

IN A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Winfried H. Schwarz
aus Darmstadt
2001

Argon-Geochemie von Mineralen hydrothermalen Bildung (Zeolithe; Serizite in Plagioklas)

Gutachter: Prof. Dr. Hans Joachim Lippolt
Priv. Doz. Dr. Jürgen Carl Hess

Datum der Promotion: 5.7.2001

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	7
Abstract	12
1 Einleitung	17
1.1 Elementgeochemie in der Forschung	17
1.2 Ziele der Arbeit	18
1.2.1 Zeolithe und andere Minerale hydrothermaler Bildung	18
1.2.2 Hydrothermaler Serizit in Plagioklas	19
2 Grundlagen	21
2.1 Argon in der Geochemie	21
2.2 Herkunft und Entwicklung des Argons in Mineralen	22
2.2.1 Argon in Mineralen	22
2.2.2 Radiogenes Argon ($^{40}\text{Ar}^*$) aus ^{40}K -Zerfall	23
2.2.3 Gewöhnliches Argon	24
2.2.3.1 Atmosphärisches Argon	24
2.2.3.2 Gewöhnliches Argon nicht atmosphärischer Zusammensetzung	25
2.2.3.3 Nukleogenes und kosmogenes Argon	26
2.2.4 Kristallbau und Argon-Speicherung	27
2.3 K-Ar-, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Chronometrie	28
2.3.1 Einleitung	28
2.3.2 $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ - (konventionelle K-Ar-) Chronometrie	28
2.3.3 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ - (NAA-) Chronometrie	29
2.3.3.1 Verfahren	29
2.3.3.2 Isotopeninterferenzen	30
2.3.3.3 Nukleogener ^{39}Ar -, ^{37}Ar -, ^{36}Ar -Rückstoß	31
2.3.4 Auswertungs- und Interpretationsdiagramme	32
2.3.4.1 Stufenentgasungsdiagramme	32
2.3.4.2 Drei-Isotopen-Korrelations- und Mischungsdiagramme	34
2.3.5 Eichung, Normierung und Fehler	38
2.3.5.1 Diskriminierungskorrektur	38
2.3.5.2 Konventionelle K-Ar-Analytik	38
2.3.5.3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Neutronenaktivierungstechnik	39
2.3.5.4 Mischungs-, und Teilungsrechnung	40
2.4 Argon in den Untersuchungsmineralen	40

2.4.1	Geochemische Eignung	40
2.4.2	Spezifisches der untersuchten Mineraltypen	41
2.4.2.1	Hydrothermale Minerale mit Kanalstrukturen	41
2.4.2.1.1	Zeolithe	41
2.4.2.1.2	Turmalin und Prehnit	41
2.4.2.2	Grundgebirgsminerale	42
2.4.2.2.1	Plagioklas	42
2.4.2.2.2	Hellglimmer	43
2.5	Mobilität von chemischen Elementen	44
2.5.1	Natürliche Mobilität	44
2.5.2	Diffusion	45
2.5.2.1	Grundlagen	45
2.5.2.2	Mathematische Beschreibung	46
2.5.2.3	Argon-Diffusion bei der Datierung mittels Stufenentgasung	48
2.5.2.4	Numerische Simulation der Entgasung	49
2.6	Verwendete Meßverfahren und Apparaturen	50
3	Evaluierende Interpretation der $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$-Spektren in KIRSCH (1989)	53
3.1	Herkunft und Beschreibung der Minerale	53
3.2	Auswertung und Interpretation der Meßdaten durch KIRSCH (1989)	54
3.3	Spezifische Probleme der Spektreninterpretation	56
3.3.1	Wenig serizitisierte Plagioklase	58
3.3.2	Serizitisierte Plagioklase (Plagioklas-Serizit-Mischungen)	58
3.4	Neue Interpretation der Stufenentgasungsdaten	60
3.4.1	Hypothesen zur Entstehung der Spektrenformen	60
3.4.2	Deutung und Simulation der Spektren der wenig serizitisierten Plagioklase	61
3.4.3	Deutung und Simulation einiger Spektren serizitisierten Plagioklase	62
3.4.3.1	Frankenstein-Gabbro-Plagioklase	62
3.4.3.1.1	Mischungsdiagramme über Argon-Gasmengen	62
3.4.3.1.2	Mischungsdiagramme über Argon-Verhältnisse	65
3.4.3.1.3	Entgasungssimulation	69
3.4.3.2	Schwarzwald-Amphibolit-Plagioklase	71
3.4.3.2.1	Stufenentgasungs- und Isochronendiagramme	71
3.4.3.2.2	Extrapolations-Isotopenkorrelationsdiagramm	72
3.5	Schlußfolgerungen aus den Interpretationen	73
3.5.1	Bewertung der Nützlichkeit der verschiedenen Diagramme	73
3.5.2	Chronologische Folgerungen	77
3.5.3	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -chronometrische Konsequenzen und Schlußfolgerungen für die vorliegende Arbeit	77
4	Das Untersuchungsmaterial	79
4.1	Entstehung und Mineralogie des Untersuchungsmaterials	79
4.1.1	Minerale aus postmagmatischen Fluiden	79
4.1.1.1	Entstehung	79
4.1.1.2	Zeolithe	80
4.1.1.2.1	Chabasit	82

4.1.1.2.2	Harmotom	83
4.1.1.3	Analcim, Prehnit und Turmalin	84
4.1.2	Minerale aus Alterationsprozessen und Plagioklas	85
4.1.2.1	Plagioklasumwandlung und Serizitisierung	85
4.1.2.2	Plagioklas	86
4.1.2.3	Serizit (Muskovit)	88
4.2	Probeninventar (Probenbeschreibung & Auswahlkriterien)	89
4.2.1	Fluidgenerierte Proben - Inventar, Herkunft und geologischer Bezug	89
4.2.1.1	Zeolithe	89
4.2.1.2	Analcim, Prehnit und Turmalin	91
4.2.2	Plagioklas-Serizit-Mischungen – Inventar, Herkunft und geol. Bezug	92
4.2.2.1	Frankenstein-Gabbro (Odenwald)	92
4.2.2.2	Bande-Médiane-Andesit (Vogesen)	95
4.3	Aufbereitung der Proben	99
4.3.1	Zeolithe, Analcim, Prehnit und Turmalin	99
4.3.2	Serizitisierter Plagioklas	99
5	Messungen und Ergebnisse hydrothermal gebildeter Minerale (Zeolithe u.a.)	103
5.1	Mineralogie und Mineralchemie	103
5.2	Apparative Voruntersuchungen (Argon-Leeraufschlußbeitrag etc.)	105
5.3	Argon-Isotopie- und Gasmengen-Messungen	107
5.3.1	Gesamt- und Stufenentgasungen von unbestrahlten Präparaten	107
5.3.1.1	Zeolithe (Chabasit und Harmotom)	107
5.3.1.2	Prehnit	114
5.3.1.3	Zusammenfassung	115
5.3.2	Stufenentgasungen mit Isothermalzwichenschritten an Zeolithen	116
5.3.3	Stufenentgasungen an neutronenaktivierten Präparaten	119
5.3.3.1	Zeolithe (Chabasit und Harmotom)	120
5.3.3.1.1	Darstellung der Meßdaten aller Argon-Isotope	120
5.3.3.1.2	Darstellung der Meßdaten der drei stabilen Isotope	122
5.3.3.1.3	Zusammenfassung	124
5.3.3.2	Analcim, Prehnit und Turmalin	125
5.3.3.2.1	Analcim	125
5.3.3.2.2	Prehnit	126
5.3.3.2.3	Turmalin	128
5.3.3.2.4	Zusammenfassung	129
5.3.4	Diskussion der Gesamt- und Stufenentgasungsexperimente	129
5.4	Interpretation der Argon-Geochemie	132
5.4.1	Interpretationsaspekte	132
5.4.2	Argon-Kinetik und Argon-Retentivität	132
5.4.2.1	Wirkgrößen auf die Spektrenformen	132
5.4.2.2	Qualitative Retentivitätsbetrachtungen	133
5.4.2.2.1	Zeolithe	133
5.4.2.2.2	Analcim, Prehnit, Turmalin	136
5.4.2.3	Fraktionierung der Argon-Isotope der Zeolithe	137

5.4.2.4	Quantitative Argon-Kinetik	140
5.4.2.4.1	Zeolithe	140
5.4.2.4.2	Analcim, Prehnit, Turmalin	141
5.4.2.5	Die $^{37}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ -Diskrepanz bei den Ampullenexperimenten	143
5.4.3	Gewöhnliches, exzessives- und in-situ-radiogenes Argon	145
5.4.3.1	Mischungsüberlegungen	145
5.4.3.2	Zeolithe	146
5.4.3.3	Analcim, Prehnit, Turmalin	146
5.4.3.4	Zusammenfassung der ermittelten Alterswerte	151
5.5	Zusammenfassung der geochemischen Daten	153
6	Messungen und Ergebnisse an Plagioklas-Serizit-Mischungen	157
6.1	Untersuchung der Plagioklase und Serizite der Proben und Präparate	157
6.1.1	Mikrosondenanalysen	157
6.1.2	Röntgendiffraktometrie	161
6.1.3	Elektronenmikroskopie	166
6.1.4	Zusammenfassung	171
6.2	Konventionelle K-Ar- und $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -NA-Messungen	173
6.2.1	Frankenstein-Gabbro	173
6.2.1.1	Meßergebnisse	173
6.2.1.1.1	Grundlagen-Messungen	173
6.2.1.1.2	Serizitfreie bzw. unbeeinflusste Plagioklase	173
6.2.1.1.3	Serizitisierte Plagioklase (FG2, FG3)	176
6.2.1.2	Evaluierungen der Meßdaten	179
6.2.1.2.1	Kollektive Interpretation der Meßdaten mit Mischungsansatz	179
6.2.1.2.2	Evaluierung der Einzelmessungen mittels Isotopenkorrelationen	187
6.2.1.2.3	Spektrale Phasenerlegung (Teilungsrechnung)	198
6.2.1.2.4	Argon-Kinetik der untersuchten Minerale	209
6.2.1.2.5	Numerische Entgasungssimulation einiger Stufenentgasungsspektren	213
6.2.1.3	Schlußfolgerungen	219
6.2.1.3.1	Allgemeine Schlußfolgerungen	219
6.2.1.3.2	Entstehungs- und Alterationschronologie der Plagioklase	220
6.2.2	Bande-Médiane-Andesit	222
6.2.2.1	Darstellung der Meßergebnisse als Stufenentgasungsspektren	222
6.2.2.2	Evaluierung der Meßdaten	225
6.2.2.2.1	Kollektive Interpretation der Meßdaten mit Mischungsansatz	225
6.2.2.2.2	Evaluierung der Einzelmessungen mittels Isotopenkorrelationen	229
6.2.2.2.3	Spektrale Phasenerlegung (Teilungsrechnung)	235
6.2.2.2.4	Argon-Kinetik der untersuchten Minerale	242
6.2.2.2.5	Entgasungssimulation	245
6.2.2.3	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	249
6.2.2.3.1	Allgemeine Schlußfolgerungen	249
6.2.2.3.2	Entstehungs- und Alterationschronologie der Plagioklase	250

7	Interpretation, Schlußfolgerungen und Ausblick	251
7.1	Hydrothermal gebildete Minerale (Zeolithe u.a.)	251
7.1.1	Geochemische Verwendbarkeit	251
7.1.2	Geochronologische Verwendbarkeit	252
7.1.3	Interpretation und Schlußfolgerungen	252
7.2	Plagioklas-Serizit-Mischsysteme	253
7.2.1	Geochemische Verwendbarkeit	254
7.2.2	Geochronologische Verwendbarkeit	254
7.2.3	Voraussetzungen, Interpretation und Schlußfolgerungen	255
7.3	Ausblick	257
8	Zusammenfassung	259
9	Literaturverzeichnis	261
A	Mikrosondendaten	278
A.1	Frankenstein-Gabbro	278
A.2	Bande-Médiane-Andesit	281
B	Massenspektrometerdaten	284
B.1	Alterationsdaten	284
B.1.1	Konventionelle K-Ar- und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Daten	284
B.1.1.1	Bmus-Standardwerte	284
B.1.1.2	Frankenstein-Gabbro	290
B.1.1.3	Bande-Médiane-Andesit	308
B.2	Mineralisationsdaten	315
B.2.1	Konventionelle Daten	315
B.2.1.1	Zeolith	315
B.2.1.2	Prehnit	320
B.2.2	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Daten	320
B.2.2.1	Bmus-Standardwerte	321
B.2.2.2	Zeolith	323
B.2.2.3	Analcim, Prehnit, Turmalin	326
	Anerkennungen	329
	Lebenslauf	331
	Veröffentlichungen	333

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Argon-Geochemie von unter hydrothermalen Bedingungen gebildeten bzw. alterierten Mineralen untersucht.

Zum Probeninventar gehören Zeolithe, Analcime, Prehnite und Turmaline. Bei diesen Mineralen sollte insbesondere die Argon-Geochemie im Hinblick auf die Wechselwirkung von Fluiden und Gesteinen ermittelt werden. Damit zusammenhängend sollte es ermöglicht werden, diese Wechselwirkung zeitlich einzuordnen. Bezüglich der Alteration von Mineralen geschah dies sollte der Serizitisierung von Plagioklasen aus unterschiedlichen Untersuchungs-Gebieten die Wechselwirkung Fluid-Gestein insbesondere im Hinblick auf Intensität und zeitlichen Verlauf behandelt werden.

Zur Bestimmung der jeweiligen Argon-Isotopien wurde die Edelgas-Massenspektrometrie verwendet. Um die Minerale näher zu charakterisieren und um weitere Grundlagen für durchzuführende numerischen Berechnungen und Simulationen zu erhalten wurden weitere Analysemethoden, wie Licht- und Elektronenmikroskopie, Mikrosondenanalytik und Röntgendiffraktometrie angewendet. Für die Altersbestimmungen wurden die konventionelle K-Ar- bzw. die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik eingesetzt.

Im Falle der Zeolithe und ähnlichen Mineralen standen im Vordergrund der Untersuchungen die Ermittlung der Argon-Geochemie und die Zuordnung der verschiedenen Argon-Isotope zu den zur Auswahl stehenden Reservoirs. Dies sollte näheren Aufschluß darüber geben, inwieweit sich in solchen und ähnlichen Mineralen Veränderungen der Argon-Isotopie unter dem Einfluß von fluiden Phasen ergeben können, und in welchen Zeiträumen solche Einflüsse stattfanden.

Im Falle der Plagioklas-Alteration sollte der zeitliche Verlauf bzw. der Zeitraum oder Zeitpunkt ermittelt werden, an dem eine Entstehung von Serizit unter hydrothermalen Bedingungen erfolgte. Hier stellten sich im wesentlichen die Fragen, ob diese Veränderung der Gesteine in einem kurzen einmaligen Prozeß oder einem länger andauernden evtl. mehrepisodischen bzw. kontinuierlichen Prozeß stattfand. Die Beantwortung sollte mit Proben einer Lokation im Odenwald, die bereits auf einen solchen Prozeß hin untersucht worden war, geschehen. Daran anschließend wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf ein anderes Gebiet in den Vogesen übertragen.

Zur Lösung der anstehenden Probleme wurden den jeweiligen Fällen entsprechende Meßverfahren angewendet und die daraus erhaltenen Daten in bekannter und neuer Weise ausgewertet. Im Falle der Zeolithe mußte insbesondere bei der Bestimmung der Argon-Isotopie mittels Gas-massenspektrometer auf die exakte Kalibrierung des Massenspektrometers geachtet werden, da die Gasmengen aus den Zeolithen und den anderen hydrothermal gebildeten Mineralen sehr gering waren. Bei der Neutronenaktivierung mußte zusätzlich auf thermische Verluste von Argon aus den Mineralen geachtet werden.

Bei den serizitisierten Plagioklasen mußte ein Verfahren entwickelt werden, das es ermöglichte, die Argon-Geochemie der beiden Minerale getrennt voneinander zu bestimmen, weil eine mechanisch Mineraltrennung nicht möglich ist. Dies wurde ermöglicht durch die Bestimmung der genauen chemischen Zusammensetzung der zwei Minerale und einem darauf aufbauenden nume-

rischen Verfahren. Hieraus und aus einigen anderen Auswertungsverfahren über Isotopenkorrelationsdiagramme und Entgasungssimulationen konnten Rückschlüsse auf die Bildungszeitpunkte bzw. Zeiträume der verschiedenen Minerale gezogen werden. Ihre Feststellung kann Aufschluß auf fluidale Einflüsse geben.

An den hydrothermal gebildeten Mineralen (Zeolithe etc.) wurden u.a. mittels Stufenentgasungstechnik Untersuchungen der Argon-Isotopien durchgeführt. Dies sollte der Ermittlung der Argon-Isotopen-Verteilung innerhalb der untersuchten Minerale dienen. Einige Minerale wurden auch gesamt aufgeschlossen, um zusätzliche Daten über Argon-Gesamt-Gehalte, Isotopenverhältnisse etc. zu gewinnen. Ergänzend dazu wurden einige Präparate neutronenaktiviert, um einmal die Brauchbarkeit der Minerale als Geochronometer unter der Verwendung der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik zu untersuchen und zum zweiten die Retentivität bzw. die Gitterstabilität der Minerale bei solchen Bedingungen festzustellen.

Die Ergebnisse zeigten, daß sich in den Zeolithen zum Teil ungewöhnliche Argon-Isotopenverhältnisse befinden, deren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse unter denen des Luftverhältnisses lagen. Andere zeigten dieses Phänomen nicht und besaßen größere $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse als die Atmosphäre. Dies war unabhängig vom Typ des untersuchten Zeoliths. Bei den anderen fluidgenerierten Mineralen, die über eine kompaktere Gitterstruktur verfügen zeigten sich diese Unterschiede nicht. Alle Minerale hatten Argon-Isotopenverhältnisse, die für ein Mineral mit entsprechenden Anteilen an atmosphärischem und radiogenem Argon typisch sind.

