für nähere Erläuterungen)

Gesteinsproben sowie das Albitpräparat. Die Datenpunkte der Biotit-, Apatit-, und frischen Gesteinsproben zeigen keine eindeutige Zugehörigkeit zu einer Gruppe. Bei diesen Probengruppen bilden die beiden Entwicklungstrends Grenzlinien der entsprechenden Datenverteilung.

Die unterschiedlichen Entwicklungstrends können durch zwei alternative Phänomene verursacht worden sein. Die erste Möglichkeit ist eine nicht vollständige Homogenisierung des Bleis bzw. der Bleiisotopenverteilungen während der Intrusion des Magmas. Der Soultz-Granit kann aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung sowie seiner Blei- und Strontiumisotopen Signatur als I-Typ („igneous“) Granit charakterisiert werden (STUSSI & ROYER, 1994). Das Magma eines I-Typ Granits entsteht im Gegensatz zum Magma eines S-Typ („sedimentary“) Granits durch das Aufschmelzen von Mantelarealen ohne Beteiligung von Kontinentalkrusten-Komponenten. Die Unterschiede in den initialen  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  - Werten könnten ein Hinweis darauf sein, dass das Magma während seiner Bildung oder Intrusion krustale Komponenten assimiliert hat, die nicht im gesamten Magmenvolumen homogenisiert wurden. Diese Inhomogenitäten könnten bei der Kristallisation der Schmelze erhalten geblieben sein. Diese Deutung macht jedoch nicht plausibel, warum ausschließlich die alterierten Gesteinsproben dem Entwicklungstrend mit etwas höherem  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen zuzuordnen sind.

Eine andere Erklärung für die unterschiedlichen Initial-Isotopenverhältnisse könnte in einem propylitischen Alterationsprozess gefunden werden. Die Intrusion, Platznahme und Kristallisation eines ca. 700 Grad Celsius heißen und etliche Kubikkilometer umfassenden Magmenkörpers in den umliegenden kühleren Intrusionsrahmen kann in der Folge großräumige Hydrothermal-Aktivitäten in Gang setzen. Dabei werden heiße Fluide über weite Bereiche durch das Gestein bewegt, die dem abkühlenden Pluton Komponenten aus dem Intrusionsrahmen (Metasomatose) zuführen können, oder die innerhalb des

Plutons selbst Element-Umverteilungsprozesse und Mineralum- oder -neubildung (Autosomatose) auslösen können. Wie im Zusammenhang mit den Sr-Isotopenverhältnissen (s. Kapitel 4.1.2.1) schon diskutiert wurde, handelt sich bei dem durch die Bohrung aufgeschlossenen Bereiche des Soultz-Granits um einen Randbereich des Intrusivkörpers. In solchen Randbereichen sind neben autosomatosen auch metasomatische Prozesse zu erwarten. Da es keine Informationen über die Gesteine des unmittelbaren Intrusionsrahmens gibt, können keine detaillierten Aussagen über postmagmatische Austauschprozesse mit dem Intrusionsrahmen gemacht werden. Wie von verschiedenen Autoren schon beschrieben wurde (GENTER 1989; TRAINEAU ET AL. 1991), ist die postmagmatische Überprägung des Granits wiederholt als „pervasive“ Alteration angesprochen worden. Diese Überprägung des Gesteins war ein sehr früher Prozess in der Entwicklungsgeschichte des Soultz-Granits. Er hat den durch die Bohrung erschlossenen Granit tiefgründig erfasst. Die petrographischen Merkmale der pervasiven Alteration sind dabei in den einzelnen Gesteinspartien unterschiedlich stark ausgebildet. Gesteinsproben mit deutlichen Merkmalen der pervasiven Alteration gehören ausschließlich zur Probengruppe mit etwas höheren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen. Dies lässt sich durch Zufuhr von Blei mit krustaler Isotopensignatur aus den Gesteinen des Intrusionsrahmens bevorzugt in die durch Hydrothermallösungen stärker geöffneten und erkennbar alterierten Granitpartien deuten. Somit wäre die Erhöhung der  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - sowie  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse in einzelnen Bereichen des Gesteins diesem propylitischen Prozess und der dabei ablaufender Metasomatose zuzuordnen.

Die in unterschiedlichem Maße alterierten Gesteins-Areale haben danach offenbar bis heute ihre ursprüngliche oder während der pervasiven Alteration neu entstandene Bleiisotopensignatur bewahrt. Die bekannten Alterationsphasen im Perm, Jura und Tertiär (SCHLEICHER ET AL. 2006; MEYER ET AL. 2000; BROCKAMP ET AL. 1994)

konnten das Blei im Gestein nicht homogenisieren (s. Abb. 5-5). Daraus folgt unmittelbar, dass es keine großräumigen Bleiaustauschprozesse im Soultz-Granit gegeben hat, die auf der Skala der Plutongröße abgelaufen sind.

Mittels K-Ar-Analyse an Tonmineralen aus Gangzonen in „vein“-alterierten Gesteinen wurden jurassische Bildungsalter für die Tonmineral-Neubildung bestimmt (Schleicher et al., 2006). Ungeachtet der jurassischen Alter ist zu vermuten, dass die Schwächezonen im Gestein bereits vor dem Jura angelegt worden sind. Damit ist nicht gemeint, dass Klüfte in diesen Bereichen schon während der pervasiven Alteration entstanden sind. Vielmehr kam es aufgrund der Veränderungen in der Mineralparagenese zu einer Schwächung der alterierten Gesteinspartien. Solche Bereiche wurden dann zu einem späteren Zeitpunkt unter tektonischer Beanspruchung bzw. während erhöhter Fluidaktivität reaktiviert. Bisher wurden der Großteil an Störungen und Klüften im Soultz-Granit mit der tektonischen Beanspruchung während der Oberrheingrabenbildung in Zusammenhang gebracht (z. B. Genter & Traineau 1996). Die tektonischen Einflüsse auf die Gesteine durch die Rheingrabenbildung sind evident. Jedoch wurden die Bereiche, in denen sich später ausgedehnte Bruchzonen ausbildeten, zumindest teilweise schon während der Abkühlungsphase des Intrusivkörpers vorgegeben.

Die Systematik der Datenverteilung relativ zu den beiden Referenzlinien ist insgesamt komplex. Auf der einen Seite gehören die Anorthite ausnahmslos zur Gruppe mit niedrigeren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Werten und es ist insgesamt eine Verknüpfung zwischen den Daten der Feldspäte und denen der jeweiligen Wirtsgesteine erkennbar, wenn man von der Albit-Probe absieht. Die Anorthit- und die Kalifeldspat-Daten stehen im  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm jeweils konform mit individuellen Entwicklungslinien, konstruiert für ihre jeweilige Wirtsumgebung.

Auf der anderen Seite fügen sich die Daten der Chloritproben dem Entwicklungstrend mit niedrigeren  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Werten ein, obwohl die zugehörigen Analysen an ihren Wirtsgesteinen eine Zugehörigkeit zum radiogeneren Entwicklungstrend andeuten. Und die Lage der einzelnen Apatitprobenpunkte zwischen den beiden Referenzlinien ist offenbar unabhängig davon, ob es sich um einen alterierten oder unalterierten Apatit handelt.

Ein Vergleich der Gesamtgesteins-Datentrends in den beiden Diagrammen  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  zeigt, dass im  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm die alterierten Proben eine einheitliche Gruppe bilden, während die Zuordnung der nicht alteriert erscheinenden Gesteinsproben zu den beiden Entwicklungstrends in diesem Diagramm nicht eindeutig ist. Hingegen bilden die Daten der unalterierten Gesteinsproben im  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm eine einheitliche Gruppe, während die Daten der alterierten Gesteine in dieser Auftragung keinen gemeinsamen Trend erkennen lassen (siehe Diskussion in Kap. 5.2.2.2.). Dies lässt vermuten, dass der Bleiaustausch zwischen den Gesteinspartien bzw. Mineralphasen im Soultz-Granit nicht durch ein einziges gemeinsames Bleireservoir bestimmt wurde, sondern dass es vielmehr zumindest zwei verschiedene steuernde Blei-Reservoirs mit spezifischen chemischen und mineralogischen Merkmalen gegeben hat. Dabei ist möglich, dass Bleibeiträge von diesen konkurrierenden granitinternen Bleitypen („Blei-Pools“) während Episoden der Bleimobilisierung in den Blei-Fixierenden Bereichen und Positionen im Gestein zeitweise und in verschiedenem Grad vermischt wurden.

Bei der Diskussion der Isotopenzusammensetzung der verschiedenen Bleireservoirs im Granit muss wegen der Gegenwart von Uran und Thorium in den Mineralen und im gesamten Gestein die in-situ Radiogenblei-Akkumulation berücksichtigt werden. Durch sie wird die Isotopenverteilung in den konkurrierenden Bleiquellen mit der

Zeit ständig verändert (radiogener). Es ist also entscheidend, wann Episoden der Blei-Mobilisierung und –Immobilisierung abgelaufen sind, um die relevanten Bleiisotopenverteilungen in den beteiligten Bleiquellen rekonstruieren zu können

Damit gewinnen die zeitlichen Abläufe der postmagmatischen Entwicklungsgeschichte des Granits eine entscheidende Bedeutung. Zur detaillierteren Charakterisierung der Bleiaustauschprozesse und für den Entwurf eines entsprechenden Raum/Zeit erfassenden Granitblei-Migrationsmodells wird daher im folgenden zunächst die Überprägung der Minerale bzw. der Gesteine in einen zeitlichen Rahmen gestellt. Dabei werden die aus der Literatur bekannten Überprägungsphasen des Soultz-Granits (z. B. SCHLEICHER ET AL. 2006; GENTER & TRINEAU 1996) berücksichtigt und einbezogen.

### 5.2.3. Episoden der Öffnung des U-Pb-Systems der Gesteine und Mineralphasen des Granits von Soultz

#### *5.2.3.1. Feldspäte*

##### 5.2.3.1.1. Kalifeldspat

Wie in der bereits zuvor geführten Diskussion zu sehen war, kommt für die Überprägung des U-Pb-Systems der Kalifeldspäte nur ein Prozess in Frage, der sich entweder während der Intrusion oder unmittelbar nach der Kristallisation der Schmelze und der Abkühlung des Plutons begleitet von Auto- und Metasomatose abgespielt hat. Die Kalifeldspäte haben also nur im Karbon Blei mit ihrer Umgebung ausgetauscht. Dies ist für die zeitliche Einordnung der Überprägungsphasen anderer Minerale in sofern ein sehr wichtiges Ergebnis, dass ein Großteil (ca. 45 %) des im Gestein enthaltenen Bleis fest in den K-Feldspat-Gittern gebunden ist und damit während späterer Überprägungsphasen für einen Bleiaustausch mit den anderen Mineral-Phasen oder mit schwach gebundenen Bleikomponenten im Gestein nicht mehr zur Verfü-

gung stand. Der K-Feldspat stellt somit ein sehr stabiles Bleireservoir im Granit dar, welches nicht im Austausch mit anderen Phasen oder anderen Bleireservoirs steht, wenn die K-Feldspat-Matrix nicht durch Umgebungseinflüsse transformiert oder zerstört wird.

##### 5.2.3.1.2. Plagioklase

Die Plagioklase, insbesondere der Anorthit, sind neben Kalifeldspat die wichtigsten Bleiträger im Gestein. Trotz ihres geringen  $\mu$ -Werts weisen sie sehr hohe Bleiisotopenverhältnisse auf. Dies wurde in der früheren Diskussion (Kap. 5.1.1.2) einer Blei-Aufnahme oder einem Bleiaustausch mit einem anderen Bleireservoir mit Radiogenblei-Akkumulation zugeschrieben. Wie in dieser Diskussion gezeigt wurde, kommen Pb-Komponenten in Betracht, die leicht mobilisierbar und zum Beispiel entlang von Korngrenzen im Gestein gebunden sind. Eine direkte Bestimmung des Zeitpunkts, zu dem es in den Anorthiten zu einer Aufnahme mobilen und durch Fluide im Gestein vagabundierenden Bleis kam, ist nicht möglich. Wie jedoch aus der regionalgeologischen Entwicklung bekannt ist (s. Kap. 2.3.), kommen für die thermale Überprägung des Gesteins, die zu einer Öffnung des U-Pb-Systems der Anorthite führte, drei Zeitskala-Perioden in Frage: das Perm, das Jura und das Tertiär (SCHLEICHER ET AL. 2006; MEYER ET AL; 2000, BROCKAMP ET AL; 1994). Es ist jedoch möglich, mit Hilfe der Ergebnisse des Lösungsexperiments an dem Gestein 4883 und der Bilanzierung des Modellgranits (siehe Kap 5.1.3 und Kap. 5.2.1) den möglichen zeitlichen Rahmen erheblich einzugrenzen. Wie in Kap. 5.2.1 und folgende gezeigt wurde, setzt sich das Gesteinsblei des Granits zu etwa 25 % aus leicht mobilisierbaren und zugleich radiogen entwickelten Komponenten zusammen ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 20,6 - 20,7$ ). Die restlichen 75 % des Gesteinsbleis sind im wesentlichen fest gebunden in den Feldspatgittern, davon ca. 22% in den Anorthiten, ca. 50 % in den K-Feldspäten, der Rest vor allem in

Albit und Biotit. Die Isotopenzusammensetzung der Quellen des mobilen Bleis ist sehr ähnlich zu dem Blei in den Anorthiten ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19,8 - 20,3$ ). Aus Mengengleichgewichts- und Verfügbarkeits-Gründen kann das Anorthitblei-Reservoir mobiles Blei nur mit dem „Pool“ leicht mobilisierbaren Bleis ausgetauscht haben. Die Isotopenzusammensetzung des dabei zugeführten Bleis ist fast genauso radiogen entwickelt wie das heute im Gestein leicht mobilisierbare Blei (19,8 – 20,3 gegen 20,6 – 20,7). Diese Ähnlichkeit zu heutigen Bleientwicklungsstadien schließt frühe Episoden der Bleizufuhr zu den Anorthiten aus. Legt man eine Bleiisotopenentwicklung der schwach gebundenen Granitblei-Komponenten zugrunde, die durch den radioaktiven Zerfall schwach gebundenen Urans im Granit (ca. 60 % des gesamten Gesteins-Urans) bestimmt wurde, so repräsentiert die Isotopenzusammensetzung des Anorthitbleis späte (junge) Entwicklungsstadien des U-Pb-Systems leicht mobilisierbarer Komponenten. Damit werden tertiäre Austauschprozesse zwischen den Anorthiten und ihrer näheren Umgebung favorisiert.

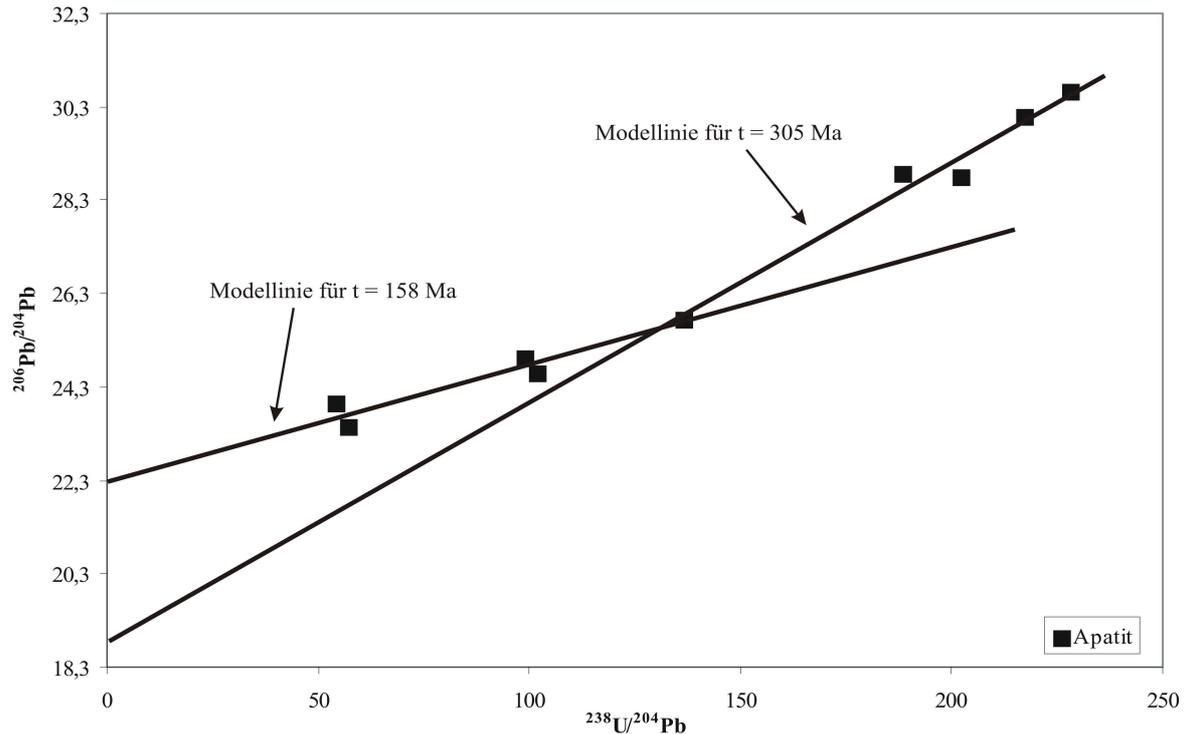
Wenn es zu einer früheren Episode als dem Tertiär zu einer Öffnung des U-Pb-Systems der Anorthite gekommen wäre, hätte nicht Blei mit genügender Radiogenblei-Akkumulation zur Verfügung gestanden, um Isotopenzusammensetzungen zu generieren, wie sie in den Anorthiten heute zu beobachten sind.