Zudem zeigte sich insbesondere bei den Zeolithen eine gewisse Aufnahmefähigkeit von Luft bzw. Argon an der Atmosphäre und eine Abgabefähigkeit unter den Bedingungen des Ultrahochvakuums. Dies zeigte ein Experiment, bei dem nach unterschiedlichen Lagerungszeiten der Proben in der Ultrahochvakuum-Apparatur, die Argon-Isotopie bestimmt wurde. Hierbei hatten die zuerst gemessenen Präparate höhere Argon-Gesamtgehalte als die später gemessenen.

Dies zeigte, daß in den Zeolithen unterschiedlich retentive Bereiche existieren, in denen das Argon gebunden ist. Die Isotopie dieser Bereiche kann mittels der oben erwähnten Stufenentgasungen festgestellt werden. Diejenigen Bereiche der Zeolithe, die leicht Argon austauschen, weisen nahezu immer atmosphärische Argon-Verhältnisse auf, während die retentiveren Bereiche je nachdem kleinere oder größere Verhältnisse ergeben.

Diese Isotopen-Verhältnisse können aus unterschiedlichen Argon-Reservoirs stammen. Eines davon ist der Zerfall von Kalium zu Argon, was zu einer Erhöhung des $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses führt. Es konnte bei den neutronenaktivierten Präparaten festgestellt werden, daß wahrscheinlich alles Kalium sich in den nicht-retentiven Gitterbereichen der Zeolithe aufhielt, und aus diesem Grund nahezu keinen Beitrag zu den Argon-Gasmengen liefern konnte. Allerdings zeigte sich bei diesen Präparaten auch, daß das aus Calcium entstehende ^{37}Ar weitaus besser festgehalten wurde.

Bei den Zeolithen konnte hierfür keine plausible Erklärung gefunden werden, da eine genaue Untersuchung der Entgasung aufgrund der unterschiedlich retentiven Bereiche sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Bei den Prehniten zeigten Diffusionsuntersuchungen, daß für die Argon-Isotope unterschiedliche Entgasungseigenschaften vorlagen. Dies könnte analog für die

Zeolithe gelten. Bei den beiden anderen Mineralen (Analcim und Turmalin) konnten solche Differenzen nicht ausgemacht werden. Bei dem Analcim sind sie wegen der wenigen vorhandenen Daten aber nicht ausgeschlossen. Einzig bei dem Turmalin sind gleiche Entgasungseigenschaften für alle Argon-Isotope vorhanden.

Dies deutet auf eine inhomogene Verteilung der Argon-Isotope und der Neutronen-Target-Nuklide (z.B. Kalium) innerhalb dieser Minerale hin. Sie könnte durch Einschlüsse von Fremdmineralen oder Flüssigkeitseinschlüssen bestimmt sein. Ersteres ist aufgrund von Röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nahezu ausgeschlossen, letzteres ist möglich.

Diese Retentivitätsbetrachtungen allein können aber die gefundenen ungewöhnlichen Argon-Isotopien nicht erklären. Aufgrund der vorliegenden Daten kann angenommen werden, daß eine Fraktionierung der Argon-Isotope stattfand. Diese kann in der Meßapparatur, bei der Entgasung, bei der Entstehung der Minerale oder einem nachträglichen Fluidfluß entstanden sein. Ersteres ist aufgrund von Voruntersuchungen der Meßapparatur nahezu ausgeschlossen und das Zweite sehr unwahrscheinlich, da die beobachteten Abweichungen der Argon-Isotopien weit größer sind, als durch diese Effekte zu erwarten wäre.

Die letzten beiden Möglichkeiten erweisen sich somit am wahrscheinlichsten. Die vorliegenden Daten reichen aber nicht aus, um zwischen ihnen zu unterscheiden. Es ist möglich, daß bei der Entstehung der Minerale durch ein Fluid, das Kleiner-als-Luft-Argon-Isotopien trägt, eine Isotopie-Verschiebung entsteht. Es ist aber ebenso möglich, daß unter bestimmten Bedingungen sich die Gitterstruktur der Minerale nicht verändert, aber trotzdem Argon mit der Umgebung bzw. einem daran beteiligten Fluid ausgetauscht wird.

Dies gilt insbesondere für die untersuchten Zeolithe, bei denen dann die Argon-Herkunft nicht mehr klar zuzuordnen ist und die damit als Geochronometer ausfallen. Bei den anderen Mineralen sind solche Austauschreaktionen nicht zu beobachten, so daß sie sich grundsätzlich besser als Geochronometer eignen würden. Aufgrund der niedrigen K-Gehalte sind sie aber ebenso anfällig für Argon-Isotope aus anderen Reservoiren als dem in-situ-radiogenem Argon aus Kaliumzerfall.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß sich einige Zeolithe als Tracer für Argon- und damit auch Fluidbewegungen eignen, sie aber für eine Altersbestimmung nicht verwendbar sind. Dies gilt nicht für alle Zeolithe, da nach der Literatur Zeolithe erfolgreich als Geochronometer benutzt worden sind. Es ist also von Fall zu Fall und je nach Anwendung über die Brauchbarkeit der unterschiedlichen Zeolith-Typen zu unterscheiden. Bei den anderen Mineralen dieser Themenstellung ist eine grundsätzliche Verwendbarkeit als Geochronometer gegeben, sie sind aber aufgrund der obigen Ausführungen immer mit großer Vorsicht einzusetzen.

Im Falle der Serizitbildung in Plagioklasen unter hydrothermalen Bedingungen konnte in den zwei Untersuchungsgebieten erhebliche Unterschiede im Bezug auf Chemismus, Argon-Isotopien, Zeitpunkte von Fluideinflüssen und deren Zeitdauern festgestellt werden.

Im Falle der Messungen an Proben des Frankenstein-Gabbro (Odenwald) konnten die Ergebnisse von KIRSCH (1989) in Bezug auf chemische Zusammensetzung der Plagioklase und Serizite bestätigt werden. Bei den Plagioklasen handelt es sich um die Anorthitreiche Art des

Mischsystems (60 - 70 mol-%, Labradorit) mit Tieftemperatur-Struktur. Die Serizite konnte hauptsächlich als 1M-Polytyp klassifiziert werden, bei nicht ausgeschlossenen Vorhandensein von 2M-Polytypen, welche aber nicht explizit nachweisbar waren. Daneben konnten Chlorit, Epidot, Uralit und Calcit in den Gabbros als Produkte einer hydrothermalen Überprägung festgestellt werden. Allerdings wurden meist keine, wenn überhaupt minimale Mengen dieser Minerale in den Probenpräparaten festgestellt. Diese Verunreinigungen hatten aber keinen relevanten Einfluß auf die Ergebnisse.

Mittels konventioneller K-Ar und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik wurden Argon-Isotopien der Meßpräparate für bereits vorhandene und neu entwickelte Auswertungsverfahren gemessen. Bei den neutronenaktivierten Präparaten wurde geprüft, ob Argon bei der Bestrahlung aus den Mineralen verloren ging, was nicht der Fall war. Die Stufenentgasung bietet gegenüber einer Gesamtentgasung den Vorteil, daß die gewonnenen Daten die Argon-Isotopenverteilung in den an einer Mischung beteiligten Mineralen repräsentieren. Trotz des Nachteils der rückstoßbedingten Argon-Umverteilung bei der Neutronenaktivierung, die die Zuordnung der gemessenen Isotopien zu den an einer Mischung beteiligten Mineralen erschwert, wurde diese Technik hauptsächlich verwendet.

Alle Stufenentgasungen der Frankenstein-Präparate zeigten sattelförmige Spektren, was auf die Mischung von Plagioklas und Serzit mit unterschiedlichen Alterswerten und Diffusionseigenschaften zurückzuführen ist. Diese Diffusionsparameter lassen sich aus den stufenweise entgasten Argon-Gasmengen der Minerale ebenfalls gewinnen.

Die ermittelten Daten lassen sich in Isotopenkorrelationsdiagrammen bewerten. Dort zeigte sich meist eine nahezu lineare Anordnung der Meßpunkte, was auf die Zweiphasigkeit des untersuchten Mischsystems hindeutet. Die linearen Verläufe ermöglichten jeweils eine Extrapolation auf die beiden Endglieder der Mischung, Plagioklas auf der einen und Serzit auf der anderen Seite. Dies ermöglichte eine Bestimmung der Argon-Konzentrationen in den diesen Mineralen.

Zudem ermöglichten die Daten der chemischen Untersuchungen mittels Mikrosonde zusammen mit denen der Stufenentgasungen eine numerische Teilung der Argon-Isotope auf die an der Mischung beteiligten Minerale. Dies ließ dann Rückschlüsse auf die Geochemie und die Altersstellung der an der Mischung beteiligten Minerale zu.

Bei allen Auswertungsverfahren spielte die o.g. Argon-Umverteilung bei der Interpretation der erhaltenen Daten immer eine Rolle. Es mußte jeweils darauf geachtet werden, ob und welche Schritte der Stufenentgasungen davon betroffen waren. Bei einigen Präparaten spielte sie eine entscheidende Rolle für die Form des erhaltenen Spektrums, insbesondere bei den Präparaten die scheinbar reine Plagioklase darstellten. Aus der Gesamtheit der Daten konnte geschlossen werden, daß dies für die meisten Präparate nicht zutraf und es konnten jeweils diejenigen Meßschritte bestimmt werden, die an der Argon-Umverteilung beteiligt waren, so daß diese für die Berechnung insbesondere des Zeitpunktes bzw. Zeitraumes der Alteration(en) nicht herangezogen wurden.

Der Zeitpunkt der Abkühlung des Plagioklases unter seine Schließtemperatur, als auch die Geschwindigkeit und den Zeitraum der Serzitzbildung konnte so bestimmt werden. Es bestätigte

sich, daß der Gabbro des Frankenstein eine ältere Intrusion (ca. 360 Ma) gegenüber den Intrusionen des Mittel- und Süd-Odenwaldes darstellt (ca. 330 Ma). Die Serizitbildung fand hier in dem Zeitraum zwischen 150 und 130 Ma statt, wobei nicht gesagt werden kann ob es ein kontinuierlicher Prozeß war, oder ob es eine mehrfache Serizitisierung in diesem Zeitraum gegeben hat. Auch synintrusive Serizitisierung der Plagioklase wurde festgestellt, die aber an der Gesamt-Serizitmenge keinen großen Anteil haben kann. Der genannte Zeitraum deckt sich mit den Zeiten der größten Versenkungstiefe dieses Gebietes seit dem Variscikum und der an anderen Mineralen festgestellten hydrothermalen Ereignissen. Dies zweiphasige Modell und die bei der Neutronenaktivierung stattfindende Argon-Umverteilung konnte mittels einer numerischen Simulation einiger Stufenentgasungen bestätigt werden.

Im Falle der Andesite der Bande-Médiane (Nord-Vogesen) ist die Interpretation der auf dieselbe Weise wie im Frankenstein-Gabbro gewonnenen Daten nicht so einfach. Bereits die chemischen Untersuchungen der Serizite und Plagioklase zeigen Unterschiede auf. So besitzen die Plagioklase teilweise ca. 70 - 80 mol-% Anorthit (Labradorit/Bytownit), zum Teil aber auch nur 30 mol-% (Oligoklas/Andesin). Alle Plagioklase haben aber Tieftemperatur-Struktur. Bei den Seriziten konnten sowohl der 1M-Polytyp als auch in einem Präparat der 2M-Polytyp nachgewiesen werden. Sie haben zum Teil unterschiedliche K-Gehalte, Korngrößen und Morphologie. Andere Minerale waren in den Untersuchungspräparaten nicht nachweisbar.

Hier spielt die Argon-Umverteilung bei der Neutronenaktivierung ebenso eine Rolle wie bei den Gabbro-Präparaten. Die meisten $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungsspektren sind sattelförmig, zeigen aber zum Teil große Unterschiede zu denen der Frankenstein-Gabbro-Präparate. Trägt man die erhaltenen Daten in dieselbe Art von Isotopenkorrelationsdiagrammen ein wie die der Gabbro-Präparate, so erhält man meist keine linearen Zusammenhänge der Meßpunkte. Dies alles deutet auf eine Vielphasigkeit der untersuchten Präparate an. Hier ist eine numerische Teilung der Argon-Isotope zur Bestimmung der jeweiligen Alterswerte nicht einfach möglich. Die Argon-Umverteilung könnte sich hier wie bei einigen des Frankenstein-Gabbro auf alle Meßwerte aber auch nur auf die ersten Schritte einer Stufenentgasung ausgewirkt haben.

Aus der Gesamtheit der Daten konnte auf eine mindestens zweifache Serizitisierung des Plagioklases geschlossen werden. Das Alter des Plagioklases selbst konnte zeitlich nicht exakt eingeordnet werden (ca. 450 Ma ?). Es zeigten sich zwei Phasen der Serizitbildung, einmal im Jura, wahrscheinlich im selben Zeitraum wie im Frankenstein-Gabbro, und zum zweiten im Karbon, in denen die Intrusionen der den Andesit umgebenden Gesteine entstanden bzw. abgekühlt sind.

Die ermittelten Alterswerte sind plausibel, da der Andesit nach Geländebeobachtungen älter sein muß als die ihn umgebenden Granitoide. Fluidfluß und damit eine Alteration des Andesits sind bei seiner tektonisch bedingten Einbringung in die Granitoidintrusionen nicht unwahrscheinlich und eine Serizitbildung im Zeitraum der größten Versenkungstiefe wie im Frankenstein ebenfalls wahrscheinlich. Die Simulation einiger Stufenentgasungen zeigte die Plausibilität dieses Drei-Phasen-Modells. Sie zeigten zudem, daß die Argon-Umverteilung keine größere Rolle spielen muß.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse an den sericitisierten Plagioklasen die Verwendbarkeit von Mischsystemen für die Bestimmung der Abkühl- bzw. Bildungsalter der beteiligten Minerale. Sie ist im Falle eines einmaligen Sericitisierungsprozesses, also eines zweiphasigen Systems, immer eindeutig. Dabei müssen das jeweilige Auswertungsverfahren und die benutzten Diagramme den jeweiligen Gegebenheiten, d.h. in Bezug auf Plagioklas-Sericit-Mengenverhältnisse, K-Gehalte und Altersunterschiede etc., entsprechend ausgewählt werden. Bei Mehrphasensystemen ist die Interpretation meist nicht eindeutig möglich, da das System durch die Argon-Isotopien und die in dieser Arbeit zusätzlich gemachten Untersuchungen (Mikrosondenmessungen etc.) alleine unterbestimmt ist. Es sind aber trotzdem Aussagen über die Alter der beteiligten Minerale möglich.

Insgesamt ergaben die Untersuchungen der hydrothermal gebildeten bzw. alterierten Minerale, daß es möglich ist, Aussagen über die Stärke, den Zeitpunkt bzw. Zeitraum eines solchen Ereignisses sowie über die daran beteiligten Komponenten zu machen – unter Verwendung entsprechender Minerale/Präparate und Arbeitsmittel.

Abstract

Argon-geochemistry of hydrothermally formed minerals (Zeolites; Sericites in Plagioclase)

In this study the argon geochemistry of minerals which were formed or altered under hydrothermal conditions was investigated. These minerals included zeolites, analcimes, prehnites and tourmalines, the geochemistry of which was considered in terms of fluid-rock interaction. Information concerning the age and timing of hydrothermal activity in the systems studied was also expected by-product. Mineral alteration was also investigated, mainly with respect to the sericitization of plagioclase. The main aim was to determine the intensity of alteration and constrain the timing of this process.

Mass spectrometry was used for the measurement of the argon-isotopes. In order to better characterize the minerals and to obtain more information for numeric computations and simulations, it was necessary to utilize additional research methods such as light- and electron-microscopy, micro-probe analysis and x-ray-diffractometry. Ages were determined by the conventional K-Ar and the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating method.

Regarding the zeolites and similar minerals, the main aim was to determine their argon geochemistry and to allocate different argon isotopes to potential sources. This should yield information about the modification of isotopic systems and the duration of fluid-rock interaction.

In the case of plagioclase alteration, the timing of sericitization under hydrothermal conditions was investigated. Here the main question relates to the kinetics of the process of mineral alteration. The plagioclase could have been sericitized rapidly and episodically, rapidly and

poly-episodically, or slowly and continuously. Constraints about the rates and nature of reaction should be provided by samples from a location in the Odenwald, which had already been investigated in a previous study. The results obtained, then were compared with samples from another area (Vosges).

By applying different analytical procedures, established as well as unestablished methods the problems encountered were solved. In the case of zeolites and similar minerals it was necessary to accurately calibrate the mass spectrometer, because of the small argon contents of those minerals. Additional attention was paid to thermal loss of argon from the minerals during neutron activation.

In the case of sericitized plagioclase a new method had to be developed that made it possible to determine the argon geochemistry of both minerals separately, as mechanical separation was not possible. Based upon the well-known chemical composition of both minerals, and a numerical process, as well as some other analytical procedures (isotope correlation diagrams, simulation of degassing), conclusions could be drawn concerning the time or period of formation and the pertaining fluid flow.

The argon isotopes of hydrothermally formed minerals (zeolites etc.) were determined by the step heating technique, which yields information about the argon isotope distribution within the minerals. Additionally, some minerals were degassed by total fusion in order to obtain more information about argon content, isotope ratios etc.. Neutron activation was also performed to test the retentivity and lattice stability of these minerals under irradiation-conditions and their usefulness for age determination by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating technique.

It could be shown that some zeolites contain unusual argon isotope signatures with $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios less than the atmospheric value. Others did not exhibit this phenomenon and had larger than atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios. This finding was independent of the type of zeolite. Other hydrothermally formed minerals with a more compact lattice structure did not show these differences in argon isotope ratios. They all had typical isotope ratios with normal proportions of atmospheric and radiogenic argon.

The zeolites in particular showed that air resp. argon was absorbed under atmospheric conditions and then released under the conditions of ultrahigh vacuum. This was demonstrated by an experiment in which the argon isotopes were measured after different storage times in the ultrahigh vacuum apparatus. Samples measured first had higher argon contents than those measured later. This means that domains with differing retentivities exist in zeolites. Isotope ratios in this domains could be obtained by the step heating procedure. The domains in the zeolites which exchange argon easily always have atmospheric like argon ratios, whereas the more retentive domains have lower or higher ratios.

The study of the hydrothermally formed minerals identify different argon reservoirs. One source is the decay of potassium which will increase the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio. Using the irradiated separates it could be demonstrated that nearly all potassium lies within the low retentivity-domain. No significant amounts of argon have been contributed by potassium decay. However, it was shown that the ^{37}Ar (from irradiation of calcium) was much better retained within these

separates.

There is no plausible explanation for this zeolite behaviour because an investigation of the different domains is very difficult, if not impossible. Diffusion investigations of additionally tested prehnites showed that different argon isotopes have different degassing characteristics. Zeolites may show a similar behaviour. Other analyzed minerals (analcime and tourmaline) did not exhibit such differences. For analcime these differences cannot be excluded as the data set is limited. Only the tourmaline shows similar degassing characteristics for all argon isotopes.

This points to an inhomogeneous distribution of argon and neutron target nuclei (e.g. potassium) within the minerals. This distribution could be influenced by mineral or fluid inclusions. Based on x-ray diffractometry mineral inclusions can be excluded, but fluid inclusions may be present.

The unusual argon isotope signatures cannot only be explained by retentivity investigations alone. Given the available data, it is possible that fractioning of argon isotopes took place. This could have happened in the analytical device, during degassing, formation of minerals, or during a subsequent fluid flow event. Due to preliminary investigations of the analytical device the first two possibilities are unlikely, because deviations in the observed argon isotope ratios are larger than expected from these effects. Thus the last two possibilities must be taken into account. However, the available data do not allow a decision to be made between them. It is possible that during the hydrothermal formation of the minerals, a fluid containing lower-than-atmospheric argon ratios caused an isotope shift. It is, however, possible that under certain conditions the lattice of the mineral does not change, but argon resp. a fluid nevertheless exchanges with the mineral.

This, in particular, holds true for the measured zeolites where argon could not be clearly assigned to certain sources. In such cases, these minerals are unsuitable for dating purposes. In contrast, other hydrothermally formed minerals (e.g. prehnite, tourmaline) show no such exchange reactions and are, in principle, useful for K-Ar dating. Due to low K-content, however, these minerals are susceptible for argon uptake from other sources than in-situ-radiogenic formation.

To sum up, some zeolites are useful as a tracer for argon and fluid flow but not suitable for accurate age determination. This may not hold true for all types of zeolites, because according to the literature some have been successfully used in K-Ar dating. In evaluation their suitability each case has to be treated individually – depending on the application. The other minerals (analcime, prehnite, tourmaline) are potential K-Ar chronometers, but the usefulness is limited by low K-contents. Age data have therefore to be interpreted with care.

In the case of plagioclase sericitization under hydrothermal conditions remarkable differences in chemical composition, argon isotope ratios, times and periods of formation, and fluid flow were observed in the two investigation areas.

Chemical compositions of plagioclases and sericites from the Frankenstein-Gabbro were similar to those analyzed by Kirsch (1989). The plagioclase could be identified as labradorite (An-content of 60 - 70 mol-%), with a low-temperature structure. The sericites were mainly 1M-

polytypes with possible 2M-polytypes present. In addition, chlorite, epidote, uralite and calcite could be found as a product of hydrothermal overprint. The separates analyzed showed only minor contents of those minerals, if any. Such impurities had no influence on the results.

Argon isotopes were determined by conventional K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating techniques applying well known as well as new analytical procedures. The irradiated separates had to be tested whether argon was lost during neutron-activation. This was not the case. The advantage of step heating is that data represents the argon isotope distribution of the minerals in a mixture. Despite the disadvantage caused by recoil-induced argon redistribution during irradiation, which made it difficult to allocate the argon to the minerals in a mixture, this was the preferred measurement technique.

Upon step heating all Frankenstein-separates showed saddle-shaped spectra. This is due to the mixture of plagioclase and sericite both having different ages and diffusion characteristics. From step heating data the distinct diffusion characteristics could be determined.

The obtained data were evaluated using isotope correlation diagrams. In these diagrams the measuring points showed almost linear arrays, due to the presence of two phases in the investigated mixing system. In each case an extrapolation was possible towards the end members of the two-phase mixture, plagioclase on the one and sericite on the other side. Thus, a determination of argon content in sericite and plagioclase was possible.

In combination, the chemical data of both minerals and the step heating results made it possible to distribute the argon isotopes among the minerals within mixtures. This led to geochemistry and thus to age information of the minerals in those mixtures.

Argon redistribution has to be taken into account for all analytical procedures and interpretations described so far. Important was to assess which steps were affected during a step heating routine. In some separates argon redistribution played a crucial role in shaping of the spectra, in particular in those of almost pure plagioclase. All other separates did not show these effects, making it possible to identify those points which were affected by argon redistribution, so that they could be excluded from the calculation of alteration events age.

From the data it was possible to obtain plagioclase cooling ages and information regarding the kinetics, as well as the timing of the sericitization process. It could be confirmed that the Frankenstein-Gabbro is older (approx. 360 Ma) compared to other intrusions of the central and southern Odenwald (approx. 330 Ma). The formation of sericite probably took place between 150 and 130 Ma. Whether the process was continuous or formed by multiple distinct events could not be established. Synintrusive sericite formation could be determined which, however, consists only a small fraction of the bulk sericite. The alteration age inferred coincides with the time of the thickest sedimentary cover and is identical with the ages of other minerals formed during hydrothermal events. This two-phase model and argon redistribution during irradiation was confirmed by means of a numeric simulation of the stepwise heating of some separates.

For the Bande-Médiane andesites (northern Vosges) interpretation of data was much more difficult. Results of chemical analysis from the sericites and plagioclases show differences. The plagioclase is either labradorite/bytownite (An-content 70 - 80 mol-%) or oligoclase/andesine

(only 30 mol-% An), all showing low-temperature structures. The sericites are 1M-polytypes, only in one separate 2M-polytypes were recorded. In part they exhibit different K-content and different grain sizes with distinct morphologies. No other minerals could be found in the separates used for measurement.

Similar to the Frankenstein separates, argon redistribution during irradiation was shown to have played a role. Most $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating spectra are saddle-shaped. Some of them, however, showed large differences to those of the gabbro separates. The isotope correlation diagrams usually did not show linear arrays of the data points. This points to a polyphase nature of the investigated separates. The numerical distribution of the argon isotopes and the determination of age data for the individual mineral phases was not as simple as for the gabbro separates. Argon redistribution took place during the neutron-activation and affected all steps of the step heating, as has been shown for only some gabbro separates/steps.

According to the obtained data and their evaluation, sericitization of the plagioclase must have occurred at least twice. The age of the plagioclase itself could not be determined precisely (approx. 450 Ma?). Two periods of sericitization can be demonstrated: the first during the Carboniferous (time of the intrusion of the granitoid that surround the andesite) and the second occurred in Jurassic (same period as for the Frankenstein-Gabbro).

The obtained ages are plausible because the andesite must be older than the surrounding granitoid rocks. Fluid flow and related alteration of the andesite may have occurred during the tectonic activity that displaced the andesite to its present position. An alteration also seems likely for the period when the andesite was buried under the thickest sedimentary cover. Degassing simulations of some step heatings support well this three-phase model. It is demonstrated that argon redistribution does not play a more important role than in most Frankenstein separates.

Altogether, the results from the sericitized plagioclase show the usefulness of those systems for the analysis of the cooling resp. formation ages of the minerals involved. In the case of a two-phase system, the age data are unequivocal. The analytical procedures and diagrams applied have to be adjusted to the respective conditions, i.e. the plagioclase/sericite proportions, K-contents and age differences. Interpretation of data from multi-phase systems are usually not unequivocal, because the systems are not accurately defined due to argon isotopes and the investigations (i.e. microprobe etc.) done in this work. Nevertheless, statements could be made concerning the age of minerals in such mixed systems.

Altogether, this investigation of hydrothermally formed and altered minerals demonstrate that it is possible to draw conclusions concerning the intensity, time, duration and the involved components of such an event, provided that the appropriate minerals/separates and analytical procedures are applied.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Elementgeochemie in der Forschung

Die Geochemie beschäftigt sich mit dem Vorkommen der verschiedenen chemischen Elemente im Sonnensystem und auf der Erde. Je nach Elementgruppen oder Reservoiren (Geosphären und Unterteilungen), in denen die Elemente vorkommen, können Teildisziplinen unterschieden werden. Mittels systematischer Analytik wird das gesamte chemische Inventar der Erde dokumentiert. Zu jedem Element gehört eine eigene Geochemie, was zum Beispiel im Aufbau des "Handbook of Geochemistry" von WEDEPOHL (1969) zum Ausdruck kommt. Gefragt wird nach den absoluten und relativen Häufigkeiten und den Beziehungen der Elemente zueinander.

Geochemische Bestandsaufnahmen sind wichtig bei der Untersuchung mineralogischer und geologischer Fakten und Prozesse. Soweit zwei oder mehrere stabile Isotope eines Elementes existieren, erweitert die sog. Isotopengeochemie den Forschungsrahmen und den Katalog beantwortbarer geochemischer Fragen. Die Gründe dafür liegen in der zeitlichen Veränderlichkeit der Häufigkeiten radioaktiver Isotope, der dadurch ermöglichten Zeitbestimmung sowie in der prozessbezogenen und temperaturabhängigen Variation von Isotopenverhältnissen einiger Elemente wie z.B. H, C, N, O, S. Die Geochemie stellt heutzutage einen wesentlichen Bestandteil jeder geowissenschaftlichen Forschung dar.

Ein wichtiges Forschungsgebiet der Geochemie ist die Geochemie der Edelgase (Helium, Neon, Argon bis Radon). Das hat im wesentlichen zwei Gründe. Zum einen verhalten sie sich wegen ihrer chemischen Inertheit gewissermaßen wie Isotope und liefern mit ihren milieuspezifischen Häufigkeitsverhältnissen genetische Bestimmungsgrößen, zum anderen enthalten sie besonders viele radiogene sowie durch nukleare Prozesse erzeugte radioaktive Isotope.

Das am häufigsten untersuchte Edelgas ist das Argon, was daraus resultiert, daß ^{40}Ar seit Entstehung der Erde unverhältnismäßig stark angereichert wurde. Es ist deshalb in fast allen natürlichen Stoffen vorhanden. Daraus resultieren Erkenntnisse auch über die Geschichte von Mineralen und Gesteinen. In der vorliegenden Arbeit werden Geochemie und Isotopengeochemie des Argons ausgewählter Gesteine und Mineralien untersucht, die unter der Einwirkung von Fluiden gebildet oder umgewandelt wurden.

1.2 Ziele der Arbeit

Geochemie und insbesondere Isotopengeochemie sind besonders geeignet, Wechselwirkungen zu untersuchen, weil diese sich in Veränderungen relevanter Element- und Isotopenverhältnisse ausdrücken. Speziell Isotope können als Tracer solcher Prozesse eingesetzt werden. Seit jeher ist die chronometrische Geochemie mit dem Problem der Gestein-Fluid-Wechselwirkung indirekt (und gelegentlich auch direkt) befaßt, weil dabei wesentliche Voraussetzungen der Datierung tangiert werden. Das Thema des Graduiertenkollegs "Einwirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgesteine", in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde, ließ eine große Zahl von Themengebieten zu, aus denen ausgewählt werden mußte.

Frühere Arbeiten am Laboratorium für Geochronologie in dieser Richtung, die mit DFG-Schwerpunktthemen wie "Intraformationale Lagerstättenbildung" oder "Kinetik mineralbildender Prozesse" verknüpft waren, legten nahe, sich mit der Wirkung fluider Phasen in der Mineralisation und bei der Alteration von Gesteinen bzw. deren Mineralen zu befassen. Ausgewählte Minerale aus den genannten Bereichen sollten näher betrachtet und aus den Argon-Isotopengehalten auf ihre Verwendbarkeit als Chronometer der fluidalgeprägten Prozesse bzw. als Tracer der beteiligten Fluide und Isotope geschlossen werden. Zwei Milieu-Schwerpunkte boten sich an: epigentische Mineralisation und Serizitisierung von Plagioklas.

1.2.1 Zeolithe und andere Minerale hydrothermaler Bildung

Im Fall der fluidgenerierten Minerale sollte die Isotopen-Geochemie des Argons in Zeolithen (Chabasit, Harmotom) und anderen hydrothermal gebildeten Mineralen (Analcim, Prehnit, Turmalin) untersucht werden. Hier war die Frage, welche Art von Argon diese Minerale bei ihrer relativ offenen Gitterstruktur enthalten und ob sie gerade deswegen oder trotz dieser Eigenschaft brauchbare K-Ar-Chronometer darstellen. Im wesentlichen Minerale aus dem Harz und der Saar-Nahe-Zone sollten als Testobjekte dienen.

Diese Mineralspezies führen im allgemeinen kleine Mengen an Kalium und unterschiedlich große Mengen von Argon. Ihre Argon-Isotopie ist aber weitgehend unbekannt oder unverstanden. Ungewöhnliche Argon-Isotopien waren schon immer Gegenstand geochemischer Forschung. Minerale wie Cordierit und Sodalith wurden so z.B. als Fehlerquellen der Ar-Chronometrie erkannt. Auch Noseane des quartären Eifelvulkanismus wiesen ungewöhnliche Argon-Isotopien auf, die auf deren Wechselwirkung mit unterschiedlichen Fluiden zurückgeführt werden konnten (LIPPOLT et al. 1990). Diese Minerale sind bekannt dafür, daß sie Speicherkapazitäten für gitterunspezifische Fremdelemente haben. Aus diesem Grunde wurden die genannten Minerale der Zeolith-Gruppe als Ziel-Objekte ausgewählt. Zeolithe standen bislang in der Edelgas-Isotopengeochemie nicht im Mittelpunkt der Forschung. Es galt zu prüfen, ob auf den potentiellen Speicherplätzen Argon vorkommt und welche Aussagen über dessen Isotopie getroffen werden kann. Dieses Argon könnte sowohl gewöhnlicher als auch radiogener Natur sein.

Um die Mengen und die Art des Argons in den genannten Mineralen zu bestimmen, wurden zwei Entgasungsverfahren angewendet. Zum einen wurden die Entgasung (Mengen-, Tempera-

turabhängigkeit) der hergestellten Mineral-Präparate unmittelbar in einem oder in einer Serie von Entgasungsschritten ("Temperaturstufen") untersucht, zum anderen wurden der Entgasung eine Neutronenaktivierung vorangestellt. Damit sollten sowohl die Original-Isotopie als auch die Isotopenverteilungen nach der Bestrahlung erkannt werden. Damit können Informationen über die Argon-Kinetik und das Ar-Rückhaltevermögen in den Mineralen gewonnen werden. Beim Neutronenaktivierungsverfahren ergeben sich über die nukleogenen Argonisotope zusätzliche Informationen über die Elemente K, Ca und Cl in den Präparaten.

Alles in allem wurde in jedem Falle nach drei Antworten gesucht: Enthalten diese Minerale Argon, liefert dieses Argon zeitliche und/oder genetische Informationen bezüglich der Minerale bzw. der beteiligten Fluide.

1.2.2 Hydrothermaler Serizit in Plagioklas

Die Serizitisierung sollte anhand von serizitisierten Plagioklasen aus basischen Magmatiten intensiver untersucht werden, als das bis dahin im Rahmen eines DFG-finanzierten Forschungsprojektes und einer Dissertation (KIRSCH 1989) getan werden konnte. Die Altersfrage der Serizitisierung und die Art des durch sie in die Plagioklase gebrachten Argons waren die herausragenden Fragen. Allgemein gesehen ist damit die Argon-Isotopie von Zwei- bzw. Mehrphasensystemen, die durch epigenetische hydrothermale Vorgänge auf Minerale älterer gesteinsbildender Phasen entstanden sind, Gegenstand des Forschungsinteresses.

Die Serizitisierung beruht auf der fluidalbedingten Zufuhr von Kalium (und anderen Elementen) in den vorhandenen Plagioklas, wobei im Zuge einer Alteration Serizit entsteht. Diese hydrothermale Alteration führt zu einer Änderung des K-Ar-Systems des Gesteins und insbesondere des Mineralgemisches Plagioklas-Serizit. Je nach Auftreten und Häufigkeit solcher Prozesse ergeben sich unterschiedliche Argon-Isotopien der Mehrphasengemische. Die Bestimmung von Häufigkeit und Dauer solcher Prozesse (einfach, mehrfach oder kontinuierlich) kann im Prinzip mit Hilfe der konventionellen K-Ar-Chronometrie erforscht werden (LIPPOLT & KIRSCH 1994a, b). Dabei kommen Präparate mit unterschiedlichen Plagioklas/Serizit-Anteilen zum Einsatz. Ungelöst blieben die Fragen, wieviele Serizitisierungen (d.h. Fluideinwirkungen) in solchen Plagioklasen präsent sind und sein können und wie eng ein derartiger Serizitisierungsvorgang zeitlich zu fassen ist. Nicht bearbeitet war auch die Frage, ob die Fluideinwirkung Argon nicht nur aus dem eigentlichen Plagioklas austreibt, sondern möglicherweise auch einbringt.

Zur Untersuchung dieser Probleme werden hier sowohl die konventionelle als auch die Neutronenaktivierung-Technik ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) eingesetzt, zunächst zur Gewinnung von Gesamtargonaltern. Nach einer Evaluierung der bis dahin bekannten, aber bislang nicht als zusätzliche Informationsquelle herangezogenen $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Spektren bekam das zweite Meßverfahren einen vorrangigen Stellenwert. Dabei wurde in Kauf genommen, daß aufgrund der Mehrphasigkeit der Präparate methodisch bedingte Probleme (Nuklid-Rückstoß) die an sich offen liegenden Vorteile der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik schmälern könnten.