Offensichtlich konnte die tertiäre Hydrothermalaktivität ihre Spur in den Anorthiten durch Transfer von mobilen Bleikomponenten in deren Silikatgitter hinterlassen. Anders als z.B. die K-Feldspäte scheinen die Anorthitminerale daher relativ empfindlich auf Prozesse der Hydrothermalalteration zu reagieren. Die Hydrothermalbedingungen zur Zeit der Bildung des Rheingrabensystems scheinen ausgereicht zu haben, um Veränderungen im Anorthit hervorzurufen, die sich jedoch nicht petrographisch, sondern nur isotopisch beobachten lassen. Es ist eine wichtige Beobachtung, dass schon bei relativ niedrigen Temperaturen die Anorthite ihr Blei

mit der Umgebung auszutauschen vermögen. Da die Temperatur von 180°C in diesem Gesteinsbereich seit der Bildung des Oberrheingrabens nicht überschritten wurde (DUBOIS ET AL. 1996), muss die Öffnung des Anorthit-Bleisystems bei solch niedrigen Temperaturen stattgefunden haben. Die tertiäre Öffnung des U-Pb-Systems der Anorthite kann allerdings nicht die erste bzw. einzige Überprägung dieser Minerale gewesen sein, da bereits vor dem Tertiär Fluid-Temperaturen zwischen 180°C und 340°C erreicht wurden (DUBOIS ET AL. 1996). Statt dessen ist es vorstellbar, dass es während der Entwicklung des Soultz-Granits mehrmals zu einem Bleiaustausch zwischen den Anorthiten und den leicht mobilisierbaren Bleikomponenten im Granit kam, z. B. auch im Perm oder während des Jura. Im Falle multi-episodischer Hydrothermal-Überprägung der Anorthite ist der tertiäre Bleitransfer in die Anorthite als abschließende Überprägung anzusehen, welche die Isotopensignaturen früherer möglicher Überprägungen weitgehend eliminiert hat.

### 5.2.3.2. Apatit

Durch die Darstellung im Isochronendiagramm in Abbildung 5-6 wird die Gruppe der Apatite mit hohen  $\mu$ -Werten von denjenigen mit niedrigen  $\mu$ -Werten getrennt. An beide Datenpunkt-Gruppen können Sekundärisochronen angepasst werden, die verschiedene Alterszahlen repräsentieren. Anhand der Sekundärisochrone, welche durch die unalterierten Apatitdaten definiert wird, lässt sich eine Alterszahl von  $305 \pm 20$  Ma und ein  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Initialwert von  $19,5 \pm 1,3$  abschätzen, wohingegen die Datengruppe der alterierten Apatite eine Trendlinie bildet, die ein Alter von  $158 \pm 13$  Ma und einen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Initialwert von  $22,3 \pm 0,7$  hat. Damit scheint die Trendlinie der nicht alterierten Apatite zu reflektieren, dass solche Apatite seit ihrer Bildung und karbonischen Schließung ihres U-Pb-Systems keine erneute Öffnung ihres U-Pb-Systems erlebt haben. Der Blei-Initialwert



**Abb. 5-6:** Isochronendiagrammdarstellung für die Apatitproben (s. Text für nähere Erläuterungen). Die Fehler sind kleiner als die Symbolgröße

von 19,0 ist deutlich größer als der Initialwert von 18,3, der anhand der Kalifeldspatuntersuchungen bestimmt wurde. Dies könnte an Messgenauigkeiten der Daten liegen. Bei der ungünstigen Konfiguration der Datenpunkte (s. Abb. 5-6) haben schon geringe Messfehler der Isotopenverhältnisse einen großen Einfluss auf die Abschätzung der Geradensteigung und ihres y-Achsenabschnitts (= Initialwert). Die Trendlinie der alterierten Apatite zeigt mit einem Anpassungswert, der 158 Ma entspricht, einen jurassischen Alterswert in Übereinstimmung mit der zeitlichen Einordnung, die für Hydrothermalveränderungen in Gesteinen der Rheingrabenregion schon häufig in der Literatur berichtet worden ist (SCHLEICHER ET AL. 2006; MEYER ET AL. 2000; BROCKAMP ET AL. 1994).

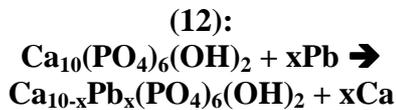
Jedoch sind die postulierten jurassischen Alter der Apatite nur schwer mit den Rb-Sr-Ergebnissen in Einklang zu bringen (s. Kap. 4.2.2.3.). Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der meisten Apatit-Proben spiegelt das (karbonische) Sr-Initialisotopenverhältnis des Granits wider. Würde man das jurassische Überprägungsalter akzeptieren, so ergäbe sich die Situation, dass die Apatite zum Teil

Blei aus ihrer Umgebung akkumulieren konnten, zugleich aber während solcher Bleibewegungen durch das Apatit-Mineralgitter keinerlei Veränderungen der Sr-Isotopenverhältnisse erlebt hätten.

Die Auflösung dieses Widerspruchs könnte gelingen durch die Annahme einer inhomogenen chemischen Zusammensetzung der Apatite. O'SULLIVAN & PARRISH (1993) stellten im Zusammenhang mit Spaltspurenuntersuchungen in Apatiten fest, dass es innerhalb des von ihnen untersuchten Granits Bereiche mit einerseits Fluor-, andererseits mit Chlor-betonten Apatiten gibt. Diese Bereiche sind eng voneinander abgegrenzt und können im Meterbereich wechseln.

Es gibt jedoch eine noch plausible Erklärung. Sie steht in Zusammenhang mit der Beobachtung, dass Apatit als Pb-Fängerstruktur in kontaminierten Böden eingesetzt werden kann (z. B. MA ET AL. 1993; JEANJEAN ET AL. 1995). MA ET AL. (1993) untersuchten die Reaktion von gelöstem Blei an der Oberfläche von Apatit, der aus einer Gesteinsaufbereitung gewonnen wurde. Sie beschrieben die Bleiakкумуляtion an der Apatitoberfläche durch eine

Umwandlung von Hydroxiapatit in Hydroxypyromorphite. In vereinfachter Form kann die Substitution von Calcium durch Blei in folgender Form dargestellt werden:



Somit könnte Apatit als ein Mineral fungieren, das zwei verschiedene U-Pb-Systeme beherbergt. Zum einen ist der Großteil eines Apatitkorns ein geschlossenes System, dessen U-Pb-System durch die nicht alterierten Apatitproben repräsentiert wird. Auf der Oberfläche einzelner Mineralkörner hat hingegen die oben beschriebene Substitution von Calcium durch Blei stattgefunden. Aufgrund der hohen Konzentrationen an Blei, die diese neu gebildeten Blei-Phosphat-Verbindungen besitzen, reicht schon eine verhältnismäßig geringe Menge dieser Verbindung auf der Oberfläche eines Mineralkorns aus, um die U-Pb-Information des Apatits signifikant zu verändern. Insbesondere wirkt sich die Akkumulation zusätzlichen Bleis an der Apatitoberfläche deutlich auf die Bleikonzentration aus, während der Urangehalt nicht wesentlich beeinflusst wird. Damit lassen sich auch die erheblich verringerten  $\mu$ -Werte der alterierten Apatite erklären. Die Altersbilanz des U-Pb-Systems der alterierten Apatite erscheint dadurch verfälscht. Es ergeben sich zu geringe Alterszahlen (z.B. jurassische Werte wie im Vorhergehenden diskutiert). In dem Konzept der Pb-Akkumulation an den Apatitoberflächen sind die Ergebnisse der Rb-Sr-Untersuchungen als zuverlässig anzusehen, da die partielle Substitution von Calcium durch Blei im Apatit die Strontium-Isotopenverhältnisse im Mineral nicht beeinflusst.

### 5.2.3.3. Biotit

In Kapitel 5.1.1.6 wurde gezeigt, dass die Biotite des Granits von Soultz nach dessen karbonischer Intrusion Blei mit ihrer Umgebung ausgetauscht haben müssen. Da die

Biotitstruktur selbst keine oder nur vernachlässigbar geringe Uranmengen enthält, wurden die Isotopenverhältnisse von den Fluiden übernommen. Diese Isotopenverhältnisse wurden durch das Blei in der Biotitmatrix gespeichert und nach seiner Immobilisierung nicht oder nur unwesentlich durch in-situ Radiogenbleiakkumulation verändert.

Die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der jeweiligen Biotitprobe sind geringfügig kleiner als die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der jeweiligen Gesteinsprobe, aus welcher das Biotitpräparat gewonnen wurde. Daraus lässt sich zunächst ein relativ junger (z.B. tertiärer) Austauschprozess vermuten. Zieht man jedoch auch die  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Proben hinzu, so ergibt sich ein anderes Bild. Die  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse sind in den Biotitproben teilweise bedeutend höher als in ihren Wirtsgesteinen. Insbesondere die beobachteten  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse in den Biotiten legen nahe, dass die Biotite in Wechselwirkung mit der gleichen Bleiquelle traten wie die Plagioklase. Dieses Bleireservoir im Granit umfasst die leicht mobilisierbaren Bleikomponenten, die sich durch hohe  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse auszeichnen (s. Kap. 5.1.3. und Tab. 5-2). Wäre der Bleiaustausch in den Biotiten tatsächlich ein tertiärer Prozess, so müssten die Bleiisotopenverhältnisse der Biotite ähnlich denen in den Plagioklasen sein. Stattdessen sind die Bleiisotopenverhältnisse in den Biotiten insgesamt deutlich geringer radiogen entwickelt als in den Plagioklasen. Daher kommen frühere Phasen des Bleitransfers in die Biotitmatrix in Betracht. Im Perm war die Bleiisotopenentwicklung der Granitgesteine noch nicht genügend vorangeschritten, um dem Entwicklungsgrad des Biotitbleis zu entsprechen. Daher bleibt als wahrscheinlichster Zeitabschnitt für die Aufnahme von Blei durch die Biotite eine mesozoische Episode. Eine genauere zeitliche Einordnung dieses Blei-Immobilisierungsprozesses ist mit den qualitativen Überlegungen nicht möglich.

### 5.2.3.4. Gesteinsproben

#### 5.2.3.4.1. Gesteine ohne sichtbare Alterationsmerkmale

Im bisherigen Diskussionsverlauf wurde gezeigt, dass Blei zwar eine hohe Bereitschaft zur Migration aufweist, dass die Migrationswege vermutlich aber kurz sind. Aufgrund dieser Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, dass die Altersinformationen im Gestein für das U-Pb-System erhalten bleiben, falls der untersuchte Gesteinsbereich kein Uran an seine Umgebung abgibt bzw. aus ihr aufnimmt. Schon ROSHOLT ET AL. (1973) und ZIELINSKI ET AL. (1981) haben gezeigt, dass die Migrationsbereitschaft von Uran gegenüber Blei erhöht ist. Dies kann auf die Bildung eines leicht löslichen Uranyl-Ions ( $\text{UO}_2$ )<sup>+2</sup> zurückgeführt werden. Verfälschte U-Pb-Altersbilanzen können häufig einer Uran-Mobilisierung und Migration von Uran aus dem untersuchten Wirtssystem zugeschrieben werden (z. B. TIEH ET AL. 1980; WERTHERILL 1956; ZIELINSKI ET AL. 1981; ROSHOLT ET AL. 1973.).

In Abbildung 5-7 wird in der Form eines Entwicklungsdiagramms die einstufige Entwicklung (Annahme: geschlossenes U-

Pb-System) der  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse aller untersuchten Gesteinsproben über die Zeit dargestellt. Der Verlauf jeder dargestellten Entwicklungslinie lässt sich errechnen aus dem jeweils experimentell bestimmten  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis ( $\mu$ -Wert) sowie aus dem heutigen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis ( $T = 0$ ). Der dargestellte Graphik-Sektor wird zum einen durch das  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis der K-Feldspäte (18,3 als minimaler plausibler Wert im Granit) und zum anderen durch das geologische Alter des Granits (325 Ma als größte plausible Alterszahl) begrenzt.

Für die nicht alteriert erscheinenden Gesteinsproben ergeben sich unterschiedliche Entwicklungstrends. Ein Teil der Entwicklungslinien (dargestellt in blauer Farbe) zeigt Initialwerte der Bleiisotopenentwicklung, die mit Werten von 18,5 – 18,7 höher liegen als der K-Feldspat-Referenzwert (18,3). Ein anderer Teil (dargestellt in grüner Farbe) ist ebenfalls nicht konform mit dem K-Feldspat-Referenzwert. Diese Entwicklungslinien würden bei einem karbonischen Beginn der Bleiisotopenentwicklung nicht plausible Initial-Isotopenverhältnisse erfordern, die geringer radio-gen entwickelt wären als das K-Feldspat-Blei. Solche Entwicklungslinien durchlaufen die Grenzlinie plausibler Isotopenver-

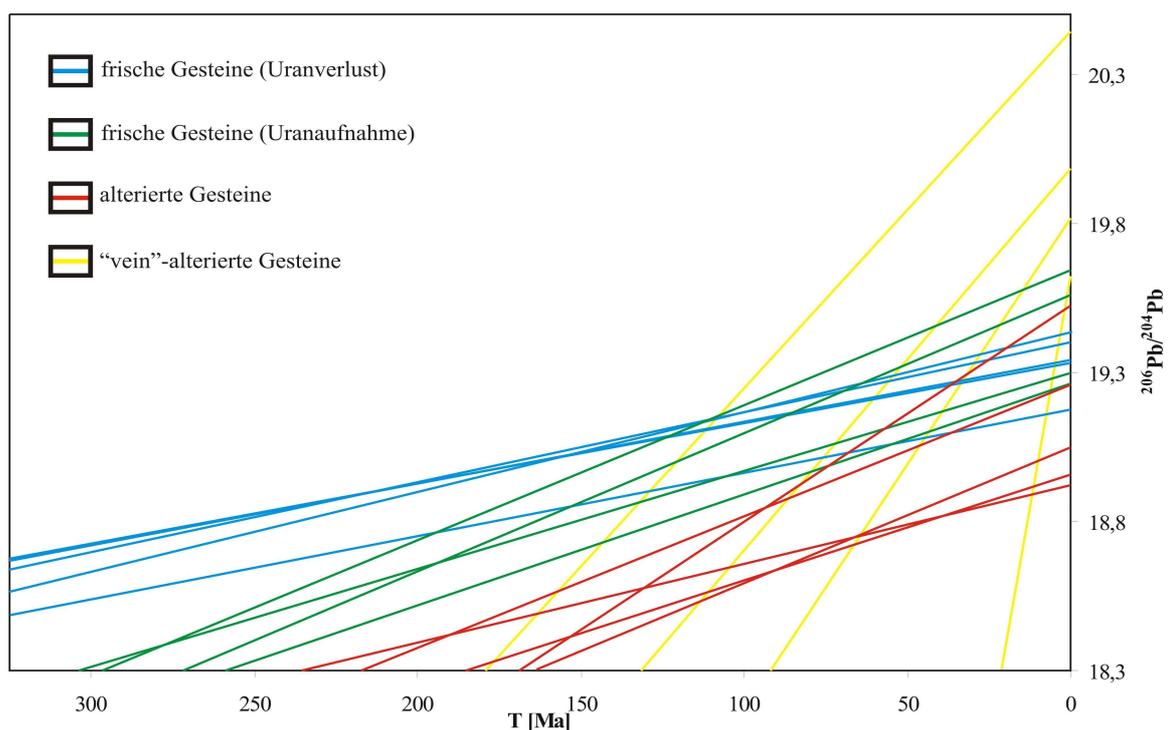


Abb. 5-7: Entwicklungsdiagramm aller untersuchten Gesteinsproben (s. Text für nähere Erläuterungen).

hältnisse bei etwa 250 – 310 Ma. Insgesamt zeigen die dargestellten Entwicklungslinien, dass die untersuchten Granitgesteine keine kollektive Bleiisotopenentwicklung erfahren haben, und dass darüber hinaus zumindest für einen Teil der untersuchten Proben die Annahme geschlossener U-Pb-Isotopenentwicklung nicht korrekt ist. Alle Proben erscheinen ungeachtet ihrer scheinbar gegensätzlichen Bleientwicklungstrends in ihren heutigen Bleiisotopenverhältnissen relativ ähnlich. Das deutet darauf hin, dass die gegensätzlichen Entwicklungstrends weniger durch Veränderungen der Gesteinsblei-Isotopenverhältnisse, also durch Bleimigration und –mischung hervorgerufen wurden als durch episodische Veränderungen der  $\mu$ -Indizes und damit der Urangehalte der Gesteine. In Kapitel 5.2 stand die Migration von Blei im Diskussionsfokus. Zur Erklärung der Bleientwicklungstrends in Abbildung 5-7 ist jedoch offenbar die Migration von Uran der steuernde Prozess. Bleiisotopenentwicklungen mit scheinbarem Radiogenitätsüberschuss (blau) gehören zu Gesteinen, die zugleich deutlich niedrigere  $\mu$ -Werte besitzen als solche, deren Entwicklung im Diagramm der Abbildung 5-7 ein scheinbares Radiogenitätsdefizit andeuten (grün). Diese Unterschiede in den  $\mu$ -Werten verlaufen parallel zu entsprechenden Unterschieden in den Urangelhalten. Niedrige  $\mu$ -Werte lassen sich durch Uran-Verlust, höhere  $\mu$ -Werte durch Zugewinn an Uran deuten. Mit Hilfe des bekannten Alters des Soultz-Granits von 325 Ma (RUMMEL 1991; ALEXANDROV ET AL. 2001) kann der Uranverlust bzw. die Uranakkumulation berechnet werden. Die Gesteine haben einen Uranverlust von 20 - 36 % erfahren bzw. 7 % - 21 % Uran aufgenommen. Dies bedeutet für die Gesteinsproben mit der höchsten Uranabgabe bzw. –aufnahme, dass ca. 9 g Uran pro Kubikmeter Gestein abgeführt bzw. 6 g Uran pro Kubikmeter Gestein aufgenommen wurden. Diese Zahlen belegen, dass auch in Granitbereichen, die keine sichtbaren Alterationsmerkmale aufweisen und nicht durch das Auftreten von Gangmineralisationen oder durch ein kataklasti-

sches Gefüge geprägt sind, das Element Uran sehr wirksamen Prozessen der Mobilisierung und Umverteilung unterworfen sein kann.