Aufbauend auf der Arbeit von KIRSCH (1989), wo sich als besonders geeignetes Gestein der Frankensteinkomplex im Odenwald erwies sollten die dort gewonnen Ergebnisse überprüft und

präzisiert werden. Der ermittelte Arbeitsansatz wurde auf ein anderes Gebiet bzw. auf eine andere geologische Grundsituation übertragen (Bande-Médiane-Andesit, Nord-Vogesen; Plutonit – Vulkanit). Alles in allem waren in diesem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit mithin im wesentlichen ebenfalls drei Fragen zu lösen: Können $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Spektren weiterführende, verlässlichere Informationen liefern, wie exakt kann ein Serizitisierungsvorgang zeitlich erfaßt werden, und ist prä-jurassischer Serizit in den untersuchten Plagioklasen vorhanden und welchen Anteil hat dieser.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Argon in der Geochemie

Das Edelgas Argon läßt sich für die Untersuchung der Entstehung und Entwicklung des Sonnensystems, der Erde und ihrer geologischen Formationen und Bestandteile verwenden. Neben Mineralen und Gesteinen können auch Wässer, Gaseinschlüsse in Gesteinen, Erdgase und andere Flüssigkeiten und Gase Argon enthalten. Die Verhältnisse der einzelnen Isotope spielen eine entscheidende Rolle, denn sie geben Auskunft über die Komposition und Veränderungen der betrachteten Reservoirs Auskunft (vgl. u.a. WEDEPOHL, 1969).

Ausgangspunkt sämtlicher Überlegungen ist die primordiale, d.h. die ursprüngliche Zusammensetzung der Argon-Isotope bei der Entstehung des Sonnensystems. Diese Isotopie kann mittels des Sonnenwindes bestimmt werden, und zwar über die Untersuchung von Meteoriten und anderer Himmelskörper, die auf die Erde treffen.

Zur Entschlüsselung des Aufbaus und der Zusammensetzung des Erdinneren eignen sich als Studienobjekte für die Argon-Isotopie insbesondere alle magmatischen Gesteine, die direkt aus dem Erdinneren an die Oberfläche treten. Dazu zählen die Gesteine der mittelozeanischen Rücken (*Mid Ocean Ridge Basalt*) sowie die durch Magmakissen, sog. Plumes entstandenen Inselketten (*Ocean Insular Basalt*) und kontinentalen Intraplattenbasalte. Plumes sind sehr heiße Bereiche des Erdmantels, über denen sich durch Verschiebung der Krustenplatten Inselketten (z.B. Hawaii-Inselkette) oder kontinentale Vulkangebiete bilden (z.B. Eifel). Darüber hinaus bieten aber auch alle anderen Effusivgesteine die Möglichkeit der Untersuchung der Argon-Isotopie des Erdinneren.

Für die Untersuchung der Argon-Geochemie der oberen Schichten der Erde eignen sich alle Gesteine und Minerale, die Argon speichern und über längere Zeiträume bewahren können. Ebenso lassen sich aus in den Mineralen und Gesteinen enthaltenen Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen Rückschlüsse auf ihre Entstehungsgeschichte und ihre Veränderung ziehen. Die Argon-Isotopie von Wässern (Formationswässern, Mineralwässern, etc.) trägt bei zur Rekonstruktion ihrer Zusammensetzung und der Wechselwirkung mit den Gesteinen (z.B. bei Tektonik, Gebirgsbildung).

In Kombination mit der Analyse anderer chemischer Elemente (z.B. He, Ne, N oder O) lassen sich also Rückschlüsse auf die Entstehung des Sonnensystems und der Erde sowie auf Veränderungen an der Oberfläche und im Erdinneren ziehen. Ebenso lassen die geochemischen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Entstehung und Veränderung der Atmosphäre, die Herkunft der Gesteine sowie den Ausgangspunkt und die Zirkulation von Wässern zu. Von besonderem Interesse sind die Wechselwirkungen von Wässern mit Gesteinen und daraus resultierende Überprägungen und Veränderungen (Verwitterung, Alteration, Metamorphose, etc.) zu deren Entschlüsselung die (Argon-)Geochemie einen entscheidenden Beitrag leisten kann.

2.2 Herkunft und Entwicklung des Argons in Mineralen

2.2.1 Argon in Mineralen

Obwohl Argon kein echter Gitterbestandteil eines Minerals ist, ist es trotzdem in den meisten Mineralen nachweisbar. Dieser Argon-Gehalt der Minerale kann verschiedener Herkunft sein. Einmal kann Argon durch Kernzerfall von Kalium entstehen (vgl. Ab. 2.2.2), welches dann den Platz des vormaligen Gitterbausteins übernimmt. Das Argon dieser Herkunft bezeichnet man als *in-situ-radiogenes Argon*, was in der vorliegenden Arbeit mit $^{40}\text{Ar}^*$ gekennzeichnet wird.

Eine zweite Quelle von natürlich vorkommendem Argon ist der Beschuß von Mineralen durch kosmische Strahlung. Hierbei werden durch Kernprozesse Argon-Isotope gebildet. Das Auftreten dieses Argons ist davon abhängig, welche Sphäre untersucht wird. Kosmische Gesteine und Minerale (z.B. Mondgestein, Asteroiden) beinhalten weit mehr auf diese Weise entstandenes Argon als irdische Minerale. Bei diesen tritt diese Argon-Komponente weit weniger auf, da die Atmosphäre die meiste kosmische Strahlung absorbiert.

Eine dritte Quelle von Argon ergibt sich aus dem Ausgangsmaterial und dem Bildungsmilieu eines neu entstehenden Minerals (Vorläufermineral(e), Magmen, Lösungen, Fluide). Dabei kann Argon aus der Vorgeschichte oder dem Transportmedium übernommen und unmittelbar eingebaut werden (im Festkörper, aber auch als Fluid- oder Gaseinschluß), es kann aber genauso nachträglich, z.B. im Zuge einer Metamorphose oder Alteration in das System eingeführt werden.

Eine vierte Quelle ist die Atmosphäre, woran Argon einen Anteil von 0.937 ± 0.011 Vol% (KELLAS, 1895) besitzt. Dieses Argon kann bei oberflächennah entstehenden Mineralen in die Gitterstruktur eindringen. Kontaminationen von Mineralen im Labor sind unter bestimmten Bedingungen nicht ausschließbar. Dieses atmosphärische Argon besitzt ein charakteristisches Isotopenverhältnis und wird als *atmosphärisches Argon* bezeichnet.

Alle diese Quellen können die Argon-Isotopie eines Minerals in variablem Ausmaß beeinflussen. Insbesondere durch Temperaturerhöhung, Umkristallisation oder andere Veränderungen der Umgebungsbedingungen kann sich die Isotopie des Argons ändern. Dies erlaubt dann aber wiederum Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte des Minerals bzw. Gesteins. In kaliumführenden Mineralen, insbesondere in alten Gesteinen, überwiegt im Normalfall das in-situ-radiogene Argon und kann dann dem Zweck der isotopischen Altersbestimmung dienen. Die Bestimmung

der anderen Argon-Komponenten ist bei K-armen oder sehr jungen Mineralen nach Abzug der radiogenen Komponente möglich.

2.2.2 Radiogenes Argon ($^{40}\text{Ar}^*$) aus ^{40}K -Zerfall

Kalium besitzt ein sehr langlebiges radioaktives Isotop, das ^{40}K , das einen Anteil von 0.01167% am Gesamt-Kalium-Gehalt aufweist (s. u.a. STEIGER & JÄGER 1977, vgl. Tab. 2.1). ^{40}K zerfällt dual in ^{40}Ar (10.48%) und ^{40}Ca (89.52%) mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2}=1.25$ Ga (DALRYMPLE & LANPHERE 1969, DICKIN 1995, MCDUGALL & HARRISON 1988, 1999). Ein Zerfallsschema ist in Abb.2.1 wiedergegeben.

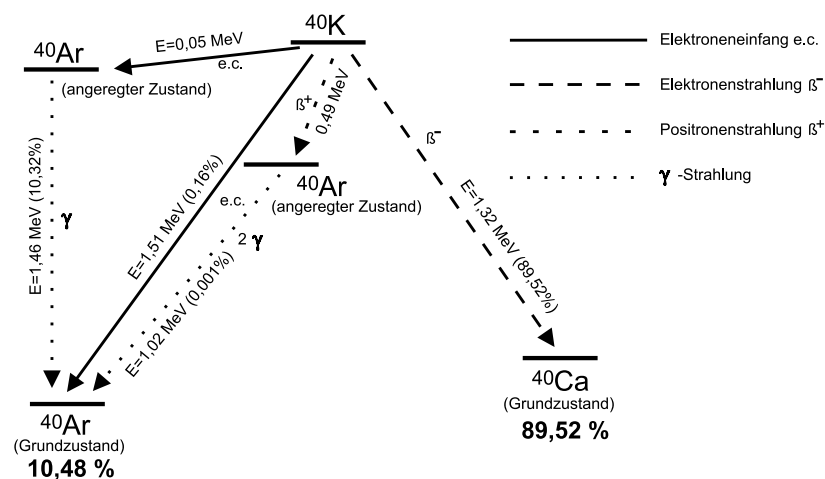


Abbildung 2.1: Zerfallsschema von ^{40}K (modifiziert aus DALRYMPLE & LANPHERE 1969, FAURE 1986, MCDUGALL & HARRISON 1999)

Die Zerfallsarten sind β^+ , β^- und Elektroneneinfang. Die Zerfallskonstanten sind $\lambda_{\beta^-} = 4.962 \cdot 10^{-10} a^{-1}$, $\lambda_{e_1} = 0.572 \cdot 10^{-10} a^{-1}$ und $\lambda_{e_2} = 0.0088 \cdot 10^{-10} a^{-1}$, mit $\lambda_e = \lambda_{e_1} + \lambda_{e_2}$ und $\lambda = \lambda_e + \lambda_{\beta^-} = 5.543 \cdot 10^{-10} a^{-1}$ (festgelegt in STEIGER & JÄGER 1977). In der Tabelle 2.1 sind die Isotopenhäufigkeiten von Kalium und die Halbwertszeit von ^{40}K aufgelistet.

Tabelle 2.1: Relative Isotopenhäufigkeit und Halbwertszeiten (aus GARNER et al. 1975, STEIGER & JÄGER 1977, SEELMANN-EGGEBERT 1981) von Kalium

Isotop	^{39}K	^{40}K	^{41}K
Isotopenhäufigkeit	93.2581%	0.01167%	6.7302%
Halbwertszeit	stabil	$1.25 \cdot 10^9$ a	stabil

Neben den stabilen Argon-Isotopen, ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar , existieren noch weitere, radioaktive Argon-Isotope, die aus verschiedenen Quellen stammen und durch unterschiedliche Prozesse entstehen können. In Tab. 2.2 sind die für diese Arbeit wichtigen Argon-Isotope mit ihren Halbwertszeiten dargestellt.

Tabelle 2.2: Relative Isotopenhäufigkeiten des atmosphärischen Argons und Halbwertszeiten der für diese Arbeit relevanten instabilen Argon-Isotope (s. u.a. NIER 1950, SEELMANN-EGGEBERT 1981)

Isotop	^{36}Ar	^{37}Ar	^{38}Ar	^{39}Ar	^{40}Ar
Isotopenhäufigkeit	0.3364%	instabil	0.0632%	instabil	99.600%
Halbwertszeit	stabil	35.0d	stabil	269a	stabil

2.2.3 Gewöhnliches Argon

Als gewöhnliches Argon bezeichnet man die Argon-Komponenten, die nicht in-situ durch radioaktiven Zerfall von ^{40}K entstanden sind. Diese können aus unterschiedlichen geologischen Quellen stammen.

2.2.3.1 Atmosphärisches Argon

Daß nahezu alles in der Atmosphäre vorkommende ^{40}Ar auf den radioaktiven Zerfall von ^{40}K zurückzuführen ist, stellte v. WEIZSÄCKER (1937) bereits sehr früh fest. Geht man von den Argon-Isotopen-Verhältnissen der Atmosphäre aus, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ und $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 5.32$ (NIER 1950), sieht man, daß sich die Argon-Isotopie der Erdatmosphäre im Laufe der Zeit verändert haben muß, da die primordiale Isotopen-Zusammensetzung anders ist.

In der primordialen Zusammensetzung spielt ^{40}Ar nur eine sehr untergeordnete Rolle: ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$ (s. u.a. OZIMA & PODOSEK 1983, KUNZ 1999). Das $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnis liegt wie in der Atmosphäre bei 5.32. Es wird angenommen, und wurde immer wieder bestätigt (s. u.a. NIER 1950, BLACK 1972, MAYER 1977, MURER et al. 1997, TRIELOFF et al. 2000), daß der Sonnenwind primordiale Verhältnisse dieser Größe aufweist. PEPIN (1998) hingegen wies einen Unterschied zwischen atmosphärischem und Sonnenwind- $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnis nach. Er stellte fest, daß der Sonnenwind durch ein Verhältnis zwischen 5.60 und 5.80 gekennzeichnet ist, was eine Abweichung vom atmosphärischen Wert von ca. 5% bedeuten würde.

In allen Schichten der Erde, vom Kern bis zur Oberfläche, wird durch den radioaktiven Zerfall von ^{40}K ^{40}Ar erzeugt. Die Erhöhung des $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses in der Atmosphäre kann nur durch die Entgasung dieser Reservoirs des Erdinneren erklärt werden (s. u.a. RANKAMA 1954, 1963, ALLÉGRE et al. 1987). Das aus der Atmosphäre stammende Argon ist normalerweise durch die Menge des gemessenen ^{36}Ar gekennzeichnet, da kein Zerfall oder sonstige kernphysikalische Ursachen bekannt sind, die nennenswerte Mengen an ^{36}Ar erzeugen. Über das bekannte Nuklid-Verhältnis von ^{40}Ar zu ^{36}Ar kann normalerweise die Menge des atmosphärischen ^{40}Ar in einem Mineral bestimmt werden. Dieses atmosphärische Argon kann während einer oberflächennahen Bildung von Mineralen direkt oder auf Umwegen über z.B. in Fluiden gelöstes Argon aufgenommen werden (vgl. UKap. 2.5).

2.2.3.2 Gewöhnliches Argon nicht atmosphärischer Zusammensetzung

In allen Mineralen, bei denen ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis größer als das der Atmosphäre gemessen wird, kann eine Unterscheidung zwischen in-situ-radiogenem und atmosphärischen Argon getroffen werden. Das dritte stabile Argon-Isotop (^{38}Ar) dient hierbei nur der analytischen Kontrolle, da der Wert des $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses konstant ist und sich im Laufe der Erdgeschichte nicht verändert hat (vgl. UAb. 2.2.3.1).

Neben diesen beiden Komponenten kann allerdings Argon aus anderen Quellen in Mineralen vorhanden sein (vgl. u.a. DAMON et al. 1967). Dieses Argon läßt sich nicht so leicht einem bestimmten Reservoir zuordnen, obwohl verschiedene Untersuchungsmethoden, z.B. die Neutronenaktivierungstechnik (vgl. UKap. 2.3), einen Hinweis auf die unterschiedlichen Reservoirs geben können. Eine Erhöhung oder Erniedrigung der scheinbar in-situ-radiogenen Komponente kann u.a. über einen angenommenen, plausiblen Alterswert eines Minerals entdeckt werden. Es sind mehrere Szenarien denkbar, unter denen sich die scheinbar in-situ-radiogene Komponente des Argons als Mischung dieser verschiedenen Reservoirs erweisen kann. Ursachen für solche Veränderungen der Argon-Isotopien können entweder Verlust von Argon, bei z.B. einer Temperaturerhöhung (z.B. Metamorphose) durch kinetische Prozesse, sein (vgl. Ab. 2.5.2) oder aber Argon-Zufuhr.

Je nach Bildungsumständen werden zwei Überschuß-Argon-Komponenten unterschieden:

Erebttes Argon: Eine grundlegende Voraussetzung für eine korrekt funktionierende K-Ar-Uhr ist die vollständige Entfernung von Argon aus dem Mineral bei seiner Entstehung, bzw. Umwandlung. Es darf bestenfalls eine berechenbare Menge an atmosphärischem Argon enthalten sein. Durch eine nicht vollständige Abgabe von ^{40}Ar , z.B. bei einer Metamorphose, kann ^{40}Ar als "ererbte" in der Probe verbleiben und so zu einer Erhöhung der scheinbaren in-situ-gebildeten radiogenen Argonmenge führen.

LANPHERE, DALRYMPLE (1976) zeigten an Plagioklasen, Biotiten und Pyroxenen, daß eine bestimmte Spektrenform bei der Stufenentgasung auf diese Art von Exzeß-Argon hinweisen können (vgl. UKap. 2.3).

Aufgenommenes (Exzeß-) Argon: Als aufgenommen bezeichnet man dasjenige Argon, welches neben dem atmosphärischen und dem ererbten Argon bei der Entstehung oder Umwandlung eines Minerals von außen her zugeführt wird (vgl. u.a. DAMON 1968, DALRYMPLE & LANPHERE 1969). Es hat ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis, das über, gelegentlich aber auch unter dem des atmosphärischen Argons von 295.5 liegen kann. Zur Identifizierung einer solchen Argon-Komponente kann unter Umständen $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ bzw. das bei der Neutronenaktivierung daraus entstehende $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ herangezogen werden. Unter anderem stellten KELLEY et al. (1986), TURNER (1988), TURNER & BANNON (1992) oder HARRISON et al. (1994) einen Zusammenhang von $^{40}\text{Ar}_E$ und $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ fest und konnten damit ihre gemessenen Argon-Isotopien bzw. Alterswerte korrigieren.

Die Quellen für solches Argon sind vielfältig. Eine sehr wichtiges Reservoir ist das Erdinnere. Hier sind insbesondere junge, vulkanische, direkt aus dem Erdinneren geförderte Magmen interessant. Im Falle der MORB sind $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse bis ca. 40000 bekannt (vgl. u.a. GRAHAM et al. 1997, MOREIRA et al. 1998). TRIELOFF et al. (2000) untersuchten u.a. auch die OIBs der Hawaiianischen Inselketten und Vulkanite auf Island und fanden dabei deutliche Unterschiede zu den gefundenen MORB-Werten. Das maximale $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis betrug hierbei ca. 10000. Dies sowie die Isotopie aller anderen Edelgase führte zu dem Schluß daß die Plumes aus einem anderen Reservoir schöpfen, als die MOR-Basalte.

DAMON & KULP (1958) stellten in Beryll, Turmalin, Magnetit, Calcit, Hornblende und Cordierit erhebliche Mengen an Exzeß-Argon fest, die offensichtlich bei der Mineralentstehung aus dem Magma aufgenommen wurden. Auch in Nephelin und Sodalith, welche in ihrer Gitterstruktur ebenfalls große Kanäle aufweisen, wurden erhebliche Mengen von Exzeß-Argon nachgewiesen (YORK et al. 1969). Diese Kanäle wurden als idealer Speicher für alle möglichen Gase identifiziert. An Nephelin bzw. dessen Flüssigkeitseinschlüssen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die zum Teil ebenfalls große Mengen an Exzeß-Argon zeigten (vgl. u.a. ZHIRKOV et al. (1968), PRASOLOV & TOLSTIKHIN 1969).

fraktioniertes atmosphärisches Argon: LIPPOLT et al. (1990) entdeckten in Noseanen des quartären Eifelvulkanismus ebenfalls Exzeß-Argon-Komponenten, aber ebenso $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse von < 290 , die als Fraktionierung von atmosphärischem Argon erklärt wurden. KANEOKA (1980) fand in vulkanischen Gesteinen des Mt. Usu auf Hokkaido $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse um 280, ein Wert, der ebenfalls deutlich unterhalb dem des atmosphärischen Argons ist. Dies wird ebenfalls durch eine Fraktionierung von atmosphärischem Argon, das über eine fluide Phase in eine Magmakammer transportiert wurde, erklärt. Ähnliche Argon-Isotopien wurden von KRUMMENACHER (1970) und NAGAO (1979) berichtet. ALTHAUS et al. (2000) stellten solch niedrige Argon-Verhältnisse ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ um 280) in Fluidaustritten der Ostkarpaten fest, die sie, analog zu den Vorgängen in einem Clusius-Trennrohr, mit Fraktionierung durch Thermodiffusion innerhalb von Rissen und Spalten erklären. Eine solche Fraktionierung kann in Gasen, aber auch innerhalb von fluiden Phasen nahe der Erdoberfläche aber auch in der tieferen Kruste stattfinden.

2.2.3.3 Nukleogenes und kosmogenes Argon

Durch die Radioaktivität von chemischen Elementen wie z.B. Uran oder Thorium (z.B. α -Zerfall), kann ebenfalls Argon durch Aktivierungsprozesse gebildet werden. Durch die Reaktion $^{35}\text{Cl}(\alpha, p)^{38}\text{Ar}$ kann z.B. ^{38}Ar entstehen, welches bei der Bestimmung der Argon-Isotopie mit berücksichtigt werden muß (vgl. u.a. WETHERILL & INGRAM 1953). Dieses zusätzliche Argon kann sich somit in allen irdischen Gesteinen und Mineralen befinden, die eine größere Menge von schweren radioaktiven Nukliden enthält.

Eine weitere Komponente ist das sog. kosmogene Argon, das durch kosmische Strahlung entstehen kann, aber auch durch Einfang von sekundär erzeugten Neutronen. Diese Komponente

kann in Meteoriten gemessen werden. In Eisenmeteoriten wird z.B. durch einen Spaltungsprozess Eisen in Kalium umgewandelt, welches anschließend zu Argon zerfällt (z.B. $^{56}\text{Fe} \xrightarrow{SP} ^{38}\text{K} \xrightarrow{\beta^+} ^{38}\text{Ar}$, bzw. $^{56}\text{Fe} \xrightarrow{SP} ^{36}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} ^{36}\text{Ar}$). Ebensolche Prozesse finden in Steinmeteoriten statt und führen dann zu einer Veränderung des primordialen Isotopenverhältnisses von ^{38}Ar zu ^{36}Ar , welches dann zwischen ca. 1:0.2-2 betragen kann (s. u.a. GENTNER & ZÄHRINGER 1955, 1957, KIRSTEN et al. 1963). Das kosmogen gebildete Argon spielt bei der Untersuchung extraterrestrischer Prozesse eine große Rolle. Für die Entwicklungen und Veränderungen auf der Erde sind sie aber zu vernachlässigen.

2.2.4 Kristallbau und Argon-Speicherung

Gesteine und deren Minerale bestehen normalerweise aus kristallin aufgebauten Gitterstrukturen. Ausnahmen bilden Gläser, die einen amorphen unregelmäßigen Strukturaufbau besitzen.

Das Grundgerüst der in dieser Arbeit untersuchten Minerale ist eine silikatische Struktur. Silikate bestehen aus SiO_4 -Tetraedern, welche sich in verschiedener Weise anordnen können: Gruppen, Ketten, Ringe oder Schichten, in denen jeweils Ionen, z.B. Kalium oder Calcium, die Verbindungen bilden (vgl. u.a. RÖSLER 1981, DEER et al. 1992).

Das aus dem Kalium durch radioaktiven Zerfall entstehende Argon verbleibt auf dem Gitterplatz des Mutternuklids, wenn nicht entsprechende äußere Bedingungen wie erhöhte Temperatur, Kristallumwandlungen, mechanische Kräfte etc. auf das Gestein bzw. Mineral einwirken. Hierbei hat das Rückhaltevermögen des Kristalls gegenüber Argon, die sog. Retentivität, eine große Bedeutung. Sie wird u.a. durch die Diffusionsparameter (vgl. Ab. 2.5.2) bestimmt.

Für die Argonspeicherfähigkeit eines Kristalls bzw. Minerals gibt es einen Parameter, die sog. Schließtemperatur (vgl. u.a. DODSON 1973). Diese gibt an ab welcher Temperatur keine nennenswerten Mengen an Argon aus einer Kristallstruktur, über geologisch signifikante Zeiträume hinweg, mehr verloren gehen. Schließtemperaturen für verschiedenste Minerale sind u.a. in HURLAND et al. (1989), GEYH & SCHLEICHER (1990), ODIN (1995) oder VILLA 1998a) aufgelistet und diskutiert.

Bei einer Umformung der Kristallstruktur (z.B. durch Metamorphose) oder einer völligen Neustrukturierung kann entweder ein Teil oder sogar aber das ganze Argon verloren gehen. Umgekehrt kann bei entsprechenden Temperatur-Druck Bedingungen aber auch Argon aufgenommen und in die alte, bzw. eine neu entstehende Kristallstruktur eingebaut werden. Derartige Prozesse erschweren die Interpretation der aus einem solchen Mineral gewonnen Argon-Daten erheblich.

Eine große Rolle bei solchen Austauschprozessen von Argon (und Kalium) spielen fluide Phasen. Die in einem Fluid gelösten Elemente können entweder zur Bildung neuer oder zum Wachstum alter Mineralphasen beitragen. Das gelöste Argon kann dann in die Kristallstruktur eingebaut werden, was dann z.B. eine Altersbestimmung erschweren oder gar unmöglich machen kann. Andererseits kann eine isotopengeochemische Argon-Analyse Hinweise auf die Herkunft des Fluids geben. Je nach Ursprung des Fluids ergibt sich eine spezifische Argon-Isotopie (s.

UKap. 2.5).

Die Löslichkeit des Argons in Wasser entspricht dem der anderen in der Luft vorhandenen Komponenten wie Stickstoff oder Sauerstoff und wurde u.a von MORRISON, JOHNSTONE (1954) für reines Wasser und KONIG (1963) für Seewasser untersucht. Insgesamt können aus Argon-Isotopen Rückschlüsse über die Wechselwirkung von Fluiden mit Gesteinen und Mineralen gezogen und auf ihren Ursprung hin untersucht werden (vgl. z.B. MAYER 1977, OZIMA & PODOSEK 1983, MATSUDA 1994).

2.3 K-Ar-, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Chronometrie

2.3.1 Einleitung

Um geologische und andere chemische Vorgänge wie Metamorphose oder Alteration zeitlich exakter einzuordnen zu können, kann mit Hilfe der Argon-Geochemie eine Altersbestimmung durchgeführt werden. Insbesondere die geochronologischen K-Ar bzw. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Datierungsmethoden besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Mit verantwortlich für ihren verbreiteten Einsatz ist die Tatsache, daß es sich bei Argon um ein inertes Edelgas handelt, welches nur unter Extrembedingungen mit umgebenden Elementen chemisch reagiert und somit massenspektrometrisch leicht zu handhaben ist. Ebenso kommt Kalium in vielen Mineralen vor, teilweise als echter Gitterbaustein, teilweise als diadocher Ersatz für andere Elemente. Die Chronometrie und Chronologie mit Argon ist durch eine Reihe von Monographien dokumentiert (s. u.a. SCHAEFFER & ZÄHRINGER 1966, DALRYMPLE & LANPHERE 1969, MCDUGALL & HARRISON 1999).

2.3.2 $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ - (konventionelle K-Ar-) Chronometrie

Bei der konventionellen K-Ar-Methode wird mittels einer Isotopenverdünnungsanalyse die Menge radiogenen Argons quantitativ bestimmt. Hierzu wird eine bekannte Menge von ^{38}Ar (Spike) dem zu messenden Gas beigemischt und darüber die Menge $^{40}\text{Ar}^*$ (radiogenes Argon) berechnet. Zusätzlich wird der Kaliumgehalt der Probe mittels Flammenphotometrie oder einer anderen geeigneten Methode an einer Probenaliquote gemessen. Das $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ -Verhältnis ist dann dem Alter der Probe proportional. Zu beachten ist, daß sich in jeder Probe ein gewisser Anteil gewöhnliches ^{40}Ar befindet (vgl. Ab. 2.2.3).

Ausgehend vom radioaktiven Zerfallsgesetz $N = N_0 e^{-\lambda t}$ läßt sich unter Verwendung der nötigen aktuellen IUGS-Zerfallskonstanten im Falle einer konventionellen Analyse der Alterswert über

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \right) + 1 \right] \quad (2.1)$$

mit $\lambda = 5.543 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ und $\lambda_e = 0.581 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ (STEIGER & JÄGER, 1977) berechnen.

Der Vorteil der konventionellen Analysentechnik liegt in der schnelleren Verfügbarkeit gegenüber der $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Neutronenaktivierungstechnik. Als weiteren Vorteil kann man die direkte Messung der Argon-Konzentrationen sehen, was aber schnell zu einem Nachteil werden kann, wenn systematische Fehler eine Rolle spielen. Dies führt im Normalfall zu einer unpräziseren und, daraus resultierend, ungenaueren Bestimmung des Alterswertes. Zudem müssen hohe Anforderungen an die Homogenität des Probenmaterials gestellt werden, da die Messungen des Kaliumgehaltes und der $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge an unterschiedlichen Proben-Aliquoten durchgeführt werden.

2.3.3 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ - (NAA-) Chronometrie

2.3.3.1 Verfahren

Bei der Neutronenaktivierungsdatierungstechnik (vgl. u.a. MERRIHUE & TURNER, 1966) wird das Kalium in einem Mineral durch Neutronenbeschuss aktiviert. Durch die Reaktion $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ wird ^{39}K in ein radioaktives Argon-Isotop umgewandelt. Dieses ^{39}Ar besitzt eine Halbwertszeit von 269a und kommt in der Natur praktisch nicht vor. Eine Ausnahme bildet durch kosmische Höhenstrahlung oder andere Aktivierungsprozesse entstandenes ^{39}Ar , was aber für terrestrische Proben im Normalfall vernachlässigbar ist.

Die ^{39}Ar -Menge nach der Bestrahlung kann somit als proportional zur Menge des ^{39}K und damit des gesamten Kaliums in der Probe angenommen werden. Bei der konventionellen Analyse wird das Verhältnis von $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ berechnet. Dies wird bei der Aktivierungsmethode durch das $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis ersetzt, das im Prinzip ebenfalls dem Alterswert der Probe proportional ist.

Zur Ermittlung der Bestrahlungsparameter (z.B. der Neutronen-Dosis) wird ein Mineral-Standard mit bekanntem Alterswert und bekanntem Kaliumgehalt (und damit bekannter $^{40}\text{Ar}^*$ -Menge) mitbestrahlt. Über das $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis des Standards und das $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis der Probe läßt sich der Alterswert der Probe mit der Altersgleichung

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right) \cdot J \right] \quad (2.2)$$

mit $\lambda = 5.543 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ und $J = (e^{\lambda t_{St}} - 1) / \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right)_{St}$ (dabei sind die mit St gekennzeichneten Variablen die Werte für den mitbestrahlten Standard)

berechnen. Der Kaliumgehalt einer Probe läßt sich über

$$K_{Probe} = \frac{E_{St}}{^{39}\text{Ar}_{St}} \cdot \frac{^{39}\text{Ar}_{Probe}}{E_{Probe}} \cdot K_{St} \quad (2.3)$$

mit $St = \text{Standard}$, $E = \text{Einwaage}$

bestimmen.

Der Vorteil gegenüber der konventionellen K-Ar-Technik liegt in der Messung von lediglich Argon-Verhältnissen, d.h. man ist von der flammenphotometrischen Messungen des Kaliumgehaltes unabhängig. Damit ist eine Fehlerquelle beseitigt, die bei der konventionellen Messung

einen entscheidenden Beitrag zum Gesamt-Fehler des Alterswertes leistet (s. Ab. 2.3.5). Als weiterer Vorteil kann die stufenweise Entgasung einer Probe (vgl. UAb. 2.3.4.1) bzw. die Darstellungsmöglichkeiten der fünf Argon-Isotope (die drei stabilen ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar sowie die beiden radiogenen ^{37}Ar (aus ^{40}Ca , vgl. Tab. 2.3) und ^{39}Ar) gegeneinander in sog. Isotopenkorrelationsdiagrammen angesehen werden (vgl. UAb. 2.3.4.2).

Nachteil hierbei ist allerdings, daß ein vergleichsweise hoher zeitlicher Aufwand notwendig ist, um eine einzelne Messung durchzuführen (mit Neutronenaktivierung ca. 6 Monate), sowie die Radioaktivität der Proben. Ebenso muß ein Reaktor verfügbar sein, an den noch hohe Anforderungen gestellt werden wie z.B. homogener und ausreichend starker Neutronenfluß. Ebenso hohe Anforderungen müssen an den verwendeten Mineralstandard gestellt werden. Er muß homogen, exakt bestimmt, und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Bei der Neutronenbestrahlung treten einige ungewollte physikalische Effekte, wie Ar-Rückstoß (vgl. UAb. 2.3.3.3) und sog. Isotopeninterferenzen auf, die die Auswertung und Interpretation der gemessenen Daten ebenfalls erschweren.

2.3.3.2 Isotopeninterferenzen

Als Isotopeninterferenzen bezeichnet man diejenigen Reaktionen, die Nuklide erzeugen, die für die $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Datierung oder die geochemische Untersuchung der Ausgangs-Isotopien störend sind. Sie müssen korrigiert werden, insoweit die Endprodukte der Reaktionen Einfluß auf die Argon-Isotopenhäufigkeiten besitzen. In Tab.2.3 sind die wichtigsten derartigen Reaktionen aufgelistet.

Tabelle 2.3: Neutronenaktivierung von Nukliden zu Argon-Isotopen; die Reaktionen sind nach Häufigkeit des Auftretens angeordnet (vgl. u.a. BRERETON 1970, MCDUGALL & HARRISON 1999)

Element	Häufigkeit(in %)	Aktivierung	Endprodukt
^{39}K	93.2581	n,p	^{39}Ar
^{40}Ca	96.9821	n, α	^{37}Ar
^{37}Cl	24.23	n, $\gamma \rightarrow \beta^-$	^{38}Ar
^{40}Ca	96.9821	n,n α	^{36}Ar
^{42}Ca	0.6421	n, α	^{39}Ar
^{40}K	0.01167	n,p	^{40}Ar
^{39}K	93.2581	n,d	^{38}Ar
^{40}K	0.01167	n,d	^{39}Ar
^{43}Ca	0.1334	n,n α	^{39}Ar
^{41}K	6.7302	n,d	^{40}Ar
^{43}Ca	0.1334	n, α	^{40}Ar

Diese Isotopeninterferenzen sind je nach Reaktor und Bestrahlungsbereich in einem Reaktor

und dem jeweiligen Neutronenfluß verschieden und können sich im Laufe der Zeit verändern. Die relevanten Isotopeninterferenzen der für diese Arbeit benutzten Reaktoren FRG-1 und FRJ-2 für Calcium und Kalium sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.4: Isotopeninterferenzen der Reaktoren FRG-1 (GKSS Geesthacht) und FRJ-2 (KFA Jülich) für Kalium und Calcium

	FRG-1 (bis Februar 1998)	FRG-1 (ab Februar 1998)	FRJ-2 (ab Juni 1996)
$(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{Ca}$	$(2.65 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$	$(4.01 \pm 0.38) \cdot 10^{-4}$	$(4.43 \pm 0.51) \cdot 10^{-4}$
$(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{Ca}$	$(7.15 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$(1.14 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(3.71 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$
$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K$	$(7.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-3}$	$(1.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(8.63 \pm 0.90) \cdot 10^{-2}$
$(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_K$	$(1.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(1.40 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	0.1857 ± 0.0002

2.3.3.3 Nukleogener ^{39}Ar -, ^{37}Ar -, ^{36}Ar -Rückstoß

Ein Nachteil der Neutronenaktivierungsmethode ist, daß beim Neutronenbeschuß der sog. Rückstoß- (Recoil-) Effekt auftritt (vgl. u.a. HUNECKE & SMITH 1976). Bei der $^{39}\text{K}(\text{n,p})^{39}\text{Ar}$ -Reaktion wird durch Aufnahme eines schnellen Neutrons (> 1.2 MeV) und anschließender Abgabe eines Protons das entstehende ^{39}Ar -Atom mit einer Energie von bis zu 400 keV, mit einem Maximum von 100 bis 200 keV, zurückgestoßen (s. Abb. 2.2, vgl. FRIEDLANDER & KENNEDY 1962, TURNER & CADOGAN 1974, PFREPPER et al. 1981). Die Rückstoßrichtungen des Protons und des ^{39}Ar -Atoms sind dabei unabhängig von der Richtung des aufgenommenen Neutrons und findet unter einer bestimmten Winkelverteilung statt (vgl. u.a. KNELLWOLF & ROSSEL 1966, FOROUGHI & ROSSEL 1972).