Die Änderungen der Urankonzentrationen sind vermutlich durch junge, z.B. tertiäre Prozesse ausgelöst worden, da eine Uranmigration im Perm oder Jura dazu geführt hätte, dass die Proben mit niedrigeren  $\mu$ -Werten heute ein deutlich kleineres  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis aufweisen müssten als die Gesteine mit höheren  $\mu$ -Werten. Die heutigen Isotopenverhältnisse in den untersuchten Proben sind jedoch wie schon festgestellt generell ähnlich zueinander. Das lässt nur Uranumverteilung in sehr späten Phasen zu. Denkbar und verträglich mit den Daten ist dabei, dass Prozesse der Uranmigration auch noch in der Gegenwart und unter den währenden Bedingungen der Bohrlokation durch Hydrothermalaktivitäten in der Tiefe ablaufen.

#### 5.2.3.4.2. alterierte Gesteine

Im Fall der Gesteine, die sich aus einer Mischung aus Primär-Mineralen und sekundären Alterationsprodukten zusammensetzen, sowie der „vein“-alterierten Granitpartien im Einflussbereich von Gangmineralisationen ist wegen der sehr hohen Mobilitätsbereitschaft von Uran und Blei kein einfacher Zusammenhang zwischen der U-Pb-Isotopenverteilung und den Alterationstrends herzustellen. Insbesondere gestaltet sich die zeitliche Einordnung der Überprägungsphase der Gesteine mit Hilfe der U-Pb-Daten schwierig. Es wird im Folgenden zunächst ein Modell der Uran- und Bleimigration in diesen Gesteinsproben entworfen. Anschließend wird der Versuch unternommen, die U-Pb-Isotopenverteilung in solchen Gesteinsbereichen zur zeitlichen Einordnung der wirksam gewordenen Alterationsprozesse einzusetzen.

Die alterierten Gesteine sind offensichtlich nicht nur von kleinräumig wirksamen Pb-Umverteilungen zwischen den einzelnen benachbarten Phasen einer Probe betroffen. Die niedrigen Pb-Konzentrationen der

alterierten Proben belegen vielmehr eindeutig, dass die Alteration von Pb-Verlusten begleitet wurde. Da sogar bei nicht alterierten Gesteinen Uranumverteilungen zu beobachten sind, gilt dies sicher für die alterierten Proben umso mehr. Allerdings ist kein Zusammenhang zwischen den Urangehalten und dem Alterationsgrad der Gesteine erkennbar. Anders als für Blei kann auch nicht generell von einem Uranverlust ausgegangen werden. Im Zuge der Uran-Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozesse ist im Fall einzelner alterierter Gesteine auch ein Brutto-Urangewinn möglich.

Im Entwicklungsdiagramm (s. Abb. 5-7) zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Entwicklungstrends der pervasiv alterierten Gesteine und der alterierten Gesteinspartien entlang von Klufsystemen. Pervasiv alterierte Gesteine weisen ähnliche  $\mu$ -Werte auf wie die nicht alterierten Granitproben, besitzen zugleich jedoch insgesamt niedrigere  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse. Dagegen finden sich sowohl in Proben aus Gangmineralisationen als auch in Granitproben in der Nachbarschaft von Gangmineralisationen hohe  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse und hohe bis sehr hohe  $\mu$ -Werte. Aus der U-Pb-Bilanz ergeben sich im Fall der letzten Probengruppe die geringsten Alterszahlen.

Mit einsetzender Alteration verliert der Granit zuerst seine leicht mobilisierbaren Bleikomponenten, die zugleich höhere Anteile an akkumuliertem Radiogenblei enthalten (siehe Kapitel 5.1.3). Durch die Bleimobilisierung mit bevorzugtem Radiogenbleiverlust nehmen entsprechend die Bleiisotopenverhältnisse der Bereiche ab, die von dem Bleiverlust betroffen wurden. Solche Radiogenblei-Trends wurden von Erel et al. (2004) berichtet. Sie beobachteten, dass der von ihnen untersuchte Granit sowie seine Plagioklase bei einsetzenden Verwitterungs-/Lösungsprozessen bevorzugt radiogene Blei-Komponenten verlieren. Kalifeldspat hingegen scheint kaum von Bleimobilisationsprozessen betroffen zu sein. Hierdurch wird eine Abnahme der Bleiisotopenverhältnisse des Residualge-

steins verursacht. Dagegen werden die Bleigehalte der betroffenen Gesteine und Minerale nur in geringerem Maße betroffen und verringert. In einer solchen Situation befinden sich die pervasiv alterierten Proben.

Die deutlich davon abweichenden Trends in den „vein“-alterierten Gesteinen und Kluffüllungen mit hohem Radiogenbleianteil werden dagegen von den Hydrothermal-Fluiden und ihrer Bleifracht bestimmt. Die neu gebildeten Minerale der Kluffüllungen beziehen ihr Blei aus diesen Lösungen. Und die Fluide nehmen während ihrer Zirkulation durch die noch unalterierten Gesteine im Randbereich zu Klüften bevorzugt radiogenes Blei auf. Dieses an radiogenen Komponenten angereicherte Blei wird dann bei der Bildung der Sekundärminerale in diese integriert.

Hinzu kommen als weitere Radiogenbleiquellen die Kluffüllungen selbst. Sie besitzen hohe  $\mu$ -Werte und akkumulieren daher mit der Zeit mehr Radiogenblei als ihre granitische Umgebung. Hierbei ist allerdings fraglich, wann sich die Kluffüllungen gebildet haben und ob ihre U-Pb-Isotopenverteilungen sich im geschlossenen System entwickelt haben. Wegen der verbreiteten tertiären Uranmobilisierung sogar in den nicht alterierten Granitpartien ist dies vermutlich nicht der Fall. Andererseits konnte Schleicher et al. (2006) anhand von K-Ar-Datierungen an Illiten in Kluffbereichen zeigen, dass die Illite mesozoische oder jüngere Bildungsalter besitzen und dass durch die Bildung von Tonmineralen die Permeabilität von Kluffüllungen soweit verringert wird, dass der Stoffaustausch mit der Umgebung erheblich reduziert wurde. Unter Berücksichtigung dieser Befunde und wegen der Versiegelungseffekte durch Tonmineralbildung erscheint es möglich, dass die vein-alterierten Gesteine eine gegenüber den umgebenden Gesteinen gesonderte Entwicklung erfahren haben. In diesem Fall könnten die berechneten Alterszahlen für die „vein“-alterierten Gesteinsproben eine geologisch relevante Altersschätzung für die Bildung der Gangmineralisationen darstellen. In Ermange-

lung von Informationen über die Initial-Bleiisotopenverhältnisse der Bleiisotopen-Entwicklung in den Gangfüllungen wurde zur Berechnung das karbonische Initial-Isotopenverhältnis (K-Feldspat-Blei) verwendet. Deshalb kommt den Alterszahlen die Bedeutung eines Maximalalters zu. Diese Maximalalter liegen zwischen 181 und 21 Ma. Damit wären die Kluffüllungen der „vein-alterierten“ Gesteine mesozoische bis tertiäre Bildungen.

Für die stark pervasiv alterierten Granit-Bereiche ist eine Interpretation der Alterszahlen sehr unsicher, da für diese Bereiche nicht in gleicher Weise hohe Porenraum-Versiegelung durch Tonmineralbildung angenommen werden kann. Sie sind eine komplexe Assoziation aus Primär- und Sekundär-Mineralen. Diese Gesteine haben somit sowohl Bleiverlustprozesse als auch Uran-Mobilisierung und -Umverteilung erfahren. Somit ist eine quantitative Abschätzung der Überprägungsalter dieser Gesteine mit Hilfe ihrer U-Pb-Isotopenverteilungen nicht möglich.

#### 5.2.3.5. Chlorit

Die Chloritproben liefern in ihren U-Pb-Isotopenverteilungen ähnlich wie im Fall ihres Rb-Sr-Systems ein uneinheitliches Bild. Da es sich bei Chlorit anders als bei den restlichen untersuchten Mineralen um ein Sekundär-, also neu gebildetes, Mineral handelt, muss eine Vielzahl von initialen Bleiisotopenverhältnissen zur Altersbilanzierung in Erwägung gezogen werden. Einfluss konnten dabei sowohl die Bleikomponenten der Biotite nehmen, aus denen die Chlorite hervorgegangen sind, andererseits aber auch die Bleikomponenten der bei der Mineralneubildung beteiligten Fluide. Zudem darf auch ein kleiner, aber sehr radiogener, Bleianteil aus den Mikro-einschlüssen im Biotit nicht außer Acht gelassen werden. Aufgrund der komplexen Ausgangslage werden die Chlorite einzeln bzw. in Gruppen betrachtet.

Die Chloritproben „2382“ und „2539“ stammen aus Bereichen, die von einer

erheblichen pervasiven Alteration erfasst wurden, und in deren Fall die starke Chloritisierung der Biotite eins der wichtigsten Alterationsmerkmale der dortigen Gesteine ist. Beide Proben zeigen hohe Uran- und Bleigehalte. Dabei ist sowohl der Uran- als auch der Bleigehalt der Probe „2382“ ca. doppelt so hoch wie im Fall der Probe „2539“. Dennoch besitzen beide Chloritproben nahezu das gleiche U/Pb-Verhältnis. Es ist weder eine Beziehung zu den postulierten Bleiquellen zu erkennen, mit denen die Plagioklase Blei ausgetauscht haben, noch eine Beziehung zu den Bleiisotopenverhältnissen der Eisenhydroxide, (vgl. Lösungsexperiment in Tab. 5-2: Lösungsschritt mit Königswasser). Die beiden Proben besitzen Bleiisotopenverhältnisse, die denen der unalterierten Gesteinsproben in ihrer gegenwärtigen Bleiisotopenzusammensetzung ähneln. Dies lässt sich als Hinweis darauf deuten, dass die Chlorite in der jüngsten Vergangenheit ihr Blei mit der Umgebung ausgetauscht haben. Eine Berechnung der Chlorit-Alter ist dabei nicht möglich.

Die Chlorit- und die Biotit-Anreicherungen, aus der Probe „2882“, zeigen keine einfache systematische Beziehung zum Ausgangsgestein. Obwohl das Gestein „2882“ die höchsten Urangehalte aufweist, sind die entsprechenden Urankonzentrationen in der Chlorit- und der Biotit-Fraktion sehr niedrig. Ein Vergleich der Bleiisotopenverhältnisse ergibt: die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse sind größer als im Umgebungsgestein, die  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse dagegen geringer. Aufgrund der hohen Radiogenität der  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse bei zugleich sehr niedrigen  $\mu$ -Werten deutet sich an, dass die Überprägung des Bleisystems der Chlorite kein alter Prozess ist, sondern es sich eher um eine späte, eventuell tertiäre Überprägungsphase handelt.

#### 5.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die Diskussion des U-Pb-Systems hat gezeigt, dass fast alle untersuchten Mineralphasen episodisch Blei und Uran mit ihrer Umgebung ausgetauscht haben. Die Kalifeldspäte bilden als wichtigste Bleiträger im Granit eine Ausnahme. Sie bewahren die Initial- Bleiisotopenverhältnisse des Gesteins und weisen im Fall der unalterierten Gesteinspartien ein geschlossenes Verhalten ihres U-Pb-Systems auf. Die Anorthitreichen Plagioklase im Granit wirken hingegen wie ein Puffersystem für Bleiaustauschprozesse. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Mineral mindestens im Tertiär Blei mit einem Bleireservoir ausgetauscht hat, das die leicht mobilisierbaren Bleikomponenten umfasst. Diese Bleikomponenten, die sich z.B. durch hohe  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse auszeichnen, scheinen auch Blei für die Bildung von Hydroxypyromorphit-Krusten auf der Oberfläche einzelner Apatit-Mineralkörner zur Verfügung gestellt zu haben. Dieses Bleireservoir mit erhöhtem Thorogenbleianteil steht einem anderen Bleireservoir gegenüber, welches erhöhte Anteile an uranogenem Blei aufweist. Es wird charakterisiert durch die Bleiisotopenzusammensetzung der Eisenmineralreichen Lösung im Lösungsexperiment (siehe Kap. 5.1.3. und Tab. 5-3). Dieses Bleireservoir besitzt zugleich geringere  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse und ist verknüpft mit den alterierten Partien des Granits. Für die Schichtgittersilikate Chlorit und Biotit konnte ein Bleiaustausch mit der Umgebung nachgewiesen werden. Dabei ließ sich die zeitliche Stellung der Überprägungsphase nur qualitativ abschätzen. Für Biotit konnte nachgewiesen werden, dass in seiner Gitter-Struktur nur sehr geringe Mengen an Uran, zugleich aber signifikante Mengen an Blei zu finden sind. Bei der Umwandlung zu Chlorit werden offenbar in diesem sekundären Endprodukt erhebliche Mengen an Uran akkumuliert. Dieser Tatbestand lässt die Ergebnisse von KRAWCZYK-BÄRSCH ET AL. (2004) fraglich erscheinen.

Sie hatten nachgewiesenes Uran in Chloritpräparaten lediglich anhaftenden Eisenhydroxiden zugeordnet und auf eine Überprüfung der Urangelhalte in den Chloritmineralen selbst verzichtet. Die Bleiisotopenverhältnisse der Chlorite können nicht in einfacher und direkter Weise mit den diskutierten Bleiaustauschprozessen in Einklang gebracht werden. Für diese sekundär gebildeten Minerale müssen komplexe Prozesse des Bleikomponentenaustauschs und der Blei-Akkumulation in den Sekundärmineralgittern angenommen werden.

In den Bleiisotopenverhältnissen sowohl der Gesteinspräparate als auch der einzelnen Mineralphasen zeigt sich eine sehr frühe Überprägungsphase mit pervasiver Alteration in Teilen des Granits von Soultz-sous-Forêts noch während seiner Konsolidierung und Abkühlung. Diese Alteration führte in den betroffenen Gesteinspartien zu einer nachhaltigen Erhöhung der  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse. Eine weitere Begleiterscheinung ist die Entstehung von Schwächezonen, die während späterer tektonischer Beanspruchungen des Gesteins reaktiviert wurden. Spätere Bleiumverteilungsprozesse, von denen auch die nicht alteriert erscheinenden Granitpartien erfasst wurden, spiegeln sich insbesondere in den  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen wider. Innerhalb der nicht alterierten Gesteine scheinen dabei sowohl ein Bleireservoir mit hohen  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen als auch weitere Bleiquellen mit geringer Thorogenblei-Akkumulation mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung getreten zu sein. Dabei ist in den nicht alterierten Gesteinen keine wesentliche Veränderung ihrer Gesamtlei-Mengenbilanz erkennbar. Nach außen hin wirken solche Gesteinspartien als geschlossene Bereiche, die nicht mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung treten. Dennoch sind die Altersinformationen solcher Gesteine aufgrund der hohen Migrationsbereitschaft von Uran gestört. Es wurde abgeschätzt, dass die petrographisch schwach alteriert wirkenden Gesteine bis zu 9 g Uran/ m<sup>3</sup> Gestein abgegeben bzw. bis zu 6 g Uran/ m<sup>3</sup> Gestein aufgenommen

haben. Auch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es sich bei der Uran-Umverteilung um währende Prozesse handelt. Die alterierten Gesteine hingegen haben neben einer Veränderung der Uranbilanz zusätzlich auch einen Bleiverlust erlitten. Es wird bevorzugt Blei der leicht mobilisierbaren Komponenten fortgeführt. Dies wirkt sich in der Bilanz der Bleiquellen mit hohen  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen durch Erniedrigung dieser Isotopenverhältnisse aus. Das mobilisierte Blei steht dann den Gangmineralisationen während ihrer Bildung zur Verfügung. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen keine einfache Systematik der Uranmigration zwischen den alterierten Gesteinen und ihrer Umgebung. Sowohl Uranverluste als auch Urananreicherungen wurden in den alterierten Bereichen beobachtet.