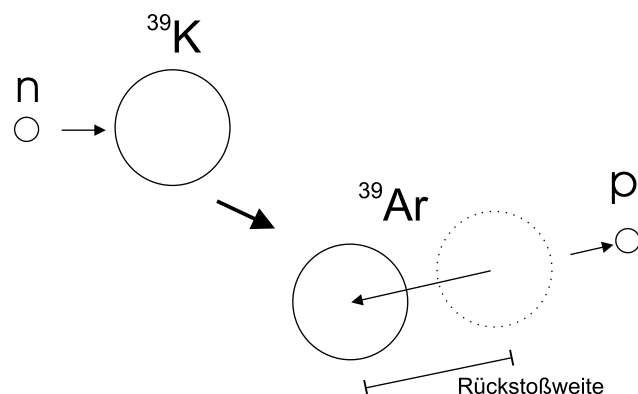


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer $^{39}\text{K}(\text{n,p})^{39}\text{Ar}$ -Reaktion mit Rückstoßeffekt

Die Energie ist ausreichend, um ein aus einem ^{39}K -Atom entstandenes ^{39}Ar -Atom um ca. $0.1 \mu\text{m}$ zu versetzen. Berechnungen und Messungen dieser Rückstoßdistanz wurden von TURNER & CADOGAN (1974), ONSTOTT et al. (1995) sowie VILLA (1997) durchgeführt. Das entstehende Argon-Isotop kann somit bei einem Mineralgemisch umverteilt oder, bei geringer Korngröße, aus einem Mineral entfernt werden. Das aus dem ^{40}Ca entstehende ^{37}Ar ($^{40}\text{Ca}(\text{n},\alpha)^{37}\text{Ar}$, bei ca. 1.5 MeV) wird nach ONSTOTT et al. (1995) (vgl. auch MCDUGALL & HARRISON 1999) ungefähr

doppelt so weit wie das ^{39}Ar -Atom zurückgestoßen, also ca. $0.2 \mu\text{m}$. Die mittlere Rückstoßenergie beträgt dabei ca. 950 keV .

Dagegen wird das ^{38}Cl ($\beta^- \rightarrow ^{38}\text{Ar}$) aus ^{37}Cl ($^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$, bei ca. 0.1 eV) um nur 6 \AA , mit einer Energie von ca. 0.1 keV , rückgestoßen und verbleibt somit fast auf derselben Position wie das Mutternuklid (s. u.a. ONSTOTT et al. 1995). Um diese Reaktion und andere, die durch thermische Neutronen ($< 1 \text{ MeV}$) verursacht werden, zu minimieren, werden die Bestrahlungsampullen mit Cadmium ummantelt, wodurch diese Neutronen absorbiert werden.

Das aus ^{40}Ca -Atom entstandene ^{36}Ar -Atom ($^{40}\text{Ca}(n, n\alpha)^{36}\text{Ar}$) wird ebenfalls rückgestoßen, was bei der Luftargonkorrektur bei Ca-reichen Mineralen Probleme bereiten kann. Die Produktionsrate von ^{36}Ar ist bei den verwendeten Reaktoren aber ca. zehnmal niedriger als die von ^{37}Ar und ist damit im Normalfall vernachlässigbar.

Die geschilderten Effekte können bei der Analyse der genannten Argon-Isotope von Mineralen geringer Korngröße ($< 10 \mu\text{m}$) zu Problemen führen, da relevante Anteile der durch die Neutronenaktivierung entstehenden Argon-Isotope verlorengehen können oder umverteilt werden. Dies erschwert die Interpretation der Meßdaten (vgl. Ab. 2.3.4). Der oben genannte Verlust von Rückstoß-Atomen kann über eine spezielle Verfahrensweise kompensiert werden. Hierzu muß das aus dem Mineral entwichene Argon in der Ampulle aufgefangen und anschließend massenspektrometrisch bestimmt werden (vgl. HESS & LIPPOLT 1986).

2.3.4 Auswertungs- und Interpretationsdiagramme

2.3.4.1 Stufenentgasungsdiagramme

Eine Verfeinerung der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Methode besteht darin, die Probe schrittweise zu entgasen und bei jedem Schritt aus dessen $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis einen Alterswert zu ermitteln. Diese Alter werden gegen die kumulative ^{39}Ar -Entgasung pro Schritt aufgetragen, wodurch man ein sog. Altersspektrum erhält (s. Abb. 2.3). Man geht davon aus, daß diesem Spektrum theoretisch entnommen werden kann, ob seit der letzten vollständigen Equilibrierung der K-Ar-Uhr irgendein nachfolgender Prozeß zum Verlust oder der Verlagerung von Argon geführt hat, da bei jedem Temperaturschritt ein bestimmter Bereich des Kristalls die Argonabgabe dominiert. Bei einer thermischen Überprägung beispielsweise wären die Randbereiche der Körner zum Teil entgast und die $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse, und damit die apparenten Alter, durch die Verluste von $^{40}\text{Ar}^*$ erniedrigt (s. Abb. 2.3c)).

Ungestörte Spektren, d.h. solche, bei denen alle Schritte einen konstanten scheinbaren Alterswert liefern, führen im allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie eine konventionelle Analyse (s. Abb. 2.3a)). Die im Ab. 2.2.3 beschriebenen Argonquellen lassen sich in solchen Spektren ebenfalls identifizieren. Abb. 2.3e) zeigt ein typisches Exzeß-Argon-Spektrum, bei dem die äußeren Bereiche der Kristalle ^{40}Ar bei ihrer Entstehung aufgenommen haben. Abb. 2.3f) zeigt eine Exzeß-Spektrum, das im inneren der Kristalle noch eine ererbte Menge von radiogenem $^{40}\text{Ar}^*$ enthält.

Ebenso läßt sich der Rückstoßeffect erkennen. Abb. 2.3b) und 2.3d) zeigen Umverteilungen

von ^{39}Ar . Abb. 2.3b) zeigt dabei eine Umverteilung, die nur in den Randbereichen der Körner stattfindet, Abb. 2.3d) eine tiefergehende Umverteilung, die sich über das gesamte Probenmaterial erstreckt. Letzteres tritt vor allem bei sehr kleinen Korngrößen auf. Dieses Entgasungsverhalten rührt daher, daß z.B. ^{39}Ar von einer K-reichen retentiven in eine nicht so retentive K-arme Phase gestoßen wird. Dadurch reichert sich das ^{39}Ar in der nicht-retentiven Phase an, was dann in den ersten Schritten, bzw. bei niedrigen Temperaturen zu einer scheinbaren Altersniedrigung und anschließend bei der retentiveren Phase zu einer scheinbaren Alterserhöhung führt. Dies muß bei der Interpretation von Daten, die aus einer Neutronenaktivierungsmessung stammen, immer berücksichtigt werden.

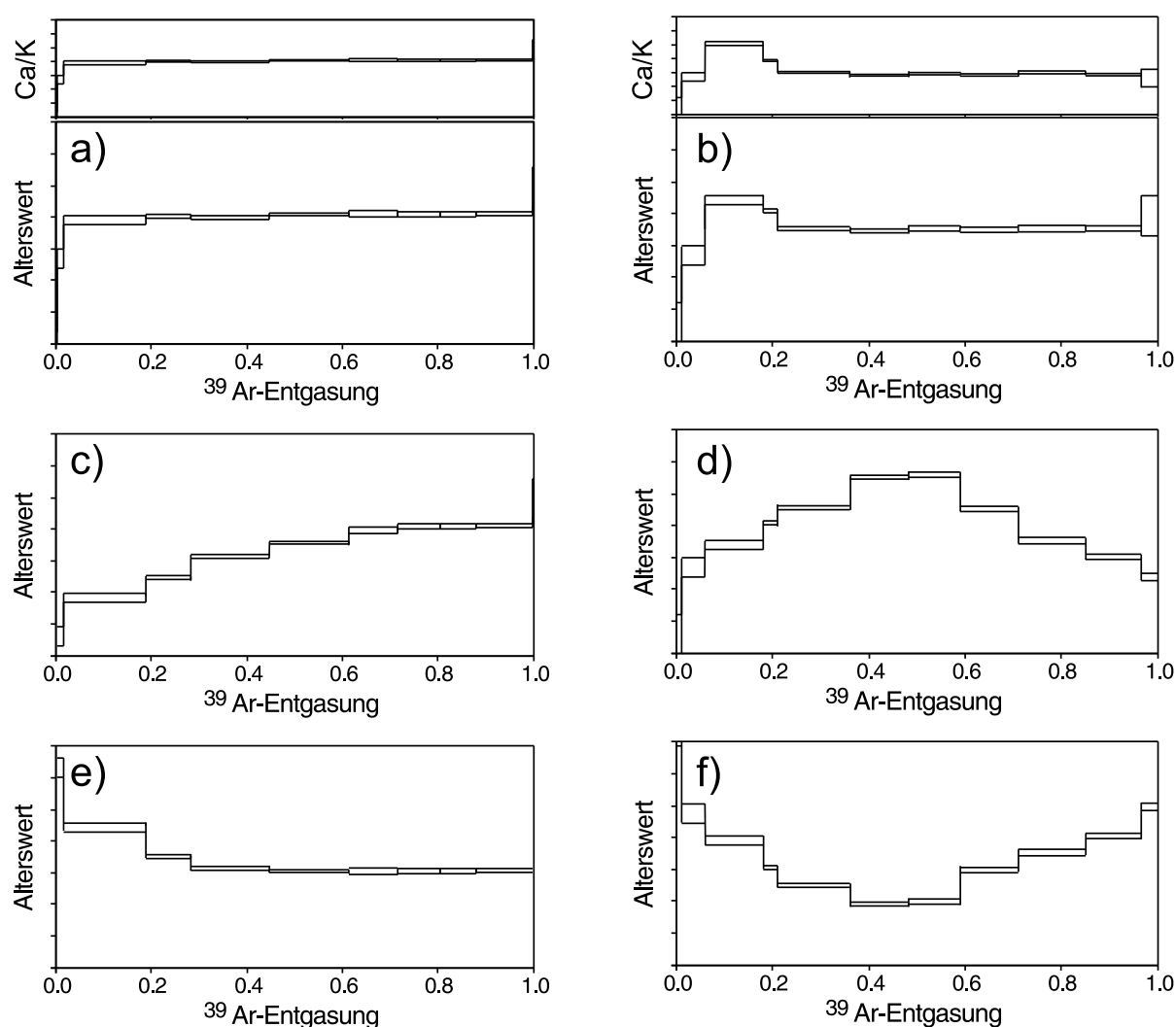


Abbildung 2.3: Typen von Stufenentgasungsspektren: a) ungestörtes (Plateau-) Spektrum, mit Ca/K-Spektrum, b), d) Umverteilungsspektrum mit Ca/K-Spektrum, b), c) Verlust-Spektrum; Exzeß-Argonspektren: e) Argonspektrum mit randlich inkorporiertem Überschuß-Argon, f) Argonspektrum mit randlich inkorporiertem und ererbtem Überschuß-Argon; Die Spektrenstörungen können methodisch (b), d)) oder geologisch-mineralogisch (a), c), e), f)) bedingt sein

Trotz solcher Störungen der Spektren läßt sich gelegentlich über ein Plateaualter, bei dem mehrere Schritte konstante apparente Alterswerte besitzen, eine verlässliche Aussage zum Alter der Probe machen, während eine konventionelle in diesem Fall ein anderes, nicht korrektes Ergebnis liefern würde.

Analog können die durch Neutronenaktivierung entstandenen Argon-Isotope ^{37}Ar (normiert mit ^{39}Ar) in einem $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasung, bzw. Ca/K-Spektrum aufgetragen werden. Das Spektrum kann Aufschluß über die Verteilung von Ca und K in einer Probe geben (vgl. Abb. 2.3a), b)). Bei einem Mehrphasensystem lassen sich dann möglicherweise die verschiedenen Phasen im Spektrum voneinander trennen, wobei die Umverteilung des ^{37}Ar wie die des ^{39}Ar berücksichtigt werden muß (vgl. Abb. 2.3b)). Bei der Auftragung als Ca/K-Spektrum müssen auch die unterschiedlichen Gesamtwirkungsquerschnitte von Ca und K bei der Bestrahlung berücksichtigt werden. Deren Verhältnis ist $\sigma_{Ca}/\sigma_K = 1/1.923$ und mit diesem Wert muß gemessene $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis multiplizieren. Gleiches gilt für das aus ^{37}Cl entstandene $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ mit dem Querschnitt-Verhältnis von ca. $\sigma_{Cl}/\sigma_K = 3.21/1$ (vgl. McDOUGALL & HARRISON 1999).

2.3.4.2 Drei-Isotopen-Korrelations- und Mischungsdiagramme

Die Meßdaten können in sog. Isotopenkorrelationsdiagramme eingetragen werden. Hier werden Verhältnisse verschiedener Argon-Isotope gegeneinander aufgetragen. Je nach Untersuchungsmaterial, vorhandenen Meßdaten und Fragestellungen lassen sich alle bei der Neutronenaktivierung entstandenen sowie die stabilen Argon-Isotope eintragen.

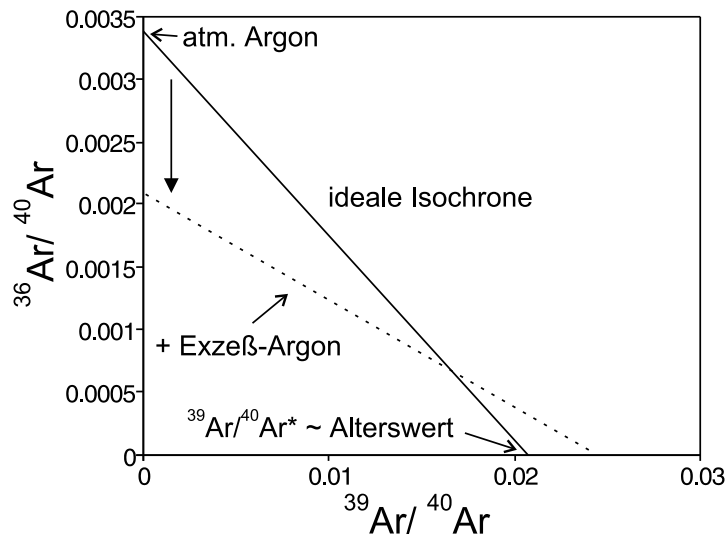


Abbildung 2.4: Beispiel eines Isotopenkorrelationsdiagramms:
 $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$

Um z.B. Daten ohne vorherige Korrekturen auftragen zu können, bieten sich sog. Isochronendiagramme an. In diesen werden z.B. auf der Abszisse $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ und auf der Ordinate $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ aufgetragen (vgl. Abb. 2.4). Diese Darstellung ist unabhängig von einer vorherigen Bestimmung des Luftargonverhältnisses, welches auf der Ordinate abgelesen werden kann und bei ungestörten Proben dem von NIER (1950) bestimmten Wert $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ entsprechen sollte. Der Al-

terswert läßt sich in diesem Fall über den Abszissenwert der Korrelationsgerade, entsprechend dem $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis bestimmen. Diese Korrelationsgerade wird über einen Regressions-Algorithmus bestimmt. Die Identifizierung von Exzeß-Argon ist in einem solchen Diagramm ebenfalls möglich, da eine Komponente, die ein größeres $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis als das Luftargonverhältnis besitzt, die Meßpunkte entlang des in Abb. 2.4 eingezeichneten Pfeiles nach unten verschiebt.

Im Falle einer Mischung mehrerer Mineralphasen, die unterschiedliche Parameter (K-, Ca-Gehalt, Alterswert etc.) besitzen und sich zudem nicht mechanisch voneinander trennen lassen, kann bei einem Zweiphasensystem ein bei LIPPOLT & KIRSCH (1994a) verwendetes Diagramm von Nutzen sein. Im Falle eines Serizits und eines Plagioklases kann der Kaliumgehalt, der ja dann proportional dem Mischungsverhältnis von Plagioklas zu Serizit und damit dem Alterswert ist, in einem $e^{\lambda t}$ vs. K-Diagramm aufgetragen werden. Die Auftragung über $1/K$ linearisiert die Kurve, und die Auftragung des Alterswertes statt des $e^{\lambda t}$ -Wertes vereinfacht die Darstellung und beinhaltet in den relevanten Alterszeiträumen nur einen Fehler von ca. 1%, welcher vernachlässigbar ist. Dies führt dann zu einem Alterswert vs. $1/K$ -Diagramm (s. Abb. 2.5). Die Alterswerte und Kaliumgehalte lassen sich über eine konventionelle oder eine $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Messung bestimmen.

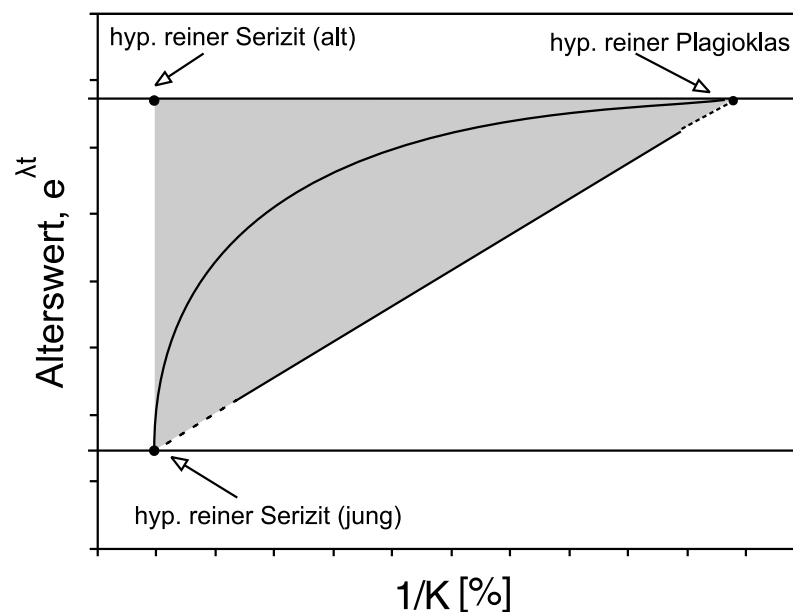


Abbildung 2.5: Mischungsdiagramm eines Mehrphasensystems:

Gerade: einepisodische Serizitisation, Kurve: doppelphasige Serizitisation, Grau: mehrphasige bis kontinuierliche Serizitisation

Die Frage der Mehrphasigkeit eines solchen Systems kann mit Hilfe eines solchen Diagramms untersucht werden. Bei einem Zweiphasensystem, bei dem die beiden Phasen unterschiedliche Alterswerte und Kaliumgehalte besitzen, würden sich die Meßpunkte der einzelnen Proben entlang einer Geraden anordnen (vgl. Abb. 2.5). Die Lage der Meßpunkte auf dieser Geraden ist dann davon abhängig, welche Phase den größeren Anteil hat und damit den Gesamt K-Gehalt bestimmt. Es ist so möglich, bei bekannter chemischer Zusammensetzung der beiden Phasen, auf die jeweiligen Endglieder zu extrapolieren (einepisodische Serizitisation).

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Verwendung dieses Diagramms sind einmal die oben

genannten idealen Zweiphasenmischungen, aber insbesondere auch die Homogenität (hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, Argon-Verteilung etc.) der beiden Phasen innerhalb des Mischsystems. Dies bedeutet, daß die verwendeten Meßpräparate aus einem eng begrenzten Bereich einer Proben-Lokation stammen müssen.

Enthält diese Mischung allerdings noch zusätzlich eine alte, kaliumreiche Phase, so können die Meßpunkte den Raum zwischen den beiden angedeuteten Geraden um eine gebogene Kurve einnehmen. Dabei ist der jeweilige Anteil einer Phase für die Lage eines Meßpunktes in dem grau hinterlegten Feld verantwortlich und eine exakte Extrapolation auf die jeweiligen Endglieder ist nicht mehr möglich (doppelepisodische Serizitisierung).

Würden mehrere kaliumreiche Phasen unterschiedlichen Alters existieren, so würden sich die Meßpunkte ebenfalls in dem grau unterlegten Bereich wiederfinden, allerdings völlig unregelmäßig über diesen Bereich verteilt. Eine Bestimmung der Alterswerte dieser Mineralphasen ist dabei dann nahezu ausgeschlossen (mehrphasige Serizitisierung). Die Unterscheidung zwischen doppel- und mehrepisodisch ist in diesem Diagramm nicht möglich.

Analog dazu lassen sich die einzelnen Schritte einer Ar-Ar-Stufenentgasungen in einem entsprechenden t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm eintragen, da die bei der Neutronenaktivierung erzeugte ^{39}Ar -Gasmenge prinzipiell proportional dem Kalium-Gehalt ist. Bei einem Mehrphasensystem sollte man somit, analog zum obigen t vs. $1/\text{K}$ -Diagramm, die entsprechenden Informationen für die einzelnen Phasen erhalten. Die Auftragung t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ hat gegenüber dem t vs. $1/\text{K}$ -Diagramm den Vorteil, daß unter Umständen aus einem Probenseparat dieselbe Information gewonnen werden kann, wie aus einer Reihe von Probenseparatmessungen (vgl. UAb. 3.4.3.1). Ein Problem bei dieser Auftragung ist allerdings, daß die Umverteilung von Argon durch Rückstoß (vgl. UAb. 2.3.3.3) berücksichtigt werden muß.

Alle bei der Neutronenaktivierung entstandenen Isotope enthalten zudem Informationen über die Verteilung der Mutternuklide in der Probe. Dies hat vor allem bei Mehrphasensystemen mit Mineralen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung Vorteile. Zum Beispiel lassen sich ein K-reiches (^{39}Ar) und ein Ca-reiches (^{37}Ar) Mineral bei der Auftragung in ein dementsprechendes Isotopenkorrelationsdiagramm voneinander trennen. Bei unterschiedlichem Alter der beiden Mineralphasen wäre dies z.B. ein Alterswert ($\hat{=} {}^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm. Im Idealfall befinden sich alle Meßpunkte auf einer Geraden, und es läßt sich dann, bei bekannter chemischer Zusammensetzung der beiden Minerale auf den Alterswert der beiden Phasen extrapolieren (vgl. Abb. 2.6, I).

Bei der Neutronenaktivierung müssen zusätzlich noch die Rückstoß-Effekte berücksichtigt werden (vgl. UAb. 2.3.3.3). Im Falle eines Mehrphasensystems, mit obigen Annahmen zur chemischen Zusammensetzung der Probe, ergeben sich dann Verschiebungen der Meßpunkte in einem Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm. In den Randbereichen der Minerale, die an der Argon-Umverteilung beteiligt sind, spielen sich die in Abb. 2.6 schematisch dargestellten, Verschiebungen der Meßpunkte einer Stufenentgasung ab. Im K-reichen, Ca-armen Mineral wird ^{39}Ar an das K-arme, Ca-reiche Mineral abgegeben, hinsichtlich von ^{37}Ar verläuft der Austausch in die entgegengesetzte Richtung.

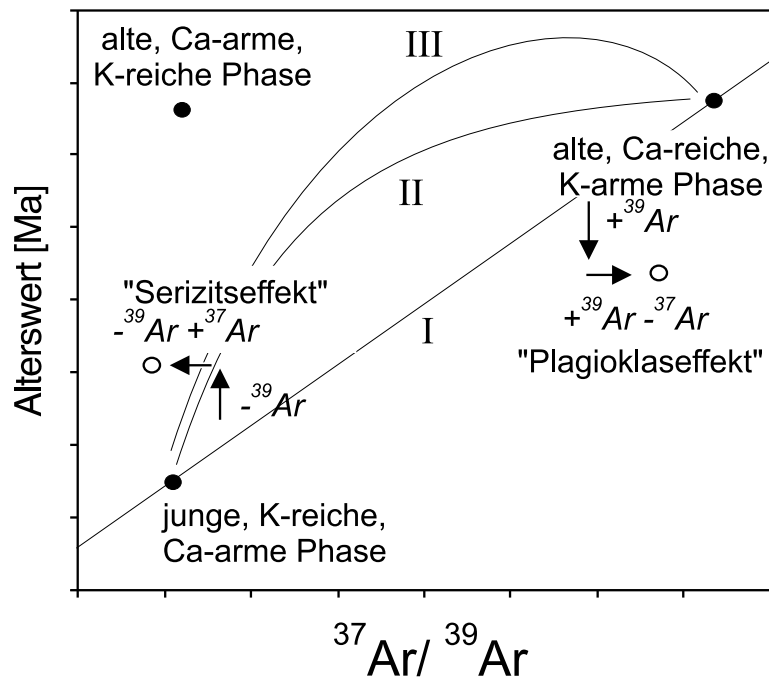


Abbildung 2.6: Alterswert ($\hat{=}$ $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm eines Mehrphasensystems mit unterschiedlichen K- und Ca-Komponenten

Da die Minerale im Normalfall unterschiedliche Diffusionsparameter besitzen, ist eine Veränderung sowohl des $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -, als auch des Alterswertes (\sim $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) gegeben. Die zwei eingezeichneten Verschiebungen würden sich für die Phasen ergeben, wenn sie völlig unabhängig voneinander entgasen. Der Alterswert und das $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis repräsentieren immer eine Mischung aus den Mineralphasen, was bei gleichen Diffusionsparametern zu einer linearen Anordnung der Meßpunkte führen würde (s. Abb. 2.6, I).

Bei einem Plagioklas-Serizit-Mischsystem besitzen die Phasen allerdings unterschiedliche Diffusionsparameter, der Plagioklas ist weit weniger retentiv als der Serizit, so daß die Argongasmenge in den ersten Schritten einer Stufenentgasung zu größeren Teilen aus der Plagioklas-Phase stammt ("Plagioklaseffekt") und die Meßpunkte in die angegebene Richtung verschoben würde. Im weiteren Verlauf der Stufenentgasung wird aus dem Serizit mehr Gas freigesetzt ("Seriziteffekt") und die Punkte entlang der dann angegebenen Richtung verändert. Je nach Durchdringung des Plagioklases durch den Serizit, d.h. je nach Oberflächenkontakt der Mineralphasen bzw. Stärke der Umverteilung, ist dieser Effekt entweder nur in den ersten Schritten eines Spektrums zu sehen oder aber auch in weiteren. Dies würde dann zu einem mehr oder weniger starken Abweichen der Meßpunkte von der idealen Geraden führen.

Eine Abweichung von einer solchen Geraden kann aber noch durch eine oder mehrere zusätzliche Komponenten verursacht werden. Ist neben den oben genannten Komponente z.B. noch eine dritte alte Serizitkomponente beteiligt, so würden sich je nach deren chemischer Zusammensetzung und der jeweiligen Diffusionsparameter (wie Korngröße) die Meßpunkte entlang einer Kurve anordnen (s. Abb. 2.6, II) – ein größerer Serizit würde später als ein kleinerer entgasen, was dazu führt, daß bei höheren $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen es zu einer Anhebung des Alterswertes kommt, da mit dem dort entgasenden Plagioklas mehr alter Serizit entgasen würde. Wenn noch

mehr Phasen an einer Mischung beteiligt sind, z.B. eine noch ältere Serizitphase, so ist entsprechend eine andere Kurve zu erwarten (s. Abb. 2.6, III). Die Meßpunkte einer Stufenentgasung liegen allerdings nicht genau auf diesen idealen Kurven, sondern, bedingt durch den Umverteilungseffekt und abhängig vom Serizitisierungs-, bzw. Durchdringungsgrad, mehr oder weniger weit davon entfernt. Dies gilt analog auch für das t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ -Bild, wobei der Rückstoß des ^{37}Ar dann nur eine Rolle bei der Interferenzkorrektur spielt (s. UAb. 2.3.3.2).

2.3.5 Eichung, Normierung und Fehler

2.3.5.1 Diskriminierungskorrektur

Zur exakten Bestimmung der verschiedenen Massen in einem Gasmassenspektrometer, muß es zuvor kalibriert werden. Das Problem der Massendiskriminierung, d.h. verschiedene Massen werden bei gleichen Gasmengen in unterschiedlichen Intensitäten gemessen, kann durch Analysen einer sog. Luftpipette korrigiert werden. Dazu wird eine genau definierte Gasmenge bekannter Argon-Isotopie, in diesem Fall der der Atmosphäre, gemessen. Die im Massenbereich 35 - 41 amu nahezu lineare Massendiskriminierung kann dann anhand der gemessenen Abweichung vom atmosphärischen Soll-Wert ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$) korrigiert werden. Die Massendiskriminierung kann bei unterschiedlichen Gasmengen ebenfalls variieren, was durch Messung unterschiedlicher Gasmengen derselben Luftpipette überprüft wird.

Der Fehler dieser Diskriminierungskorrektur bestimmt sich ausschließlich aus den Fehlern der Ar-Gasmengen-Messungen. Für eine genaue Eichung des Spektrometers sind mehrere (> 10) Messungen notwendig. Der Fehler der damit durchgeführten Kalibrierung wird dann über das statistische Mittel der einzelnen Luftpipettenmeßwerte bestimmt.

2.3.5.2 Konventionelle K-Ar-Analytik

Bei der konventionellen Analyse wird der Kalium-Gehalt der Probe mittels Flammenphotometrie in einer Doppelmessung bestimmt. Der Fehler der Kaliumanalyse wird durch die Messung von Eichsubstanzen ermittelt. Er beträgt bei einem K-Gehalt eines Minerals von 10 Absolut-% ca. 1 relativ-%. Bei geringeren Mineral-K-Gehalten von z.B. 0.1 abs.-% beträgt der Fehler etwa 10 rel.-% und nimmt mit abnehmendem Mineral-K-Gehalt weiter zu. Dieser Fehlerbeitrag geht generell bei der konventionellen Alterswertberechnung ein.

Der Fehler der Ar-Konzentrationsbestimmung setzt sich zusammen aus dem statistischen Meßfehler der Ar-Isotope der Probe und dem Fehler der Spikeeichung, welcher aus Standardmessungen ermittelt wird. Letzterer setzt sich wiederum aus dem Konzentrationsfehler des Standards und dem statistischen Meßfehler zahlreicher Standard-Messungen zusammen. Der Meßfehler der Probe beträgt je nach gemessenen Ar-Gasmengen ca. 0.1 - 0.3%. Der Fehler der Spikeeichung liegt in derselben Größenordnung. In sämtliche statistischen Meßfehler geht zusätzlich der Diskriminierungsfehler ein, der über Pipetten-Messungen bestimmt wird. Der Gesamtaltersfehler wird im allgemeinen vom Fehlerbeitrag der Kaliumanalyse dominiert.

2.3.5.3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Neutronenaktivierungstechnik

In den Fehler der Alterswerte für die Neutronenaktivierungstechnik gehen die statistischen Meßfehler der Ar-Isotope der Probe, die Fehlerbeiträge durch die Korrektur der Isotopeninterferenzen und der Diskriminierung des Spektrometers sowie der Fehler des J-Wertes ein. Der Altersfehler des Mineralstandards bleibt bei Angabe des internen Fehlers unberücksichtigt. Will man allerdings Alterswerte aus unterschiedlichen Isotopensystemen und K-Ar-Alter, die gegen verschiedene Mineralstandards gemessen wurden, miteinander vergleichen, so muß dieser Fehler mitberücksichtigt werden (externer Fehler).

Den Hauptfehlerbeitrag für den Alterswert einer Probe liefert der Bestrahlungsgradient. Wegen der geometrischen Ausmaße der Proben wird der Neutronenfluß mittels Interpolation zwischen zwei, die Probe umgebenden, Bestrahlungsmonitoren ermittelt. Bei großen Gradienten und/oder, wie in der vorliegenden Arbeit, bei großen Abmessungen der Probe (wegen notwendig hoher Einwaagen) vergrößern sich die Unsicherheiten des interpolierten J-Wertes. Der Alterswertberechnung der Probe liegt jeweils der Mittelwert der $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse der beiden benachbarten Mineralstandards zugrunde.

Als Vertrauensbereich wird der gesamte Wertebereich zwischen den jeweiligen Standard-Ergebnissen angenommen. Der Meßfehler des Mineralstandards selbst ist gegenüber dem Fehler des Bestrahlungsgradienten gering. Der statistische Fehler der Proben und des Standards ergibt sich aus der Meßstatistik und dem Fehler der Diskriminierungskorrektur, der über Luftargon-Pipetten-Messungen bestimmt wird. Hinzu kommen die Fehler der Interferenzkorrekturen.

Der Kaliumgehalt der Probe läßt sich über die ^{39}Ar -Gasmengen berechnen (s. Ab. 2.3.3). Die präzise Bestimmung des K-Gehaltes daraus ist abhängig von der genauen Bestimmung der Einwaage, die auf ca. 0.01 mg genau machbar ist. Eine zweite Fehlerkomponente resultiert aus den Unsicherheiten bei der Bestimmung der ^{39}Ar -Gasmengen des Standards und der Probe (bis ca. 1%). Einen entscheidenden Anteil für die Bestimmung des K-Gehaltes über ^{39}Ar -Gasmengen spielt die Empfindlichkeit des Spektrometers, die von Probe zu Probe und von Standard zu Standard variieren kann und somit den größten Teil des Fehlers beinhaltet. Die Empfindlichkeit wird üblicherweise über gemessene Mineral-Standards bestimmt und kann sich aus verschiedenen Gründen bis zu 10% verändern (s. S. 52). Bei den Gasmengen- und den Empfindlichkeitsfehlern handelt es sich um statistische Fehler.

In der vorliegenden Arbeit sind die statistischen Meßfehler stets als 1σ -Fehler angegeben. Für die Fehler der aus den Bestrahlungen direkt bestimmten Alterswerte ist immer der interne Fehler angegeben, da alle Proben gegen denselben Mineralstandard gemessen wurden ($B_{\text{mus}}/2: K = 8.47\%$, $^{40}\text{Ar}^* = 117.7 \text{ nl/g}$, $t = 326.2 \pm 0.6 (1.1)$). Die externen Fehler für alle Messungen sind in Anhang B jeweils in Klammern hinter den internen Fehlern angegeben.

Die Meßfehler der Proben- bzw. Standardmessung bewegen sich in derselben Größenordnung wie der der konventionelle Messung. Der Fehler des Standards beträgt ca. 0.3% und der Fehler aus der Standarddeichung über den Bestrahlungsgradienten liegt, je nach Größe der Probe, zwischen 0.1 und 1.5%.

2.3.5.4 Mischungs-, und Teilungsrechnung

Bei den Mischungsrechnungen werden jeweils sowohl die Fehler der Kaliumbestimmungen als auch der Alterswerte berücksichtigt. Je nach Herkunft der Meßdaten beinhalten diese verschiedene Einzelfehler. Bei konventionell bestimmten Kaliumgehalten und Alterswerten sind die in UAb. 2.3.5.2 beschriebenen Fehler anzunehmen. Für Kaliumgehalts-, bzw. Alterswertbestimmung mittels $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Technik ist die Fehlerbetrachtung in UAb. 2.3.5.3 beschrieben. Der K-Gehalt der Probe läßt sich flammenphotometrisch, aber auch über die ^{39}Ar -Gasmengen der Probe und des Mineralstandards bestimmen (vgl. Glng. (2.3), S.29). Hierbei gehen die statistischen Meßfehler der beiden ^{39}Ar -Gasmengenmessungen sowie der analytische Fehler der beiden Einwaagen ein. Der K-Gehalt des Standards wird als bekannt angenommen. Die Größenordnungen der Fehler liegen bei den ^{39}Ar -Gasmengen bei bis zu einem Prozent, bei der Einwaagen, je nach Gewicht zwischen 0.01 und 0.1% (vgl. UAb. 2.3.5.3). Falls in einem Mischungsdiagramm die Möglichkeit einer Extrapolation besteht, wird eine lineare, fehlergewichtete Regression durchgeführt (vgl. u.a. YORK 1969). Gleiches gilt für alle anderen in dieser Arbeit durchgeführten Regressionen.