### **5.3. Interpretation – Uran-Blei-Entwicklungsmodell für den Granit von Soultz-sous-Forêts**

#### **5.3.1. Die Überprägung des Uran-Blei-Systems während der Abkühlungsphase des Plutons (postmagmatische Alteration im Karbon)**

Die als „pervasiv Alteration“ beschriebene Überprägungsphase des Soultz-Granits (z.B. GENTER ET AL. 1989; TRAINEAU ET AL. 1991) wurde einem propylitischen Prozess zugeschrieben und bewirkte die Bildung von Sekundärmineralen wie Chlorit, Tonmineralen und Eisenoxiden. Diese Überprägungsphase dokumentiert sich auch in den Bleiisotopen-Verteilungen der Gesteinsproben. Die frühe Alteration führte durch hydrothermale Fluide zu einem Bleiaustausch mit den Gesteinen des Intrusionsrahmens (Metasomatose) (Abb. 5-8). Dabei fand auch eine Veränderung der in den Kalifeldspäten gespeicherten Bleiisotopenverhältnisse statt, mit systematischer Erhöhung der  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse. Diese hydrothermale Überprägung der Gesteine ist in den untersuchten Gesteinsproben verschieden stark ausgeprägt. Ihre

Signatur ist im U-Pb-System der Granitgesteine bis heute erhalten geblieben.

Alle alterierten Gesteinsproben besitzen ausnahmslos höhere  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse als die nicht erkennbar alterierten Granitproben. Dieses isotopische Merkmal ist folglich auf die propylitische Alteration dieser Gesteinsareale zurückzuführen. Während dieser sehr frühen und unmittelbar nach der Platznahme des Plutons einsetzenden Gesteinsalteration wurden Wegsamkeiten für Fluide angelegt, die während nachfolgender Episoden verstärkter Hydrothermalfluid-Aktivitäten teilweise reaktiviert wurden. Es konnte kein Gesteinsbereich gefunden werden, in dem petrographische Merkmale der propylitischen Alterationsphase fehlen, der aber von späteren Bleiaustauschprozessen erfasst worden wäre.

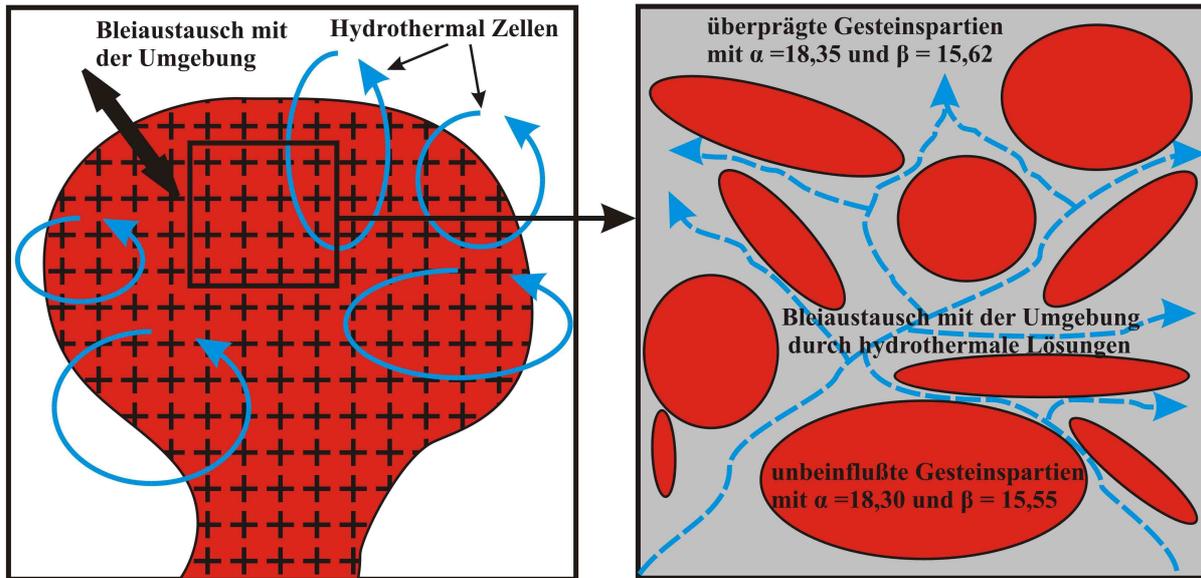
Die frühe Phase metasomatischer Prozesse hat Bleiumverteilungen im Granit bewirkt, die als großräumige Umverteilungsprozesse mit großen Transportdistanzen anzusehen sind. Demgegenüber waren alle nachfolgenden Prozesse der Blei-Mobilisierung und – Immobilisierung in den nicht alterierten Gesteinsbereichen kleinräumig angelegt und haben sich zwischen den einzelnen Mineralen eines eng gefassten Granitbereichs abgespielt.

#### **5.3.2. Die postkarbonische Veränderung des Uran-Blei-Systems**

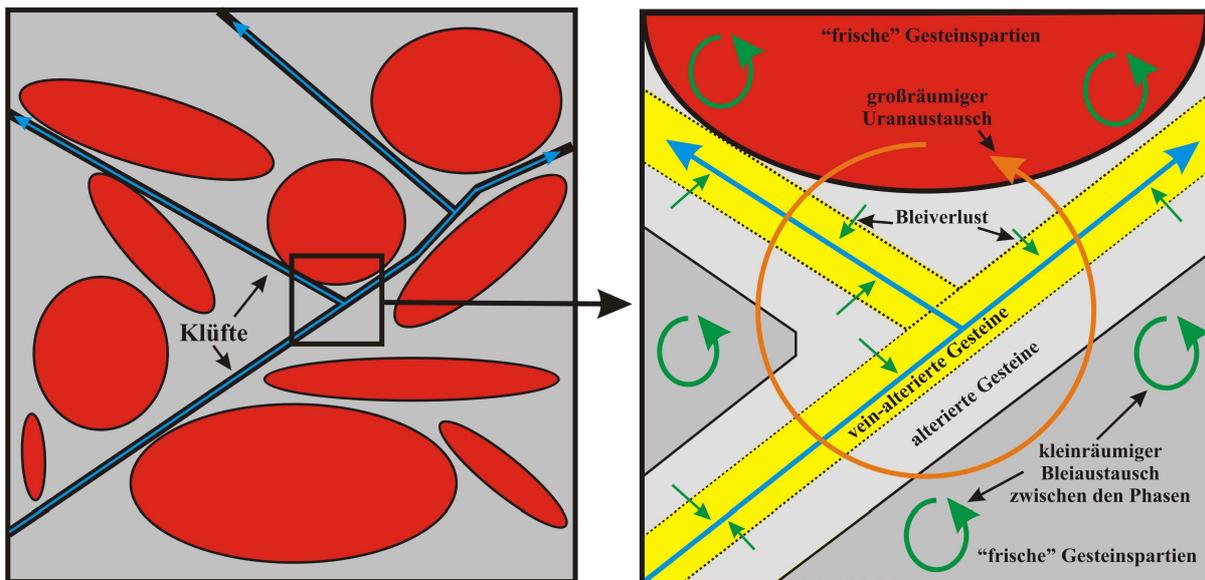
Die postintrusiven metasomatischen Prozesse haben das Blei in den Kalifeldspäten nicht verändert. Daraus folgt, dass das Blei in den Kalifeldspäten sehr fest gebunden ist. In den Kalifeldspäten manifestiert sich die karbonische Bleiisotopenzusammensetzung unmittelbar nach der Platznahme und Abkühlung des Granits. Sind keine propylitischen Einflüsse erkennbar, so bleibt das ursprüngliche K-Feldspat-Blei von Austauschprozessen verschont. Somit bleiben im K-Feldspatgitter trotz hydrothermalen Einflüsse auf die benachbarten Gesteinspartien die initialen Bleiisotopenverhältnisse erhalten. Die Plagioklase scheinen

### Modell der Überprägung des U-Pb-Systems:

a) karbonische Umverteilungsprozesse während der Abkühlung des Plutons:



b) postkarbonische Umverteilungsprozesse:



**Abb. 5-8:** Modell der postmagmatischen Blei- und Uranumverteilungsprozesse im Soultz-Granit. Abbildung a) zeigt die karbonische Überprägung des Soultz-Granits während der Abkühlung des Plutons (Metasomatose). Abbildung b) verdeutlicht die granitinternen U- und Pb-Austauschprozesse durch postkarbonische Hydrothermalaktivitäten

hingegen zumindest im Tertiär Blei mit den leicht mobilisierbaren Bleikomponenten im Gestein ausgetauscht zu haben. Dies würde eine Öffnung des Plagioklas-Gitters für Bleimigration bei Temperaturen unter 180°C bedeuten. Für Biotit konnte nachgewiesen werden, dass er signifikante Bleimengen in seiner Struktur enthält und vermutlich im Mesozoikum im Austausch mit den leicht mobilisierbaren Bleikomponenten stand. Das Mineral Apatit beherr-

bergt ein geschlossenes U-Pb-System. Daher ermöglicht es die Bestimmung von Abkühlungsaltern. Seine Bleiisotopenverhältnisse wurden jedoch teilweise durch die Bildung von Bleiphosphaten auf der Apatitoberfläche überlagert. Das Blei im Sekundärmineral Chlorit kann nicht mit einem Konzept kleinräumigen Bleiaustausches beschrieben werden. Chlorit fungiert bei Prozessen der Uranmigration als wichtige Fängerstruktur für Uran.

Uran wird durch verschiedene Minerale wie Zirkon, Apatit und Eisenhydroxide sehr effektiv immobilisiert. Dennoch ist der überwiegende Teil des Urans im Gestein unter dem Einfluss von Fluiden leicht mobilisierbar, unabhängig davon, ob es sich um unalterierte oder alterierte Gesteine handelt. Aufgrund des nur kleinräumigen Bleiaustausches in den unalterierten Gesteinen konnte aus der Bilanzierung des U-Pb-Systems abgeschätzt werden, dass die Gesteine einerseits bis zu 8,9 g Uran/m<sup>3</sup> Gestein verloren, andererseits aber auch bis zu 6,2 g Uran/m<sup>3</sup> Gestein aufgenommen haben. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Uranumverteilung im Soultz-Granit sich unter den währenden Bedingungen der Hydrothermalität in der Tiefe auch gegenwärtig vollzieht. Bezogen auf die unalterierten Gesteine bedeutet dies, dass Gesteine wie der untersuchte Granit schon bei Temperaturen von ca. 150°C keinen Immobilisierungsbereich für das Aktinid Uran darstellen, obwohl das Gestein nur entlang von Mikrorissen mit hydrothermalen Wässern in Kontakt tritt.

Für die stärker- und „vein“-alterierten Gesteine kann das Konzept der kleinräumigen Bleiumverteilung nicht angewendet werden. Diese Gesteine haben generell einen Bleiverlust erfahren. Das mobilisierte Blei wird vermutlich durch Hydrothermal-Fluide aus dem Gestein herausgeführt, die entlang von Klüften zirkulieren. Das fortgeführte Blei entspricht in den Anfangsphasen der Alteration den beschriebenen leicht mobilisierbaren Bleikomponenten. Erschöpft sich das verfügbare leicht mobilisierbare Blei, so treten in der Folge die Bleikomponenten der Eisenminerale mit uranoger Isotopensignatur in den Vordergrund. Die vorliegenden Ergebnisse sind mit einer zeitlichen Stellung der späteren Hydrothermal-Überprägungen verträglich, die spät-mesozoischen oder tertiären Episoden entsprechen. Die Auswertung des U-Pb-Systems der alterierten Gesteine lässt jedoch generell keine quantitative Altersbestimmung zu, sondern ermöglicht nur qualitative Zeitabschätzungen.

**6. GEMEINSAME BETRACHTUNG  
DES U-PB- UND DES RB-SR-  
SYSTEMS IM GRANIT VON  
SOULTZ-SOUS-FORÊTS UND  
SEINER PHASEN**

**6.1 Vergleichende Diskussion des U-Pb- und Rb-Sr-Systems**

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurden die Rb-Sr- und U-Pb-Daten sowohl der einzelnen Minerale als auch der Gesteine getrennt voneinander diskutiert und interpretiert. In diesem Kapitel sollen die Rb-Sr- und U-Pb-Daten der Gesteine miteinander verglichen bzw. verknüpft werden. Des Weiteren werden noch einmal die wichtigsten Ergebnisse präsentiert, welche aus den Rb-Sr- und U-Pb-Daten der Minerale erarbeitet wurden. Dieses Kapitel dient somit dazu, die Gemeinsamkeiten oder Gegensätze der zwei Systeme herauszuarbeiten, sowie die Stärken und Potenziale der verschiedenen Isotopensysteme zu erkennen.

**6.1.1. Das U-Pb- und Rb-Sr-System der Minerale**

Das Mineral Kalifeldspat des Granits von Soultz-sous-Forêts ist eines der mengenmäßig wichtigsten Rb-, Sr- und Pb-Träger im Gestein. Es stellt für das Rb-Budget des Gesteins das größte Reservoir dar. Obwohl für die Kalifeldspäte mit Hilfe chronologischer Ansätze ein leichter Rubidiumverlust nachgewiesen wurde, ist der Kalifeldspat ein relativ stabiles System für das Alkali-element, welches erst bei einem Zerfall der Gitterstruktur in größeren Mengen freigesetzt wird. Aufgrund der Bleiinitial-Isotopenverhältnisse, die im Kalifeldspat gefunden wurden, kann auch geschlossen werden, dass das Mineral ebenfalls kein Blei mit seiner Umgebung bzw. mit Hydrothermallösungen während der komplexen Alterationsgeschichte des Plutons seit dem Karbon ausgetauscht hat.

Die Untersuchungen zeigen, dass Kalifeldspat durch sein Rb-Sr- und U-Pb-System als ein Schlüssel-Mineral für die Erforschung von Magmendifferentiations- und metasomatische Alterationsprozesse in Granit fungiert. Anhand der initialen Bleiisotopenverhältnisse konnte eine Überprägung in Bereichen des Granit-Plutons durch über weite Bereiche zirkulierende Hydrothermallösungen nachgewiesen werden. Hingegen legen die Rb-Sr-Verteilungsmuster in den Kalifeldspäten offen, dass es sich bei dem untersuchten Bereich des Granit-Plutons um einen Randbereich des Intrusivkörpers handelt. Somit ergänzen sich die Informationen des Rb-Sr- und U-Pb-Systems im Kalifeldspat, und die Systeme können vor allem zur Untersuchung von frühen Austausch- bzw. Differentiations-Prozessen während der Intrusion bzw. Abkühlung des Gesteinskörpers dienen.

Obwohl das Mineral Plagioklas im Soultz-Granit den größten Beitrag an Strontium zum Gestein leistet, verhält sich sein Rb-Sr-System im nicht alterierten Gestein unauffällig. Dies bedeutet, dass der unalterierte Plagioklas wegen des geschlossenen Verhaltens seines Rb-Sr-Systems keine Erkenntnisse für die postmagmatische Alterationsgeschichte des Plutons offenbart. Bei einer Serizitisierung werden Plagioklase jedoch zu wichtigen Mineralen für den Austausch von Alkali- und Erdalkalielelementen im Gestein (s. nachfolgende Erläuterungen in Kap. 6.1.2).

Für den Bleihaushalt in den frischen Gesteinspartien ist Plagioklas von fundamentaler Bedeutung. Das Mineral fungiert als Fängerstruktur für in Mikrorissen gespeichertes bzw. durch hydrothermale Lösungen transportiertes Blei mit radiogenen Bleiisotopenverhältnissen. Dem Plagioklas kommt somit bei Bleiaustauschprozessen in den unalterierten Gesteinspartien die Rolle eines Schlüsselminerals zu und er stellt sich als Indikatormineral für subsolidus-Bleiaustauschprozesse in der Granitmatrix heraus. Bleiaustausch mit der Umgebung, der vermutlich multiepisodisch auftrat, fand ohne petrographisch beobachtbare Verände-

rungen in der Mineralstruktur bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 180°C statt und lässt sich daher nur über Bleiisotopenanalysen an Plagioklasen nachweisen. Das Bleiisotopensystem von unalteredem Plagioklas ist daher für die Erforschung von Bleimigrations-Prozessen in granitoiden Gesteinen von größter Bedeutung.

Da es sich bei dem Mineral Apatit um ein akzessorisches Mineral im Soultz-Granit handelt, sind seine Beiträge zum Rb-Sr- und U-Pb-System des Gesteins gering. Allerdings ist Apatit ein wichtiges Mineral für die Bestimmung der Strontium-Initial-Isotopenverhältnisse zur Zeit der Abkühlung des Plutons. Dieses Anfangsverhältnis blieb in den Apatiten bis heute bewahrt. Sein U-Pb-System bietet die Möglichkeit der Datierung der Abkühlung des Plutons. Voraussetzung dafür ist, dass das U-Pb-System des Apatits nicht durch das Blei anhaftender Pyromorphit-Krusten überlagert wird. Dem U-Pb- und Rb-Sr-System von Apatit kommt in dieser Untersuchung die Bedeutung eines Referenz-Mineral für isotopen-geochemische Austauschprozesse zu. Darüber hinaus ergeben sich aus den Apatitanalysen relevante Informationen über das Schließungsverhalten dieser Phosphatminerale bei den beobachteten Alterationsprozessen und über geochronologische Aspekte.

Das Rb-Sr-System von Biotit der nicht alterierten Gesteinspartien eignet sich hervorragend zur Abschätzung von Abkühlungsaltern. Die Biotit-Proben beherbergen in den meisten Fällen ein geschlossenes Rb-Sr-System. Biotit stellt neben Kalifeldspat einen der wichtigsten Rb-Träger dar. Er kann durch Alteration sowohl eine leichte Rb-Aufnahme als auch einen Rb-Verlust abhängig von der Art der Alteration (Muskovitisierung oder Chloritisierung) erfahren. Aufgrund der erhöhten Anfälligkeit seiner Struktur gegenüber Alterationsprozessen ist er maßgeblich an den Rb-Umverteilungsprozessen schon in der ersten Phase einer einsetzenden Alteration beteiligt. Aufgrund seiner sehr hohen

Strontium-Isotopen-Verhältnisse hat er trotz seines geringen Strontiumgehalts maßgeblichen Einfluss auf die Sr-Isotopen-Verhältnisse der mit ihm in Wechselwirkung tretenden Fluide.

Für Biotit konnte gezeigt werden, dass dieses Mineral nur sehr geringe Spuren-mengen an Uran, zugleich aber signifikante Mengen an Blei in seiner Gitterstruktur enthält. Für das Blei der Biotite konnte ein Austausch mit der Umgebung durch hydrothermale Fluide nachgewiesen werden. Das Bleiisotopensystem im Biotit scheint sich anders zu verhalten als das der Feldspäte. Beide Minerale enthalten nur geringe Mengen an Uran und entwickeln daher postintrusiv nur vernachlässigbare Radio-genbleikomponenten. Während aber Feldspäte sehr gute Speicher einer einmal aufgenommenen Bleikomponente sind, zeigen Biotite eine hohe Bereitschaft, unter dem Einfluss von Hydrothermalereignissen fremde Bleikomponenten aufzunehmen, Blei in ihrem Gitter mit der Umgebung zu äquilibrieren oder auch als Bleiquelle zu wirken.

Neben den Granit-Primärmineralen wurde auch das Sekundärmineral Chlorit in den Eigenschaften seines Rb-Sr- und U-Pb-Systems untersucht. Aus den vorliegenden Daten ergibt sich ein großes Potenzial des Rb-Sr-Systems von Chlorit zur Datierung von Bildungsaltern der Sekundärminerale und damit von Episoden mit Hydrothermalaktivitäten. Es konnte auch nachgewiesen werden, dass die Gitterstruktur von Chlorit signifikante Mengen an Uran und Blei aufzunehmen vermag. Der Akkumulation von Uran und Blei bei der Umwandlung von Biotit in Chlorit kann bei Fragen der Immobilisierung von Actiniden und Schwermetallen in Hartgesteins-Umgebungen eine wichtige Rolle zukommen.

### 6.1.2. Das U-Pb- und Rb-Sr-System der Gesteine

#### **6.1.2.1. Zusammenhänge in den Elementkonzentrationen der beiden Systeme**

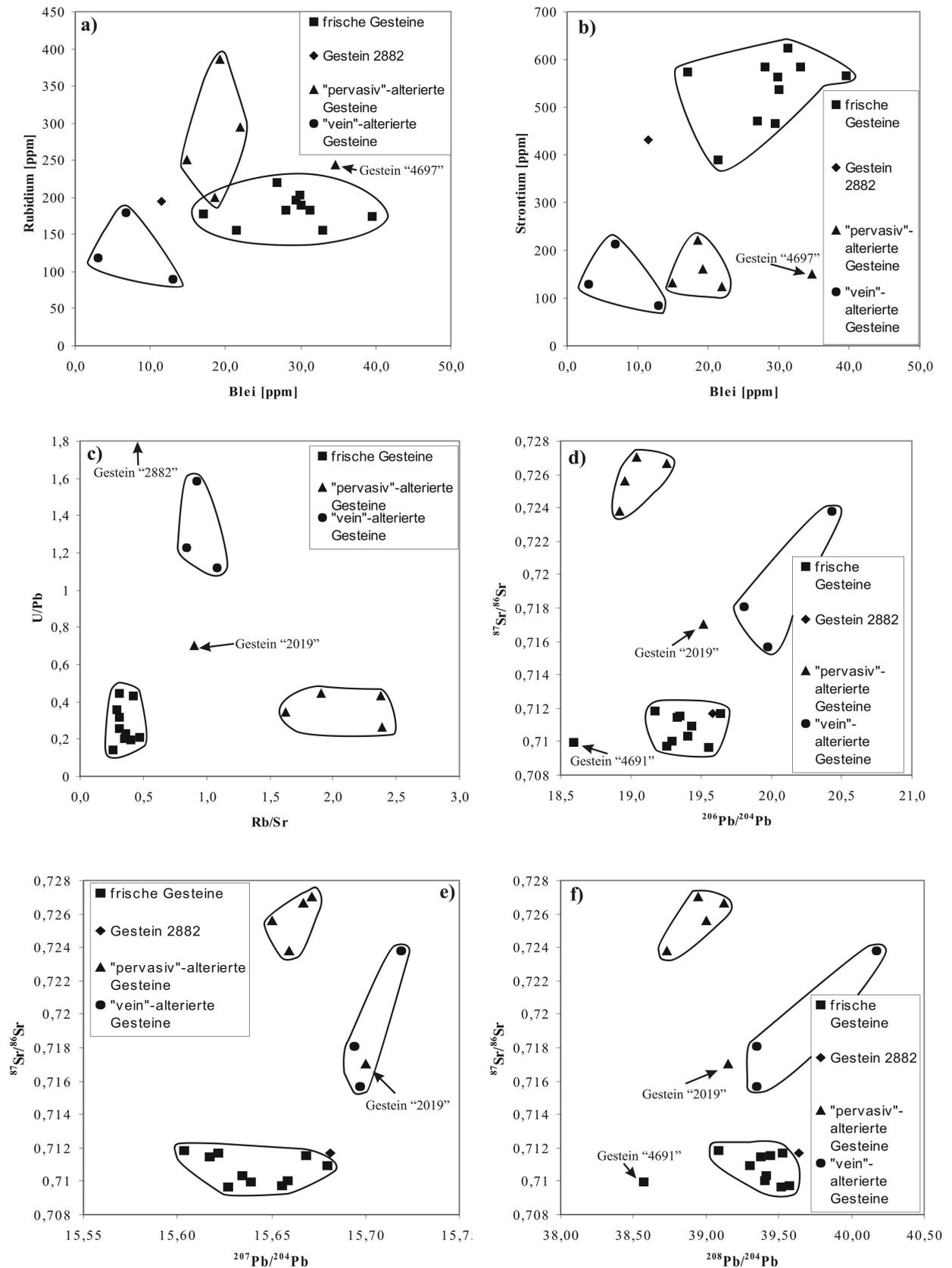
Werden die Rubidium- über die Bleikonzentrationen der Gesteinsproben in einem Diagramm eingetragen (s. Abb. 6-1 a), ist die Lage der Datenpunkte von Art und Intensität abhängig, in welcher die Fluide mit den Gesteinen in Wechselwirkung traten.

Die nicht alterierten Gesteine weisen gegenüber den pervasiv alterierten Proben nur leicht erhöhte Bleikonzentrationen auf. Die Variation der Bleikonzentrationen in den frischen Gesteinen ist erheblich (Faktor 2). Die pervasiv alterierten Proben fallen durch deutlich höhere Rb-Gehalte auf. Die Erhöhung der Rubidiumgehalte ist vermutlich auf die Serizitisierung der Plagioklase zurückzuführen, die einher geht mit einer Abgabe von Elementen der Erdalkaligruppe und einer Aufnahme von Alkalielementen. Abbildung 6-1 b), in welchem die Strontium- gegen die Bleikonzentrationen eingetragen wurden, bestätigt ebenfalls diese Beobachtung. Die pervasiv alterierten Gesteine zeigen im Vergleich zu den unalterierten Gesteinsproben geringere Sr-Gehalte. Ebenso wurde zuvor eine Rubidiumaufnahme und Strontiumabgabe der Biotite in den Anfangsstadien der Biotit-Alteration bei einer einsetzenden Muskovitisierung nachgewiesen. Die „vein“-alterierten Gesteine zeigen nur einen leichten Rb-Verlust und zeichnen sich vor allem durch einen erheblichen Pb-Verlust aus. Die starke Abnahme der Bleikonzentrationen der Gesteine hängt vermutlich mit der Alteration der Feldspäte, insbesondere der Kalifeldspäte, zusammen. Hierdurch werden in den betroffenen Gesteinen die wichtigsten Bleiträger geöffnet. Die sekundär gebildeten Minerale können das dadurch freigesetzte Blei nicht vollständig aufnehmen und immobilisieren, so dass ein Bleiverlust des Gesteins an migrierende Fluide auftritt.

Im Diagramm U/Pb gegen Rb/Sr (Abb. 6-1 c) weisen die nicht alterierten Gesteinsproben sowohl die niedrigsten U/Pb- als auch die geringsten Rb/Sr-Verhältnisse auf. Die „vein“-alterierten Gesteine zeigen nur eine leichte Erhöhung der Rb/Sr-Verhältnisse, wohingegen die U/Pb-Verhältnisse stark zunehmen. Die Ursache liegt in einem Zerfall der Feldspat- und Biotitgitterstrukturen, der von erheblichem Rubidium- und Strontium-Verlust begleitet wird. Dabei scheint im Vergleich zu Rubidium eine vermehrte Abgabe an Strontium aufzutreten. Die deutliche Erhöhung der U/Pb-Verhältnisse der „vein“-alterierten Gesteine ist auf ihren signifikanten Bleiverlust zurückzuführen. Die pervasiv alterierten Gesteine hingegen besitzen ähnliche U/Pb-Verhältnisse wie die unalterierten Gesteine, da die wichtigsten Bleiträger im Gestein durch die pervasive Alteration kaum beeinflusst werden. Die Serizitisierung der Feldspäte hat sich bei der pervasiven Alteration zwar nicht erkennbar auf die Bleikonzentrationen ausgewirkt, war jedoch von einem Strontiumverlust und von einer Rubidiumaufnahme begleitet. Dies wird deutlich durch eine merkliche Erhöhung der Rb/Sr-Verhältnisse im Fall pervasiv alterierter Granitpartien.

#### **6.1.2.2. Beziehungen zwischen den Isotopenverteilungen des Rb-Sr- und U-Pb-Systems**

In einem Diagramm (Abb. 6-1 d), in dem die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - gegen die  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Gesteinsproben aufgetragen werden, verteilen sich die Gesteinsproben ebenfalls in drei Gruppen. Die unalterierten Gesteinsproben besitzen die geringsten  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse. Pervasive Alteration führt in den Gesteinen zu einer Erhöhung der Sr-Isotopen-Verhältnisse, wohingegen das  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis leicht abnimmt. Die Erhöhung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse ist auf eine Wechselwirkung der Gesteine mit Hydrothermal-Lösungen, die hohe  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse besitzen sowie auf hohe Rb/Sr-Verhältnisse der betref-



**Abb. 6-1:** Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der Gesteinsproben. In Abbildung a)-c) sind ausgewählte Konzentrationen bzw. -verhältnisse der Gesteinsproben gegeneinander aufgetragen. In Abbildung d)-f) sind die Bleiisotopenverhältnisse gegen die Strontiumisotopenverhältnisse der Proben aufgetragen. Es ist eine Gruppierung („Felder“) der Proben zu erkennen, die ihrem jeweiligen Alterationstyp entspricht. Der 2- $\sigma$ -Fehler der Konzentrationsbestimmungen beträgt maximal 3 %. Der 2- $\sigma$ -Fehler der Isotopenverhältnisse ist kleiner als die Symbolpunkte der jeweiligen Probe(s. Text für nähere Erläuterungen)

fenden Gesteine zurückzuführen. Der leichte Rückgang in den  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen ist eine Folge des teilweisen Verlustes des adsorptiv an Mineraloberflächen gebundenen Bleis mit hohem Radiogenbleianteil. Die „vein“-alterierten Proben zeigen hingegen im Vergleich zu den unalterierten Referenzproben sowohl erhöhte  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - als auch  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse – wohl unter dem Einfluss von hydrothermalen Fluiden. Aufgrund der niedrigeren Rb/Sr-Verhältnisse ist die Erhöhung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse im Vergleich zu den „pervasiv“-alterierten Proben nicht so deutlich ausgeprägt. Die Zunahme in den  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen kann auch mit z.T. recht hohen U/Pb-Verhältnissen zusammenhängen, und in diesem Fall die in-situ-Akkumulation von radiogenem Blei im geschlossenen U-Pb-System der im Radiogenblei gut entwickelten Gesteine widerspiegeln.

Die Verteilungsmuster der Gesamtgesteinsdaten im  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - gegen  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm (Abb. 6-1 e) ähneln sehr denen im  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm (Abb. 6-1 d). Die  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse der unalterierten Gesteinsproben variieren dabei in einem weiten Bereich und nehmen zum Teil die geringsten Werte aller Proben an. Dies verdeutlicht noch einmal den Effekt der postintrusiven Alterationsphase (pervasive Alteration), die mit metasomatischen Prozessen im auskühlenden Pluton in Verbindung stand, und die zu einer Erhöhung der  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse in manchen Gesteinspartien führte.

Im Diagramm  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  gegen  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Abb. 6-1 f) zeigen die „pervasiv“-alterierten Gesteine insgesamt geringere  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse als die frischen Gesteine. Dies kann zurückgeführt werden auf den bereits beschriebenen Verlust des adsorptiv an Mineraloberflächen gebundenen Bleis, welches neben einem hohen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - auch ein hohes  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis aufweist. Zwei der drei „vein“-alterierten Gesteinsproben zeigen  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse, die denen der unalterierten Gesteinsproben entsprechen. Die weitere „vein“-alterierte Probe weist

die höchsten  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Werte aller untersuchten Gesteine auf. Dies könnte darauf hin deuten, dass solche „vein“-alterierten Gesteine besonders hohe U/Th-Verhältnisse besitzen.

### 6.1.2.3. Gesteinsproben mit besonderen chemisch/isotopischen Signaturen

Gestein „2019“:

Der Granitbereich, aus dem diese Probe stammt, befand sich im Perm nahe der Landoberfläche. Den petrographischen Merkmalen nach gehört das Gestein zu den pervasiv alterierten Gesteinen. Dazu passen auch seine Rb, Sr, U und Pb-Konzentrationen. Es fällt jedoch durch geringere Rb/Sr- und erhöhte U/Pb-Verhältnisse auf (Abb. 6-1 c). Solche Rb/Sr-Verhältnisse wie auch seine Bleisotopen-Zusammensetzung entsprechen eher einem „vein“-alterierten Gestein. An diesem Gestein fallen gelbliche und orange-farbige Einfärbungen der Feldspäte auf, welche mit Tonmineralführung zusammenhängen. Eventuell wurde dieser Landoberflächen-nahe Bereich des Soultz-Granits teilweise von Verwitterungsprozessen im Perm erfasst, die zur Ausbildung einer entsprechenden Tonmineralparagenese führten. Hinzu kommt, dass sich die Probe sehr nahe an einer Kluffzone befindet. Aus diesem Kluffbereich liegen Analysen zu dem Gesteinspräparat „2019\_vein“ vor (Tab. 4-1 bzw. 5-1, Abb. 2-6). Die chemischen und isotopischen Merkmale der Probe „2019“ können insgesamt gedeutet werden als Übergangstrends zwischen pervasiver Alteration und Alteration entlang von und orientiert zu Kluffflächen.

Gestein „2882“:

Die Probe des auffällig rot gefärbten Kernabschnittes „2882“ besitzt einen hohen Urangehalt von fast 70 ppm. In den chemischen und isotopischen Merkmalen seines Rb-Sr-Systems ähnelt dieses Gestein den nicht alterierten Gesteinen (Abb. 6-1) Die recht geringe Blei- und die hohe Uran-Konzentration sowie das daraus resultie-

rende U/Pb-Verhältnis entsprechen jedoch eher den „vein“-alterierten“ Granitbereichen. In diesem Gestein scheinen Alterationsprozesse nur selektiv auf das U-Pb-System eingewirkt zu haben, das Rb-Sr-System aber verschont zu haben. Die U-Pb-orientierten Alterationsspuren könnten damit zusammenhängen, dass es in dem Gestein nur in einem geringen Maße zu einer Tonmineralbildung kam. Vielmehr fällt das Gestein durch eine sehr intensive dunkelrote Färbung auf, die auf eine intensive Hämatitisierung zurückzuführen ist. Eventuell sorgt dieser hohe Anteil an Eisenmineralen für die hohe Uranführung.

Gestein „4691“:

Die nicht alterierte Gesteinspartie „4691“ fällt vor allem durch ihre für frische Gesteine untypisch geringen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse auf. Dies spricht für einen Verlust von leicht mobilisierbaren Bleikomponenten, da sich das granitinterne Bleireservoir an schwach gebundenen Bleikomponenten durch seine hohen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse auszeichnet.

Gestein „4697“

Trotz der Zugehörigkeit zu den „pervasiv“-alterierten Gesteinsproben besitzt die Probe sehr hohe Bleikonzentrationen. Dieser Kernabschnitt ist von einer intensiven Alteration geprägt, die sich in dem Auftreten von Tonmineralen und Karbonaten dokumentiert, welche die Plagioklase größtenteils ersetzt haben. Angesichts dieser intensiven Alteration des Gesteins deutet der hohe Bleigehalt darauf hin, dass in der Suite von Sekundärmineralen auch solche entstanden sind, deren Matrix erhebliche Mengen an Blei aus den Hydrothermalfluiden aufgenommen hat. Es könnte sich um Mikrovererzungen (z.B. Sulfide) handeln, die jedoch nicht petrographisch identifiziert worden sind.

#### **6.1.2.4. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse**

Die wichtigsten Veränderungen des Rb-Sr-Systems sind bei einer beginnenden Alteration des Granits („pervasive Alteration“) eine starke Abnahme der Strontiumkonzentrationen und eine Zunahme der Rubidiumkonzentrationen des Gesteins sowie seiner  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse. Im U-Pb-System sind die Merkmale einer beginnenden Alteration weniger stark ausgeprägt. Es ist eine leichte Abnahme der Bleikonzentrationen,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - sowie  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse erkennbar. Das Rb-Sr-System in den Mineralen des Granits reagiert auf Hydrothermallösungen, welche entlang von Mikrorissen im Gestein zirkulieren, bedeutend empfindlicher als das U-Pb-System. Die wichtigsten Transformationsprozesse sind bei der Veränderung der Rb-Sr-Signaturen die Serizitisierung der Plagioklase und die Chloritisierung der Biotite. Insbesondere die Serizitisierung der Anorthitreichen Feldspäte im Gestein hat dafür gesorgt, dass Strontium (mit Calcium) das Mineralgitter verlassen hat, und dass zusätzliches Rubidium (mit Kalium) aufgenommen und integriert wurde. Der Biotit verliert durch die Chloritisierung erhebliche Mengen an Kalium und Rubidium, die wiederum bei der Serizitisierung der Plagioklase in den Serizitneubildungen immobilisiert wurden. In der Gesamtbilanz wird Rubidium überwiegend innerhalb des Gesteins umgelagert. Dagegen kann Strontium durch Transport mit Hydrothermalfluiden das unmittelbare Gestein, möglicherweise über größere Distanzen auch den Granit-Pluton insgesamt verlassen. Durch die Alteration der Feldspäte und Biotite entstehen Rb-arme und Sr-reiche Hydrothermallösungen, wie sie auch von Aquilina et al. (1993) im Granit von Soultz-sous-Forêts vorgefunden wurden. Die Quelle des mobilen Strontiums, das aus dem Gestein herausgelöst wurde, entstammte überwiegend den Plagioklas-Gittern. Durch die Plagioklas-Alteration und den damit verknüpften Sr-Verlust steigt das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des alterierten Gesteins deutlich

an, da der Biotit mit seinen radiogenen Sr-Komponenten in der Bilanz des residualen Gesteins an Bedeutung gewinnt. Zugleich werden durch die Alteration auch die Rb/Sr-Verhältnisse der betroffenen Gesteine in erheblichem Maße erhöht. Daher eignen sich solche Gesteine mit ihren Rb-Sr-Daten zu einer zumindest halb-quantitativen Abschätzung der zeitlichen Stellung der Feldspat-Alteration. Diese Abschätzung hat ergeben, dass während des Tertiärs hydrothermale Plagioklas-Alteration im Granit von Soultz-sous-Forêts aufgetreten ist.

Die wichtigsten Bleiträger im Gestein sind die K-Feldspäte und die Plagioklase. Die Serizitisierung der Plagioklase kann zu einem leichten Bleiverlust der Mineralmatrix an die Umgebung führen. Solche Bleikomponenten können aus dem alterierten Granit herausgeführt und unter dem Einfluss der Hydrothermal-Lösungen vereinigt werden mit Bleikomponenten, die nur schwach gebunden sind (z.B. adsorptiv an Mineraloberflächen) und daher leicht mobilisierbar im Granit zur Verfügung stehen. Das Blei aus beiden Quellen zeichnet sich durch hohe  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse aus. Verlässt es durch Fluidtransport den alterierten Granitbereich, so führt der Bleiverlust zu einer Verringerung der  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse im zurückbleibenden alterierten Bereich. Die beobachteten Auswirkungen auf die U-Pb-Isotopenverteilungen der alterierten Gesteine sind jedoch generell geringfügig. Die Chloritisierung der Biotite hat eine Blei- und Uranaufnahme zur Folge. Jedoch ist der Einfluss auf den U-Pb-Haushalt des Gesteins insgesamt nur gering, da Chlorit mengenmäßig in den Gesteinen keine große Rolle spielt. Insgesamt sind die Veränderungen eines Gesteinsareals im U-Pb-System durch Wechselwirkungen mit entlang von Mikrorissen zirkulierenden Hydrothermal-Lösungen eher als geringfügig einzustufen, da sich die U-Pb-Umverteilungsprozesse überwiegend innerhalb der Granitmatrix abspielen. Bleiaustausch findet vor allem zwischen den einzelnen Phasen des Ge-

steins statt. Eine Abschätzung der zeitlichen Stellung der hydrothermalen Überprägung mittels des U-Pb Systems ist aufgrund der hohen Migrationsbereitschaft des Urans und seiner vermutlich multiepisodischen Remobilisierung nur bedingt (qualitativ) möglich.

Die Alteration entlang von Störungszonen („vein“-Alteration) führt zu einer fast völligen Zerstörung des primären Mineralbestands. Hierbei führt die Transformation der Kalifeldspat-Großkristalle zu einem starken Rb-Verlust, wodurch die Rb/Sr-Verhältnisse in den zuvor pervasiv alterierten Bereichen wieder abnehmen können, aber im Vergleich zu den nicht alterierten Ausgangsgesteinen noch leicht erhöht bleiben. Ein Strontiumverlust ist bezogen auf die pervasiv-alterierten Gesteine nicht feststellbar. Allerdings wird durch die Alteration des Kalifeldspats auch eine große Menge an Blei freigegeben. Dadurch nehmen die Bleikonzentrationen ab, und die U/Pb-Verhältnisse in den „vein“-alterierten Gesteinen werden größer. Aufgrund der hohen U/Pb-Verhältnisse bieten sich diese Gangmineralisationen für Schätzungen der zeitlichen Stellung der „vein“-Alteration an. Die „vein“-orientierte Alteration der solcherart überprägten Gesteine konnte mit Hilfe der Bilanzierung des U-Pb-Systems mesozoischen bzw. tertiären Episoden zugeordnet werden. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse sind kleiner als in den pervasiv alterierten Gesteinen. Dies ist vermutlich auf die durch die alterationsbedingt verringerten Rb/Sr-Verhältnisse zurückzuführen. In den „vein“-alterierten Gesteinen ist ein genereller Anstieg der  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  und  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse beobachtbar. Diese Veränderungen der Bleiisotopenverhältnisse sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Einerseits geht mit dem Verlust des Kalifeldspats viel Blei mit initialen Bleiisotopenverhältnissen verloren. Darüber hinaus verursachen die erhöhten U/Pb-Verhältnisse eine verstärkte Radio- genblei-Akkumulation. Daraus resultieren die hohen Bleiisotopenverhältnisse dieser Gesteine.

### 6.2 Interpretation

Die gemeinsame Betrachtung der beiden Systeme hat gezeigt, dass sich das Rb-Sr- und U-Pb-System als „Werkzeug“ für Alterationsstudien eignen. Beide Systeme haben zwar ihre Stärken und Schwächen, ihre Kombination liefert jedoch erhebliche Synergien. Die gemeinsame Betrachtung der beiden Systeme in den Gesteinen verdeutlicht, welche bedeutende Alterations-Indikatoren die Konzentrations- und Isotopenverhältnisse der beiden Systeme sind. Die Gesteine lassen sich anhand der Ausprägung ihrer U-Pb- und Rb-Sr-Systeme in verschiedene Gruppen einteilen. Die Gruppen reflektieren hierbei, welche Art der Alteration die Gesteine erfahren haben. Das Rb-Sr-System reagiert besonders intensiv auf die pervasive Alteration. Die Gesteine, die durch diesen Typ der Alteration geprägt sind, weisen hohe Rb/Sr und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse auf und eignen sich aufgrund dessen für chronologische Abschätzungen. Die „vein“-alterierten Gesteine hingegen besitzen hohe U/Pb-Verhältnisse, welche zu Abschätzung von Maximalaltern der Hydrothermalaktivitäten in den Gangbereichen angewendet werden können.

Die hohe Migrationsbereitschaft von Uran und Blei im Gestein sowie in vielen seiner Minerale führt einerseits dazu, dass die U-Pb-Systeme gestört sind und als offene bzw. geöffnete Mutter-/Tochter-Systeme keine Altersbestimmungen zulassen. Andererseits, und dies ist von großer Bedeutung, ermöglicht diese hohe Fluid-„Sensibilität“ des Schwermetalls Blei, dass in den frischen Gesteinen schon schwache Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen in den Mineralen registriert werden und damit zu Veränderungen in den Bleiisotopenverhältnissen der Minerale führen. Das Rb-Sr-System verhält sich hier bedeutend weniger reaktiv. Erst wenn sichtbare petrographische Veränderungen der Primärminerale auftreten, z.B. die Serizitisierung von Plagioklas oder die Chloritisierung von Biotit, erscheinen signifikante Veränderungen ihrer Strontium-Isotopen-Verhältnisse. Dies liegt an der starken Bindung des Erdalkalielements

Strontium an seine Wirtminerale. Im Gegensatz dazu finden Veränderungen der Blei-Isotopen-Verhältnisse in den Mineralen Plagioklas und Biotit ohne Transformationsprozesse ihrer Gitterstruktur statt. Das Mineral Plagioklas stellt hierbei das „Schlüsselmineral“ als Indikator der Blei-transferprozesse dar. Somit bietet das Blei-System besondere Möglichkeiten für die Rekonstruktion von Austauschprozessen zwischen den einzelnen Phasen sowie Gesteinsarealen, welche durch das Rb-Sr-System nicht offenbart werden.

Durch die Kombination des U-Pb- und Rb-Sr-Systems lässt sich die Alterationsgeschichte eines Granit-Plutons sehr gut rekonstruieren. Zudem lassen sich die im Festgestein aufgetretenen Austauschprozesse modellieren. In den Sr- und Pb-Isotopenverhältnissen des Granits und seiner Mineralphasen zeichnet sich der Grad der Mobilisierung und Immobilisierung der untersuchten Elemente, die Reichweite der Transportprozesse und die möglichen Quellen und Senken während der mobilen Episoden ab. Die Verknüpfung der Gesteins- und Mineraldaten erlaubt es zudem, neben diesen räumlichen Aspekten auch chronologische Abschätzungen zu stellen und die chemisch/isotopischen Konsequenzen der verschiedenen Gesteins- und Mineral-Alterationsphasen in eine zeitliche Abfolge einzuordnen. Durch die Anwendung von Isotopensystemen zur Studie von Alterationsprozessen können weit feinere und detailliertere Modelle groß- und kleinräumiger Elementaustauschprozesse im Gestein erstellt werden, als dies durch Elementkonzentrations-Studien allein möglich wäre.

## 7. SYNTHESE UND GENERELLE SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das Rb-Sr-System der Gesteine wird durch schwache Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen kaum beeinflusst. Der Kalifeldspat erfährt einen schwachen Rb-Verlust, wohingegen das Rb-Sr-System von Biotit sehr stabil ist. Bei einer stärkeren Alteration, die mit Änderungen der Mineralparagenese verbunden ist, können aufgrund der unterschiedlich schnellen Rb-Freigabe von Kalifeldspat und Biotit sowohl Rb-reiche als auch Rb-arme Lösungen entstehen. Strontium hingegen wird aus dem Gestein abgeführt. Aufgrund der hohen Rb/Sr-Verhältnisse und der hohen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Hydrothermallösungen weisen die alterierten Gesteine gegenüber den frischen erhöhte  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen auf.

Das Rb-Sr-System von Biotit ist gegenüber schwachen Wechselwirkungen mit hydrothermalen Lösungen wenig anfällig und eignet sich hervorragend zur Datierung des Intrusionsalters. Auch die frischen Gesteine bilden weitestgehend geschlossene Systeme. Aber auch das Rb-Sr-System der pervasiv alterierten Gesteine zeigt aufgrund ihrer hohen Rb/Sr-Verhältnisse ein hohes Potenzial zur Datierung von Überprägungsphasen. Das Sekundär-Mineral Chlorit scheint ein stabiles Rb-Sr-System zu beherbergen, welches sich ebenfalls zur Datierung von Überprägungsaltern eignet.

Insgesamt konnten alle bekannten Überprägungsphasen, die den Soultz-sous-Forêts Pluton erfasst haben, mit dem Rb-Sr-Systemen bestimmter Minerale und den unterschiedlich stark überprägten Gesteinsbereichen datiert werden. Somit demonstriert das Rb-Sr-System seine Stärke in Datierung von Alterationsprozessen an granitoiden Gesteinen. Es kann dazu dienen, die komplexe multiepisodische Alterationsgeschichte eines Gesteins zu rekonstruieren.

Obwohl das U-Pb-System der Gesteine und Minerale bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Apatit und Zirkon) keine quantitative

Altersbestimmung ermöglicht, konnte mittels qualitativer Überlegungen eine zeitliche Einordnung der Überprägungsphasen stattfinden. Schon bei schwachen Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen findet eine Öffnung des U-Pb-Systems der Gesteine sowie seiner Minerale statt.

Das Schwermetall Pb wurde in den frischen Gesteinen nur kleinräumig zwischen den Phasen umverteilt. Der Bleiaustausch findet über Korngrenzen hinweg innerhalb eng begrenzter Gesteinsbereiche statt. Das Schlüsselmineral für die Bleiumverteilungsprozesse im Gestein ist die Anorthit-reiche Komponente der Plagioklase. Die Anorthite stehen in Wechselwirkung mit einem Bleireservoir, welches nicht mineral-spezifisch gebunden ist, sondern als leicht mobilisierbare Bleiphase betrachtet werden kann. Dieses Bleireservoir umfasst ca. 25 % des gesamten im Gestein enthaltenen Bleis und ist auf Mineraloberflächen bzw. entlang Mikrorissen gebunden. Für den Soultz-sous-Forêts Granit konnte nachgewiesen werden, dass in den frischen Gesteinen schon bei Temperaturen unter 180°C einerseits das entlang von Mikrorissen befindliche Blei mobilisiert, andererseits Blei durch die Plagioklase immobilisiert wird. Durch diese Prozesse wird Blei in den frischen Gesteinen nicht über weite Strecken transportiert. Auch konnte die Immobilisierung von Blei durch die Bildung von Blei-Phosphat-Krusten (Pyromorphit) auf der Oberfläche der Apatite nachgewiesen werden. Somit wurde dieser von Studien an Böden bekannte Schwermetall-Immobilisierungs-Prozess erstmalig auch im Hartgestein beobachtet.

In den stärker alterierten Gesteinspartien wurde Blei durch die hydrothermalen Wässer abgeführt. Erwähnenswert hierbei ist, dass gezeigt werden konnte, dass die Chloritisierung von Biotit große Mengen an Blei immobilisieren kann.

Auch wiesen alle Gesteine, die in Beziehung zu Störungszonen im Pluton stehen, eine Blei-Isotopen-Signatur auf, welche nur durch metasomatische Alterationsprozesse während der Abkühlung des Plutons erklärt werden können. Dies bedeutet, dass alle

Gesteinsbereiche, auch die, welche eindeutig durch eine erhöhte Fluidaktivität im Tertiär in Beziehung zur Oberrheingrabenbildung stehen, schon im Karbon geschwächt wurden und durch nachfolgende Hydrothermalaktivitäten reaktiviert wurden.

Uran besitzt wie Blei ebenfalls schon bei Temperaturen unter 180°C eine hohe Transportfähigkeit durch hydrothermale Wässer. Allerdings konnte für Uran auch gezeigt werden, dass die zirkulierenden Wässer entlang von Mikrorissen in den frischen Gesteinsbereichen zu einer großräumigen Uran-Umverteilung führen. Hierbei kann nicht generell von einem Uranverlust ausgegangen werden, sondern es wurde einerseits ein Uranverlust von 9 g Uran / m<sup>3</sup> Gestein, andererseits eine Uraufnahme von 6 g Uran / m<sup>3</sup> Gestein nachgewiesen. Auch in den alterierten Gesteinsbereichen ist kein genereller Trend zu beobachten. Es gibt alterierte Gesteinspartien, in denen Uran stark angereichert ist, ebenso wie Gesteinspartien, die einen starken Uranverlust erfahren haben. Für Uran kann so geschlussfolgert werden, dass das Hartgestein Granit keinerlei Barriere für das Actinid darstellt und es größtenteils durch Hydrothermallösungen über weite Strecken transportiert werden kann. Eine wichtige Rolle bei der Immobilisierung von Uran kann die Chloritisierung von Biotit spielen. Neben Blei bindet das Mineral Chlorit auch große Mengen an Uran und entfernt somit migrierendes Uran aus den Hydrothermallösungen.

Das unterschiedliche Verhalten der Systeme Rb-Sr und U-Pb im granitoiden Gestein macht die Kombination dieser beiden Systeme zu einem hervorragenden Werkzeug für die Studie von Alterationsprozessen bei niedrigen Temperaturen in der Oberkruste. Durch die Kombination der beiden Systeme lassen sich die Gesteine in Gruppen einteilen, die sich in ihren Elementverhältnissen sowie in ihren Isotopenverhältnissen sehr genau voneinander abgrenzen lassen. Diese Unterschiede in ihren Verhältnissen reflektieren die unter-

schiedlichen Intensitäten der Alteration, welche das Gestein erfasst haben, und geben somit Aufschluss über die Alterationsgeschichte, welche die einzelnen Gesteinsbereiche erfahren haben.

Durch diese Studie konnten folgende neuen Erkenntnisse über den Soultz-sous-Forêts Granit gewonnen werden:

Erstmalig wurden alle Alterationsphasen, von denen vermutete wurde, dass sie den Soultz-sous-Forêts Pluton erfasst haben könnten, mit Hilfe der Rb-Sr- und U-Pb-Systeme nachgewiesen und in den zeitlichen Verlauf der regionalgeologischen Entwicklung eingeordnet. Ebenso zeigt diese Arbeit, dass alle untersuchten Störungsbereiche im Pluton, die durch eine hohe hydrothermale Aktivität gekennzeichnet waren bzw. sind, bereits während der Konsolidierung des Plutons geschwächt wurden.

Mit folgenden methodischen Ansätzen wurde „Neuland“ betreten:

Das Rb-Sr-System von Chlorit wurde dokumentiert und die Möglichkeiten zur Datierung von hydrothermalen Überprägungen von granitoiden Gesteinen abgeschätzt. Ebenso wurde das U-Pb-System der Schichtgittersilikate Biotit und Chlorit beleuchtet. Auch konnte die Immobilisierung von Blei durch die Bildung von Pyromorphitkrusten auf dem Mineral Apatit, ein von Böden bekannter Prozess, in Granit beobachtet werden.

Diese Studie ist die erste, in welcher das U-Pb-System von Granit und seiner Minerale in solch ausführlicher Form und in einem natürlichen Archiv untersucht wurde. Hierdurch konnten zahlreiche neue Erkenntnisse über das Verhalten des Schwermetalls Blei und des Actinids Uran in granitoiden Gesteinen über geologisch relevante Zeiträume bzw. über die Veränderungen des U-Pb-Systems im Gestein sowie seiner Minerale durch hydrothermale Fluide gewonnen werden. Auch die Möglichkeiten der Datierung mit Hilfe des U-Pb-Systems solcher durch hydrothermale Aktivitäten

beeinflussten („gestörten“) Systeme wurde abgeschätzt.

### Generelle Schlussfolgerungen:

1. Der Granit von Soultz-sous-Forêts wurde seit seiner Bildung von zahlreichen Alterationsphasen überprägt, welche durch die Anwendung des U-Pb- und Rb-Sr-Systems erstmalig in solch ausführlicher Form dokumentiert werden konnten:

- Die erste fand während der Konsolidierung des Plutons statt und führte teilweise zu einem großräumigen Bleiaustausch mit der Umgebung. Schon in dieser frühen Phase wurden Bereiche des Gesteins „geschwächt“, welche durch die nachfolgenden Alterationsphasen reaktiviert wurden und als Wegsamkeiten für Hydrothermallösungen dienten.
- Möglicherweise durch den intensiven Vulkanismus im Perm bedingt oder gefördert, kam es zu einer weiteren Alterationsphase, die insbesondere auf das Rb-Sr-System der Plagioklase und teilweise auch der Apatite einwirkte.
- Die intensivsten Alterationsphasen fanden im Mesozoikum (insbesondere in der Jura und Kreide) sowie im Tertiär statt. Sie führten zu einer intensiven Tonmineralbildung und Chloritisierung, wobei der primäre Mineralbestand entlang von Klüftflächen vollständig zerstört wurde. Diese Alterationsphase lässt sich eindeutig durch die Rb-Sr-Systeme der pervasiv alterierten Gesteine belegen

Das U-Pb- und insbesondere das Rb-Sr-System der Gesteine und Minerale eignen sich hervorragend zur Rekonstruktion von „fossilen“ Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen, die sich heute nur noch über die petrographischen Veränderungen der Gesteine mit Ausbildung von sekundären Paragenesen dokumen-

tieren. Sie haben großes Potenzial auch bei komplexen, multi-episodischen Alterationen angewendet werden zu können, bei denen die petrographischen Alterationsmerkmale „verschachtelt“ und überlagert erscheinen.

2. Das Schwermetall Blei wird in frischen Gesteinen nur zwischen den Phasen umgelagert und damit nicht über weitere Strecken transportiert. Eine intensivere Wechselwirkung mit hydrothermalen Lösungen mit Ausbildung petrographisch sichtbarer Alterationsmerkmale des Granits führt zu einem Verlust von Blei, das dann teilweise die Gesteine verlassen kann.
3. Ungefähr 25 % des Bleis im Granit sind nicht fest in den Mineralen, sondern nur auf der Oberfläche der Minerale gebunden. Diese Bleikomponenten zeichnen sich durch hohe  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  - und  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisse aus und können schon bei einer schwachen Fluid-einwirkung von verschiedenen Mineralmatizes, insbesondere von Anorthit aufgenommen werden.
4. Die Anorthit-reichen Plagioklase öffnen sich bei einer Wechselwirkung mit Fluiden und tauschen Blei mit einem thorogenen Bleireservoir aus. Sie bilden ein wichtiges „Puffer- und Speicher-System“ für Bleiumlagerungsprozesse im Gestein.
5. Das U-Pb-System von Apatit wurde teilweise durch die Bildung von Bleiphosphaten auf der Oberfläche der Minerale komplex verändert. Das Rb-Sr-System der Minerale bleibt von diesen Prozessen unbeeinflusst.
6. Ein Großteil des Urans (> 60 %) ist nicht in den untersuchten Mineralen enthalten und weist eine vermutlich hohe Mobilität auf. Die frischen Gesteinspartien haben einerseits bis zu 9 g Uran/m<sup>3</sup> Gestein verloren, konnten auf der anderen Seite aber auch bis zu 6 g

Uran/m<sup>3</sup> Gestein aufnehmen. Selbst unalterierter Granit bietet über längere Zeiträume keine Barriere für das Actinid Uran. Auch heute findet offenbar bei Temperaturen unterhalb von 180°C eine Uranumverteilung in der Tiefe der Bohrung bei Soultz-sous-Forêts statt.

kenntnisse über das Verhalten (Mobilisierungs-/Immobilisierungsprozesse) der Elemente Blei und Uran im Granit und seiner Minerale bei hydrothermalen Alteration gewonnen.

7. Das Schichtgittersilikat Biotit enthält keine bzw. nur sehr geringe Mengen an Uran, aber signifikante Mengen an Blei. Durch eine Chloritisierung von Biotit kann es zu einer starken Akkumulation von Uran und Blei in der neu gebildeten Chloritstruktur kommen.
8. Biotit bildet eine sehr stabile Wirtsgitter-Struktur für das Rb-Sr-System und eignet sich dadurch hervorragend für die Bestimmung von Bildungsaltern, auch unter den Bedingungen komplexer und multi-episodischer Alteration des untersuchten Granits. Die Untersuchung des Mineralpaars Biotit/Chlorit bietet die Möglichkeit der Datierung von Alterationsphasen.
9. Mit Hilfe von „Leaching“/Labor-Experimenten können Aussagen über die Bindungsstärke von Elementen an bestimmte Phasen getroffen werden. Sie eignen sich aber nur sehr bedingt, um natürliche Alterations-/Verwitterungsprozesse zu simulieren bzw. verstehen zu können. Der größte Nachteil von Laborexperimenten ist, dass dem Faktor „Zeit“ nicht genügend Rechnung getragen werden kann. Dies ist nur möglich über die Auswertung von Element- und Isotopen-Verteilungen, die im „natürlichen Labor“ in geologisch langen Zeiträumen und unter dem Einfluss wäherender Bedingungen entstanden sind.
10. In dieser Studie wurde erstmalig das Rb-Sr- und U-Pb-System eines Gesteins und seiner Minerale in solch ausführlicher Form untersucht. Neben den geochronologischen Aspekten der Datierbarkeit von hydrothermalen Alterationen wurden auch zahlreiche neue Er-

**8. LITERATURVERZEICHNIS**

**ALEXANDER, W. R., FRIEG, B., OTA, K., BOSSART, P.,** 1996. The RRP Project: Investigating radionuclide retardation in the host rock. In: Nagra Bulletin 27. Nagra, Wettingen, Switzerland, 43 – 55

**ALEXANDROV, P., ROYER, J. J., DELOULE, E.,** 2001. 331 ± 9 Ma emplacement age of the Soultz monzogranite (Rhine Graben basement) by U/Pb ion probe zircon dating of samples from 5 km depth. *Earth and Planetary Sciences* 332, 747 – 754

**ALLEGRE, C. J., DUPRE, B., NEGREL, P., GAILLARDET, J.,** 1996. Sr-Nd-Pb-Isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constraints about erosion processes. *Chemical Geology* 131, 93 – 112

**ALTHERR, R., HOLL, A., HEGNER, E., LANGER, C., KREUZER, H.,** 2000. High-potassium, calc-alkaline I-type plutonism in the European Variscides: northern Vosges (France) and northern Schwarzwald (Germany). *Lithos* 50, 51 – 73

**AMES, L. L., MCGARRAH, J. E., WALKER, B. A.,** 1983. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite. *Clays and Clay Minerals* 31 (5), 343 – 351

**AMES, L. L., MCGARRAH, J. E., WALKER, B. A., SALTER, P. F.,** 1983. Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology* 40, 135 – 148

**ANDERSSON, P. S., PORCELLI, D., WASSERBURG, G. J., AND INGRI, J.,** 1998. Particle transport of  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  in the Kalix River and in the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (3), 385 – 392

**AQUILINA, L., PAUWELS, H., GENTER, A., AND FOULLIAC, C.,** 1997. Water-rock interaction processes in the Triassic sandszone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation

of a geothermal reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 61, 4281-4295

**BAILEY, S. W., HORNBECK, J. W., DRISCOLL, C. T., AND GAUDETTE, H. E.,** 1996. Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by strontium isotopes. *Water Resour. Res.* 32, 707 – 719

**BENEK, R., KRAMER, W., MCCANN, T., SCHECK, M., NEGENDANK, J. F. W., KORIC, D., HUEBSCHER, H. D., BAYER, U.,** 1996. Permo-Carboniferous magmatism of the Northeast German basin. *Tectonophysics* 266, 379 – 404

**BICKLE, M. J., WICKHAM, S. M., CHAPMAN, H. J., AND TAYLOR JR., H. P.,** 1988. A strontium, neodymium and oxygen isotope study of hydrothermal metamorphism and crustal anatexis in the Trois Seigneurs Massif, Pyrenees, France. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 100, 399 – 417

**BLIEFERT, C.,** 2002. *Umweltchemie*. 3. Auflage. Wiley-VCH, 156 – 158

**BLUM, J. D. AND EREL, Y.,** 1997. Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (15), 3193 – 3204

**BONHOMME, M. G.,** 1982. The use of Rb-Sr and K-Ar dating methods as a stratigraphic tool applied to sedimentary rocks and minerals. *Precambrian Research* 18, 87 – 102

**BROCKAMP, O., CLAUER, N., ZUTHER, M.,** 1994. K-Ar dating of episodic Mesozoic fluid migrations along the fault system of Gernsbach between the Moldanubian and Saxothuringian (Northern Black Forest, Germany). *Geol. Rundschau* 83, 180 – 185

**BRUNO, J., DE PABLO, J., DURO, L., FIGUEROLA, E.,** 1995. Experimental study and modeling of the  $\text{U(VI)-Fe(OH)}_3$  surface

- precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (20), 4113 – 4123
- BULLEN, T. D., WHITE, A. F., BLUM, A. E., SCHULZ, M. S., AND HARDIN, J. W.,** 1997b. Chemical weathering of a soil chronosequence on granite alluvium: II Mineralogical and isotopic controls on the behavior of Sr. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1), 291 – 306
- CHERNAK, D. J.,** 1995. Sr and Nd diffusion in titanite. *Chemical Geology* 125/3, 219 – 232
- CHOW, T. J.,** 1970. Isotopic identification of industrial pollutant lead. In: *Second International Clean Air Congress*. New South Wales University Press, 348 – 352
- CHOW, T. J., JOHNSTONE, M. S.,** 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science* 147, 502 – 503
- CLAUER, N.,** 1979. A new approach to Rb-Sr dating of sedimentary rocks. In E. Jäger and J. C. Hunziker, eds., *Lectures in isotope geology*, 30 – 51. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 329
- CLAUER, N.,** 1981. Rb-Sr and K-Ar dating of Precambrian clays and glauconies. *Precambrian Research*, 15, 331 – 352
- CLAUER N.,** 1981. Strontium and Argon isotopes in naturally weathered biotites, muscovites and feldspars. *Chemical Geology* 31, 325-334
- CLIFF, R. A.,** 1985. Isotope Dating in metamorphic belts. *J. Geol. Soc. Lond.* 142, 97 – 110
- COMPSTON, W., & PIDGEON, R. T.,** 1962. Rubidium-Strontium dating of shales by total-rock method. *Journal of Geophysical Research* 67, 3493 – 3502
- COMPSTON, W., WILLIAMS, I. S., MEYER, C.,** 1984. U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. *Proc. 14<sup>th</sup> Lunar and Planet. Sci. Conf., Journal of Geophysical Research* 89, Suppl. B, 525 – 534
- DEL MORO, A., PUXEDDU, M., RADICATI DE BROZOLO, F., VILLA, I. M.,** 1982. Rb-Sr and K-Ar ages on minerals at temperatures of 300 – 400°C from deep wells in the Lardello geothermal field (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 81, 340 – 349
- DEL MORO, A., FORNELLI, A., PICCARRETA, G.,** 2000. Tectonothermal history of the Hercynian continental crust of the Serre (southern Calabria, Italy) monitored by Rb-Sr biotite resetting. *Terra Nova* 13, 239 – 244
- DEPAOLO, D.,** 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 189 – 202
- DICKIN, A. P.,** 2005. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press 47 – 48
- DOE, B. R., HART, S. R.,** 1969. The effect of contact metamorphism on lead in potassium feldspars near the Eldora stock, Colorado. *Journal of Geophysical Research* 68, 3521 – 3530
- DUBOIS, M., ROYER, J. J., ZIMMERMANN, J. L., CHEILLETZ, A.,** 1994. Paléothermicité et évolution de la composition des fluides hydrothermaux au cours du temps dans le granite de Soultz: étude des inclusions fluides (Graben du Rhine, Alsace). *Proc. 15<sup>th</sup> R.S.T. Nancy, France, Soc. Géol. Fr. Ed.*, 52
- DUBOIS, M., AYT OUGOUDAL, M., MEERE, P., ROYER J. J., BOIRON M., CATHELINÉAU, M.,** 1996. Temperature of

- paleo- to modern self-sealing within a continental rift basin : The fluid inclusion data (Soultz-sous-Forêts, Rhine Graben, France). *European Journal of Mineralogy* 8, 1065 – 1080
- EREL, Y., HARVALAN, Y.,** 1994. Lead isotopessystematic of granitoid weathring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (23), 5299 – 5306
- EREL, Y., BLUM, J. D., ROUEFF, E., AND GANOR, J.,** 2004. Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (22), 4649 – 4663
- FAURE, G.,** 1986. *Principles of Isotope Geology*, John Wiley & Sons, pp. 117
- FROUDE, D. O., IRELAND, T. R., KINNEY, I. S., WILLIAMS, I. S., COMPSTON, W.,** 1983. Ion microprobe identification of 4,100 – 4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature* 304, 616 – 618
- GAGENVIN, D., DALY, J. S., POLI, G., MORGAN, D.,** 2005. Microchemical and Sr Isotopic Investigation of Zoned K-feldspar Megacrysts: Insights into the Petrogenesis of a Granitic System and Disequilibrium Crystal Growth. *Journal of Petrology* 46, 8, 1689 – 1724
- GALER, S. J. G., & ABOUCHAMI, W.,** 1998. Practical application of lead spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Min. Mag.* 62 A, 491 – 492
- GANOR, J., ROUEFF, E., EREL, Y., BLUM, J. D.,** 2004. The dissolution kinetics of a granite and its minerals – Implications for comparison between laboratory and field dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (3), 607 – 621
- GENTER, A.,** 1989. Etude des altération hydrothermales du granite de Soultz-sous-Fôrets. Forage GPK 1. Rapport BRGM 89 SGN 395 EEE/IRG
- GENTER, A., & TRAINEAU, H.,** 1996. Analysis of macroscopic fractures in granite in the HDR geothermal well EPS-1, Soultz –sous-Forêt, France. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 72, 121 – 141
- GENTER, A., TRAINEAU, H., LEDESERT, B., BOURGINE, B., GENTIER, S.,** 2000. Over 10 years of geological investigations within the HDR Soultz project, France. *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10, 2000*
- GOLDICH, S. S., AND GAST, P.W.,** 1966. Effects of weathering on the Rb-Sr and K-Ar ages of biotite from the Morton Gneiss, Minnesota. *Earth and Planetary Science Letters* 1, 372 – 375
- GOSZ, J. R., AND MOORE, D. I.,** 1989. Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico. *Biogeochem.* 8, 115 – 134
- GRAHAM, I. J., COOMBS, D. S., COOK, N. D. J.,** 1993. Effects of low-temperature alteration on the Rb-Sr age of andesitic igneous rocks: Park Volcanics Group, Southland, New Zealand. *Chemical Geology* 104, 281 – 292
- GRAUSTEIN, W. C. AND ARMSTRONG, R. L.,** 1983. The use of strontium-87/strontium-86 ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds. *Science* 219, 289 – 292
- GRENTHE, I.,** 2004. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. OECD 2004
- GUTHRIE, V. A. AND KLEEMANN, J. D.,** 1986. Changing Uranium distributions during weathering of granite. *Chemical geology* 54, 113 – 126
- HALLIDAY, A. N.,** 1980. The timing of early and main stage ore mineralisation in Southwest Cornwall. *Economic Geology* 75, 752 – 759

- HARVALAN, Y., AND EREL, Y.,** 2002. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (5), 837 – 848
- HASHIMOTO, M.,** 1963. The Chemistry and Optics of Prehnite. *Journal of the Geological Society of Japan* 70/822, 180 – 183
- HRADEZKY, H., & LIPPOLT, H. J.,** 1993. Generation and distortion of Rb/Sr whole-rock isochrones-effects of metamorphism and alteration. *European Journal of Mineralogy* 5, 1175 – 1193
- HRADEZKY, H., LIPPOLT, H. J., WIRTH, R.,** 1990. Radiogene Höfe in Biotit als geothermische Langzeitindikatoren. *Eclodgeol. Helv.*, 83/1, 59 – 75
- ILLIES, J. H.,** 1963. Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens. *Oberrheinische Geologische Abhandlungen* 20, 1 – 54
- JACKS, G., ÅBERG, G. AND HAMILTON, P. L.,** 1989. Calcium budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes. *Nordic Hydrology* 20, 1493 – 1501
- JAQUEMOT, B.,** 2002. Etude des interactions eaux-roches dans le granite de Soultz-sous-Forêt. Quantification et modélisation des transferts de matière par les fluids. Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre, Centre de Géochimie de la France (UMR 7517)
- JEANJEAN, J., ROUCHAUD, J. C., TRAN, L., FEDOROFF, M.,** 1995. Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 201, 6, 529 – 539
- JUST, J.,** 2004. Modification of magnetic properties in granite during hydrothermal alteration (EPS-1 borehole, Upper Rhine Graben). Dissertation, Universität Heidelberg
- KLEBER, BAUTSCH, BOHM,** 1990. Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik GmbH, 313-351
- KOBER, B.,** 1986. Whole-grain evaporation for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age investigations on single zircons using a double filament thermal ion source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 93, 482 – 490
- KOBER, B.,** 1987. Single-zircon evaporation combined with  $\text{Pb}^+$  emitter bedding for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96, 63 – 71
- KRAWCZYK-BÄRSCH, E., ARNOLD, T., REUTHER, H., BRANDT, F., BOSBACH, D., BERNHARD, G.,** 2004. Formation of secondary Fe-oxyhydroxide phases during the dissolution of chlorite – effects on uranium sorption. *Applied Geochemistry* 19, 1403 – 1412
- LAN, H. X., HU, R. L., YUE, Z. Q., LEE, C. F., WANG, S. J.,** 2003. Engineering and geological characteristics of granite weathering profiles in South China. *Journal of Asia Earth Sciences* 21, 4, 353 – 364
- LIPPOLT, H. J., SCHLEICHER, H., RACZEK, I.,** 1983. Rb-Sr systematics of Permian volcanites in the Schwarzwald (SW-Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 272 – 280
- MA, Q. Y., TRAINA, S. J., LOGAN, T. J.,** 1993. In situ Lead immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1803 – 181
- MARTHUR, J. M.,** 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova* 6, 4, 331 – 358
- MCNUTT, R. H., FRAPE, S. K., FRITZ, P., JONES, M. G., AND MCDONALD, I. M.,** 1990. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of Canadian Shield brines and fracture minerals with

applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 205-215

**MEYER, M., BROCKAMP, O., CLAUER, N., RENK, A., ZUTHER, M.,** 2000. Further evidence for Jurassic mineralizing event in central Europe: K-Ar dating of hydrothermal alteration and fluid inclusion systematics in wall rocks of the Käfersteige fluorite vein deposit in Northern Black Forest, Germany. *Mineral. Depos.* 35, 754 – 761

**MIDDELBURG, J. J., VAN DER WEIJDEN, C. H., WOITTEZ, J. R. W.,** 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical geology* 68, 3-4, 253 – 273

**MILLER, E. K., BLUM, J. D., AND FRIEDLAND, A. J.,** 1993. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using strontium isotopes. *Nature* 362, 438-441

**MITCHELL, J. G., AND HALLIDAY, A. N.,** 1976. Extent of Triassic/Jurassic hydrothermal ore deposits on the North Atlantic margins. *Trans. Inst. Min. Metall., B85*, 159 – 161

**NAKAI, S., HALLIDAY, A. N., KESLER, S. E., JONES, H. D.,** 1990. Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits. *Nature* 300, 354 – 357

**NASDALA, L., WENZEL, M., ANDRUT, M., WIRTH, R., BLAUM, P.,** 2001. The nature of radiohaloes in biotite: Experimental studies and modeling. *American Mineralogist* 86, 498 – 512

**NEGREL, P., AND PETELET-GIRAUD, E.,** 2005. Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods; the Somme case study (France). *Journal of Hydrology* 304 (1-4), 99 – 119

**NERETNIEKS, I.,** 1980. Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation? *J. Geophys. Res.* 85, 4379 – 4397

**NESBITT, H. W., & YOUNG, G. M.,** 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1523 – 1534

**NICOLAYSEN, L. O.,** 1961. Graphic interpretation of discordant age measurements on metamorphic rocks. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 91, 198 – 206

**POITRASSON, F., HANCHAR, J. M., SCHALTEGGER, U.,** 2002. The current state and future of accessory mineral research. *Chemical Geology* 191, 3 – 24

**O'SULLIVAN, P. B., AND PARRISH, R. R.,** 1995. The importance of apatite composition and single-grain ages when interpreting fission track data from plutonic rocks: a case study from Coast Ranges, British Columbia. *Earth and Planetary Science Letters* 132, 213 – 224

**OHMOTO, H., HART, S. R., HOLLAND, H. D.,** 1966. Studies in the Providencia area, Mexico, II, K-Ar and Rb-Sr ages of intrusive rocks and hydrothermal minerals. *Economic Geology* 61, 1205 – 1213

**OTA, K., AMANO, K., ANDO, T.,** 1998. A brief over-view of on situ nuclide retardation in fractured crystalline rocks Kamaishi in situ test site north-east Japan. *Proc. Int. Workshop for the Kamaishi In Situ Experiments, Kamaishi, Japan. JNC Internal Report TN7410 98-008. JNC, TGC, Japan*

**PAUWELS, H., FOUILLAC, C., FOUILLAC, A. M.,** 1993. Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2737 – 2749

- ROSHOLT, J. N., ZARTMAN, R. E., NKOMO, L. T.,** 1973. Lead Isotope Systematics and Uranium Depletion in Granite Mountains, Wyoming. *Geological Society of American Bulletin* 84, 989 – 1002
- ROSMAN, K. J. R., CHISHOLM, W., BOUTRON, C. F., CANDELONE, J. P., GÖRLACH, U.,** 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* 362, 333 – 335
- RUMMEL, F.,** 1991. Physical properties of the rock in the granitic section of borehole GPK 1, Soultz-sous-Forêts. *Geotherm. Sci. & Techn.* 3, 199 – 216
- SAEGER, A. F., FITCH, F. J., MILLER, J. A.,** 1978. Dating of adularia and the relationship of hydrothermal events in the Lizard complex, Cornwall. *Geological Magazine* 115, 3, 211 – 214
- SAUSSE, J., GENTER, A., LEROY, J. L., LESPINASSE, M.,** 1998. Description and quantification of vein alterations; paleopermeabilities in the Soultz-sous-Forêts granite (Bas-Rhine, France). *Bulletin de Societe Geologique de France* 169 (5), 655 – 664
- SAVAGE, D., CAVE, M. R., MILODOWSKI, E., GEORGE, I.,** 1987. Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid: an example from the Carnmenellis Granite, United Kingdom. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96, 3, 391 – 405
- SAWAKA, W. N., CHAPPELL, B. W., KISTLER, R. W.,** 1990. Granitoid Compositional Zoning by Side-wall Boundary Layer Differentiation: Evidence from the Palisade Crest Intrusive Suite, Central Sierra Nevada, California.
- SCHELLSCHMIDT, R., & CLAUSER, C.,** 1996. The Thermal Regime of the Upper Rhine Graben and the Anomaly at Soultz. *Zentralblatt der angewandten Geologie* 42, 40 – 46
- SCHLEICHER, A. M., WARR, L. N., KOBER, B., LAVERRET, E., CLAUER, N.,** 2006. Episodic mineralization of hydrothermal illite in the Soultz-sous-Forêts granite (Upper Rhine Graben, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 152, 349 – 364
- SCHUMACHER, M. E.,** 2002. Upper Rhine Graben: Role of preexisting structures during rift evolution. *Tectonics* 21 (1), 6,1 – 6,17
- SIMON, K.,** 1990. Hydrothermal alteration of Variscan granites, southern Schwarzwald, Federal Republic of Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 177 – 196
- SMITH, M. P., SAVARY, V., YARDLEY, B. W. D., VALLEY, J. W., ROYER, J. J., DUBOIS, M.,** 1998. The evolution of the deep flow regime at Soultz-sous-Forêts, eastern France: Evidence from composite quartz vein. *Journal of Geophysical Research*, 103, B11, 27.223 – 27.237
- STAUFFER, R. E.,** 1990. Granite weathering and the sensitivity of alpine lakes to acid deposition. *Limnology and Oceanography* 35 – 5, 1112 - 1134
- STUSSI, J. M., ROYER, J. J.,** 1994. Pétrologie des monzogranites du site géothermique de Soultz-sous-Forêts. *Cristallochimie des minéraux accessoires*. PIRSEM-CNRS report, 38
- TATSUMOTO, M., PATTERSON, C. C.,** 1963. The concentration of common lead in sea water. In: Geiss, J. and Goldberg E. D. (Eds.), *Earth Science and Meteoritics*. North Holland Publishing. Co., 74 – 89
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M.,** 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of geophysics* 33/2, 241 – 265
- TAYLOR, A. S., BLUM, J. D., LASAGA, C., AND MACINNIS, I. N.,** 2000. Kinetics of

dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (7), 1191 – 1208

**TERAKADO, Y., TANIGUCHI, M.**, 2006. A new method for the study of trace element partitioning between calcium carbonate and aqueous solution; a test case for Sr and Ba incorporation into calcite. *Geochemical Journal* 40, 161 – 170

**TIEH, T. T., LEDGER, E. B., ROWE, M. W.**, 1980. Release of uranium from granitic rocks during in situ weathering and initial erosion (Central Texas). *Chemical Geology* 29, 227 – 248

**TRAINEAU, H., GENTER, A., CAUTRU, J. P., FABRIOL, H., CHEVREMONT, P.**, 1991. Petrography of the granite massif from drill cutting analysis and well log interpretation in the geothermal HDR borehole GPK1 (Soultz, Alsace, France). *Geotherm. Sci. Tech.* 3, 1-29

**TRETBART, D. R., AREHART, G. B., CHRISTENSEN, J. N.**, 2000. Dating gold deposition in a Carlin-type gold deposit using Rb/Sr methods on the mineral galkhaite. *Geology* 28, 947 – 950

**TURCOTTE, D. L. & OXBURGH E. R.**, 1973. Mid-plate tectonics. *Nature* 244, 337 – 339

**WALTER, R.**, 1998. *Geologie von Mitteleuropa*. 6. Auflage, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 216 – 230

**WARD, C. D., MCARTHUR, J. M., WALSH, J. N.**, 1992. Rare Earth Element behaviour during evolution and alteration of the Dartmoor Granite, SW England. *Journal of Petrology* 33, 4, 785 – 815

**WEDEPOHL, K. H.**, 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 59, 1217 – 1232

**WERTHERILL, G. W.**, 1956. Discordant uranium-lead ages. *EOS Trans. AGU* 37, 320-326

**WHITE, A. F., BRANTLEY, S. L.**, 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in laboratory and field? *Chemical Geology* 202, 479 – 506

**WICKMANN, F. E.**, 1948. Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. *Journal of Geology* 56, 61 – 66

**WICKMANN, F. E., ÅBERG, G., LEVI, B.**, 1983. Rb-Sr Dating of Alteration Events in Granitoids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 83, 358 – 362

**WU, J., BOYLE, E. A.**, 1997. Lead in the western North Atlantic Ocean: completed response to leaded gasoline phase-out. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3279 – 3283

**YAOSHIDA, H., AOKI, K., OTA, K., AMANO, K., HAMA, K., KAWAMURA, M., TSUBOTA, K.**, 2000. Overview of the stability and barrier functions of granitic geosphere at the Kamaishi Mine: relevance to radioactive waste disposal in Japan. *Engineering Geology* 56, 151 – 162

**ZIEGLER, P. A.**, 1996. Geodynamic processes governing development of rifted basins, in *Geodynamic Evolution of Sedimentary Basins*. Edited by F. Roure, et al., 19 – 127, *Inst. Fr. Du Pét./Tech.*, Paris, 1996

**ZIELINSKI, R. A., PETERMAN, Z. E., STUCKLESS, J. S., ROSHOLT, J. N., NKOMO, I. T.**, 1981. The chemical and isotopic record of rock-water interaction in the Sherman Granite, Wyoming and Colorado. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78, 109 – 219



## *Danksagung*

Ich möchte mich bei folgenden Personen bedanken:

- Herrn Bernd Kober für die Unterstützung bei den Messungen, der Auswertung und Interpretation der Daten; des Weiteren für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie von Anträgen. Auch möchte ich ihm für die vielen fachlichen und privaten Gespräche, die mir in vieler Hinsicht weiter geholfen haben herzlich danken. Es ist schade, dass die Zusammenarbeit mit Dir nun doch zu Ende geht. Danke für alles, für das ich Dir nie danken durfte.
- Frau Dietlinde Pingel für die Unterstützung bei der nasschemischen Aufbereitung und der Messung am TIMS. Auch für die netten und interessanten Gespräche in unserem „blauen“ Zimmer.
- Frau Margot Isenbeck-Schröter für die Betreuung und die kritische Durchsicht des Manuskripts.
- Herrn Augusto Mangini dafür, dass er sich bereit erklärt hat, als Gutachter zu fungieren.
- Frau Anja Schleicher für das Überlassen zahlreicher Soutz-Proben sowie der Unterstützung bei der RDA.
- Herrn Kurt Traxel für die kritische Durchsicht der Arbeit.
- Herrn Jochen Zolk für alles, was in Zusammenhang mit „Magnetik“ steht und für die photographische Hilfe.
- Herrn Thorsten Hofmann für die Unterstützung bei Verwaltungsaufgaben und das großzügige Bereitstellen von Büromaterial.
- Herrn Joachim Filhauer für die Anfertigung von Dünnschliffen.
- Dem Land Baden-Württemberg („Landesgraduiertenförderung“) für die finanzielle Unterstützung.
- Herrn Marco Lichtenberger für seine stetige Kritik, an allem was ich mache.
- Herrn Hans Ebert und seinen Lehrlingen für die Anfertigung zahlreicher mechanischer Teile.
- Frau Jessica Wursthان für so viele Sachen, dass ich sie hier nicht alle aufzählen kann.

**Hiermit erkläre ich,**

**a)** dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und keine anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfsmittel bedient habe.

**b)** dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

---

(Sven Traxel)