Bei der Teilungsrechnung werden die jeweiligen Komponenten einer Mehrphasenmischung auseinandergerechnet. Die Fehler für eine solche Teilung beruhen einmal auf den Meßfehlern der Argon-Isotope der Probe, zum anderen beinhalten sie die Fehler der Mikrosondenanalysen, die für unterschiedliche Elemente und Elementhäufigkeiten unterschiedlich sein können (vgl. 2.6). Für eine dann durchgeführte Berechnung von Alterswerten der verschiedenen Mineralphasen sind dieselben Fehler wie für eine normale $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasung anzunehmen.

2.4 Argon in den Untersuchungsmineralen

2.4.1 Geochemische Eignung

In den folgenden Kapiteln stehen zwei Arten von Mineralen im Blickpunkt des Interesses. Zum einen sind es Zeolithe und verwandte Minerale, die kaliumführend und deshalb für die Ar-Chronometrie von Interesse sind. Darüber hinaus sind Minerale dieser Art auch für die Argon-Geochemie interessant, da sie Argon in ihre relativ offenen Gitterstrukturen sehr leicht einbauen und daraus wieder abgeben können. Zum anderen sind es die Grundgebirgsminerale Plagioklas und Muskovit, wobei Plagioklas hier aufgrund seiner Alteration von Interesse ist und Muskovit (in diesem Fall Serizit) zu den Alterationsprodukten gehört.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Minerale kurz beschrieben. Dabei werden sie auf ihre Brauchbarkeit als Geochronometer, aber auch auf ihre Verwendbarkeit in der Geochemie untersucht.

2.4.2 Spezifisches der untersuchten Mineraltypen

2.4.2.1 Hydrothermale Minerale mit Kanalstrukturen

Im Folgenden werden nun diejenigen Minerale beschrieben, die aufgrund ihrer Gitterstruktur unter bestimmten Bedingungen sehr viel Argon aufnehmen, aber auch abgeben können.

2.4.2.1.1 Zeolithe

In Bezug auf die Absorptions- und Aufnahmefähigkeiten von Zeolithen sind viele Untersuchungen, vor allem im technischen Anwendungsbereich, angestellt worden. Hierbei lag der Schwerpunkt auf deren Fähigkeit zur Aufnahme bzw. zum Austausch von Ionen (vgl. z.B. BARRER & VAUGHAN 1969, WOLDEGABRIEL 1995, WOLDEGABRIEL & LEVY 1995, BARRER 1978, COOMBS et al. 1998).

Über die Argon-Retentivität und -Absorption ist für Zeolithe aber sehr wenig bekannt. WOLDEGABRIEL et al. (1992, 1993) und WOLDEGABRIEL (1993) führten die bislang systematischsten Untersuchungen an dem Zeolith Clinoptilolit durch. WOLDEGABRIEL (1995) bzw. WOLDEGABRIEL, LEVY (1995) untersuchten Clinoptilolite auf ihr K- und Ar-Austauschvermögen. Sie stellten fest, daß sich K^+ -Ionen bei Fluiddurchgang unter Normalbedingungen relativ leicht mit verschiedenen anderen Ionen der Umgebung austauschen.

Temperatur und Fluidzusammensetzung wirken sich auch auf die Ar-Retentivität von Clinoptilolit aus. Der Argon-Verlust hängt nach WOLDEGABRIEL (1995) aber im wesentlichen von der Dehydrierung des Zeoliths ab, und erst ab einer bestimmten Temperatur von der Störung des Kristallgitters (s. u.a. ARMBRUSTER 1993). Über die Fraktionierung der Argon-Isotope in Zeolithen existieren keinerlei Untersuchungen.

Datierungen von Zeolithen sind ebenso selten wie systematische Untersuchungen über Argon-Retentivität bzw. -Diffusivität. BERNAT et al. (1970) datierten zeolithhaltige Ozeansedimente, CLAUER (1982) Ozeanboden-Phillipsite, GUNDOGOU et al. (1989) Clinoptilolite eines Grundgebirgsgesteins.

In den meisten Fällen waren die Ergebnisse inkonsistent. Es zeigten sich aber auch Ansätze, vor allem bei WOLDEGABRIEL et al. (1992, 1993) und WOLDEGABRIEL (1993), die ein gewisses Datierungspotential mittels der K-Ar-Methode in Zeolithen vermuten ließen.

Mit Ihnen verwandte Kanal-Minerale wie Nosean, Sodalith, Cordierit oder Beryll zeigen ähnliches Verhalten in Bezug auf Argon-Aufnahmefähigkeit und Geochemie. In Cordierit und Beryll wurden ebenso wie in den Zeolithen Überschuß-Argon gefunden (u.a. DAMON & KULP 1958). YORK et al. (1969) und ZHIRKOV et al. (1968) fanden Überschußargon in Sodalith. Alle diese Minerale besitzen wie die Zeolithe große Hohlräume in ihrer Gitterstruktur, die sie zur Aufnahme dieser Überschuß-Argon-Gasmengen befähigt.

2.4.2.1.2 Turmalin und Prehnit

Auch über Turmalin existieren in der Literatur relativ wenig systematische Ar-Untersuchungen. DAMON & KULP (1958) fanden bei der Analyse zweier Turmaline Überschußargon.

Als großes Problem bezüglich der Datierung stellten sich die sehr niedrigen K-Gehalte ($< 0.1\%$) heraus. ALTHERR et al. (1982) datierten verschiedene Turmaline, die ebenfalls Überschuß-Argon enthielten. ANDRIESEN et al. (1990) führten die bislang umfangreichste Untersuchungen an Turmalinen (über ein Dutzend Messungen) durch und fanden im allgemeinen große Mengen an Überschuß-Argon. Allerdings ergaben sich in einigen Fällen Übereinstimmungen mit Vergleichsanalysen an Muskoviten bzw. Biotiten. Messungen von SAITO et al. (1984) und VILLA et al. (1990) belegten ebenfalls das Vorhandensein von Überschußargon, zum Teil bis zu über 95%.

Über Prehnite existieren noch so gut wie keine Argon-Daten, weder hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Geochronometer noch ihrer Retentivität bzw. ihrem Kalium- und Argonaustauschvermögen.

Dem bisherigen Kenntnisstand nach zu urteilen, sind also alle hier vorgestellten Minerale für eine Datierung nur bedingt zu verwenden. Für eine Datierung muß, das zum Teil in großen Mengen vorhandene Überschuß-Argon als solches identifizierbar, und damit korrigierbar sein (s. UAb. 2.2.3.2). Nichtsdestotrotz können diese Minerale geochemische Informationen enthalten, vorausgesetzt die unterschiedlichen Argon-Gasmengen lassen sich nach den verschiedenen Herkünften voneinander trennen.

2.4.2.2 Grundgebirgsminerale

2.4.2.2.1 Plagioklas

Plagioklas wird verhältnismäßig selten als Geochronometer verwendet. Nachteil ist, daß er oft nur wenig Kalium besitzt, gelegentlich bis 1%, normalerweise aber deutlich weniger (um 0.1%). Dies erschwert dann die Unterscheidung zwischen gewöhnlichem, Exzeß- und in-situ-gebildetem radiogenen Argon (vgl. Ab. 2.2.3). K-Ar-Alter von Mineralen mit niedrigem Kaliumgehalt sind anfällig für Exzeß-Argon, was im Falle der Plagioklase in der Literatur oft beschrieben wurde (vgl. u.a. LANPHERE & DALRYMPLE 1976, HARRISON & MCDUGALL 1981). Dieses Problem kann aber unter Umständen über entsprechende Isotopenkorrelationsdiagramme (vgl. UAb. 2.3.4.2) ausgeglichen werden. Nichtsdestotrotz lassen sich auch in einem solchen Fall über die Argon-Isotopen geochemische Aussagen treffen (vgl. UKap. 2.1).

Alles in allem besitzen Plagioklase eine gewisse Bedeutung in der K-Ar-Chronometrie. So wurden z.B. Alter von Plagioklasen aus lunaren Basalten durch TURNER (1970) und STETTLER et al. (1974) bestimmt. Weitere Plagioklasdatierungen an Grungebirgs- und Vulkanitplagioklasen sind u.a. in JESSBERGER et al. (1974), KIRSCH (1988, 1989), HESS et al. (1987) bzw. HEIMANN et al. (1994) zu finden.

Die unterschiedlichen Entstehungsbedingungen führen dazu, daß die Tauglichkeit der Plagioklasreihe als Geochronometer variiert. So sind Hochtemperaturplagioklase im allgemeinen ein verlässlicheres Mineral für die Datierung als Tieftemperaturplagioklase (vgl. u.a. DALRYMPLE & LANPHERE 1969, EVERNDEN & JAMES 1964, TURNER et al. 1972, HESS 1985, HESS et al. 1987, s. auch UAb. 4.1.2.2).

2.4.2.2.2 Hellglimmer

Als Serizit bezeichnet man sehr feinkörnigen Muskovit ($<10 \mu m$). Muskovit spielt in der K-Ar-Chronometrie eine sehr große Rolle. Er besitzt einen K-Gehalt von bis zu 9% und eine relativ hohe Schließtemperatur von ca. $350^\circ C$. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Untersuchungen an Muskoviten hinsichtlich ihrer Argon-Retentivität und Brauchbarkeit als Geochronometer. Überschuß-Argon spielt bei der Datierung von Muskoviten bzw. Seriziten normalerweise keine Rolle. Jedoch berichten LI et al. (1994) und ARNAUD & KELLY (1995) über Exzeß-Argon in Phengiten, welches in Stufenentgasungsspektren nicht erkannt werden konnte.

Das Diffusionsverhalten von Argon in Hellglimmern wurde zudem in zahlreichen Arbeiten untersucht (vgl. u.a. MUSSET 1969, LIPPOLT et al. 1991). Ergebnis solcher Arbeiten ist, daß der Argontransport in einem Muskovit im wesentlichen von der Dehydrierung des Minerals abhängt. Damit läßt die Form eines mit der $^{40}Ar/^{39}Ar$ -Technik aufgenommenen Spektrums nicht notwendigerweise auf homogene bzw. heterogene Argon-Verteilung schließen. Bei der im Rahmen der $^{40}Ar/^{39}Ar$ -Technik durchzuführenden Neutronenaktivierung kann der Rückstoßeffect (vgl. UAb. 2.3.3.3) aus dem Serizit wie bei allen anderen feinkörnigen Mineralen eine große Rolle spielen (vgl. u.a. HESS & LIPPOLT 1986, FOLAND et al. 1992). Seine Wirkung kann zu einer Modifizierung des Stufenentgasungsspektrums führen. Solche Veränderungen der Isotopenverteilungen können unter Umständen mit Hilfe von Korrelationsdiagrammen identifiziert und korrigiert werden (vgl. UAb. 2.3.4.2). Insgesamt stellen sich jedoch die Glimmerminerale, insbesondere der Muskovit, als herausragende K-Ar-Geochronometer dar.

Die Untersuchungen dieser Minerale lassen entsprechend ihrer Auswahl und den angegebenen Eigenschaften unterschiedliche Ergebnisse erwarten. Zeolithe und mit ihnen verwandte Minerale lassen aufgrund ihrer Gitterstruktur und z.T. aufgrund ihres vergleichsweise kleinen K-Gehaltes eine Untersuchung von gewöhnlichem Argon am ehesten zu. Die eventuell vorhandene radiogene Komponente, die von den gewöhnlichen Argon-Komponenten dann zu trennen ist, kann unter Umständen Aufschluß über den Entstehungszeitpunkt bzw. den Entstehungszeitraum des Mineralen Aufschluß geben.

Im Falle der Grundgebirgsminerale liegt der Erkenntnis-Schwerpunkt, aufgrund der z.T. höheren K-Gehalte (und im Normalfall höheren geologischen Alter) auf der Seite des in-situ-radiogenen Argons. Sie ermöglichen damit im Gegensatz zu den Zeolith-Mineralen eine genauere Bestimmung der Zeitpunkte und Zeiträume der Mineralumwandlungs-, bzw. Mineralentstehungsprozesses. Andererseits können in diesem Fall weniger Aussagen über die Herkunft und Zusammensetzung der gewöhnlichen Argon-Komponenten gemacht werden.

2.5 Mobilität von chemischen Elementen

2.5.1 Natürliche Mobilität

Fluide stellen innerhalb von Gesteinen Transportmedien für chemische Elemente dar. Fluidflüsse sind für Mineralneu- und -umbildungen von großer Bedeutung, da nur ein großräumiger Fluidfluß ausreichende Mengen an chemischen Elementen für eine Mineralbildungen unter z.B. hydrothermalen Bedingungen liefern kann.

Tiefbohrungen – sowohl ozeanische als auch kontinentale – sind für die Untersuchung von Tiefengesteinen, fluiden Phasen und deren Wechselwirkungen probate Mittel. Die Intrusionstiefe und die umgebenden Bedingungen spielen bei der Bildung von Mineralen eine große Rolle. Bei der Kontinentalen Tiefbohrung Windischeschenbach (KTB) wurden in mehreren Kilometern Tiefe saline Tiefenwässer gefunden (vgl. WEISE et al. 1995, MÖLLER et al. 1997), welche einerseits einem abwärts gerichteten Fluidsystem und andererseits einem davon getrennten, aufwärts gerichteten Fluidsystem (KÄMPF 1997) angehörten. Durch solche Systeme ist ein Transport von Argon oder anderer chemischer Elemente, wie z.B. Kalium, von der Oberfläche her oder aus der Tiefe heraus möglich. Durch solche Fluidsysteme, z.B. im Gefolge von Intrusionen oder Effusionen, können anfänglich vorhandene Argon-Isotopien von Mineralen und ihren Einschlüssen verändert werden. Die Herkunft der Fluide bzw. Fluidsysteme ist oft nur sehr schwer aufzuklären (siehe u.a. FRITZ & LODEMANN 1990, BEHR et al. 1991, SHAPIRO et al. 1997).

Man kennt unterschiedliche Reservoirs für die Herkunft von Fluiden. Einmal besitzen Magmen selbst einen Anteil von wässrigen Lösungen, die unter bestimmten p-T-Bedingungen einen Fluidfluß erzeugen (juvenile Wässer). Andererseits können durch magmatische Aktivitäten Minerale aufgeschmolzen werden und ein Fluidfluß damit in Gang gesetzt werden (magmatische Wässer). Unter bestimmten Umständen können Oberflächenwässer, d.h. meteorische Wässer, in größere Tiefen vordringen. Ebenso können bei metamorphen Prozessen Wässer freigesetzt werden (metamorphe Wässer).

Derartige Fluide, bzw. Fluidsysteme sind imstande, Argon und andere chemische Elemente wie z.B. Kalium aus den Magmen zu entfernen und über große Entfernungen zu transportieren. Man fand z.B. in Mineralen und Gesteinen bzw. in darin vorhandenen Fluideinschlüssen, der KTB $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse von ca. 295 bis 38000, was das gesamte Spektrum der Argon-Isotopien von der Atmosphäre bis zum oberen Erdmantel abdeckt (s. u.a. DRESCHER et al. 1997).

Solche Fluidbewegungen finden z.B. bei Intrusionen, d.h. der interkrustalen Platznahme von Magmen als Plutone bzw. Gänge statt. Dies kann im Rahmen tektonischer Aktivitäten geschehen, wobei Wasser und darin gelöstes Argon aus den oben genannten Reservoirs freigesetzt werden. Ebenso können bei vulkanischen Aktivitäten Fluidflüsse aus den genannten Reservoirs in Gang gesetzt werden. Auch in diesen Fällen werden für Fluide Wegsamkeiten im Gestein bzw. in den Mineralkörnern geschaffen. Unter bestimmten Bedingungen können die Fluide Minerale angreifen oder vollständig umwandeln. Bei einer solchen Alteration stellt der Zu- und Abfluß von chemischen Elementen eine unabdingbare Voraussetzung dar. Allerdings werden durch Fluidak-

tivitäten die bei den unterschiedlichen Mineralumwandlungen freigesetzten chemischen Elemente in einem Gestein oft nur umverteilt.

2.5.2 Diffusion

Die Diffusion von Edelgasen, insbesondere von Argon, ist im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung: Zum einen kann Argon in der Natur diffusiv transportiert werden, zum anderen sind für die hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Interpretationen (vor allem bei der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Technik) sowie eine Simulation von Stufenentgasungsspektren genaue Kenntnisse über das Diffusionsverhalten von Mineralen erforderlich.

2.5.2.1 Grundlagen

Als Diffusion bezeichnet man einen Stofftransport innerhalb eines geschlossenen Systems, das dem Gleichgewichtszustand zustrebt. In einem Festkörper treten verschiedene Arten von Diffusion auf:

- Volumendiffusion
- Oberflächendiffusion
- Defektdiffusion

Im Sonderfall von Mineralen mit extrem ausgeprägten Kanalstrukturen kommt noch eine in diesen Bereichen bevorzugt stattfindende "Kanaldiffusion" dazu.

Die Volumendiffusion läuft über nulldimensionale Punktdefekte ab, wohingegen Defekt- bzw. Oberflächendiffusion entlang von ein- bzw. zweidimensionalen Defekten erfolgt. In einem Realkristall treten alle Diffusionsarten auf, wobei die Geschwindigkeit der Defekt- und Oberflächendiffusion normalerweise erheblich höher ist als die der Volumendiffusion. Gleichbedeutend damit ist, daß die Aktivierungsenergien der Defekt- und Oberflächendiffusion im allgemeinen geringer sind als die der Volumendiffusion.

Im Folgenden soll hauptsächlich die Volumendiffusion betrachtet werden. Als Volumendiffusion bezeichnet man die Diffusion, die in einem weit ausgedehnten, völlig regelmäßigen Kristall vorliegt. Man unterscheidet dabei vier verschiedene Transportmechanismen: Zwischengitter-, Austausch-, Fehlstellen- und indirekten Zwischengittermechanismus (Näheres s. u.a. CARSLAW & JÄGER 1959, MANNING, 1968, 1974).

Diffusion ist ein irreversibler Prozeß, der bestrebt ist, Potential- bzw. Konzentrationsunterschiede in einem System auszugleichen. Zur Beschreibung der Diffusion wird der thermodynamische Ansatz für die Erreichung eines Gleichgewichtszustandes angewandt. Da die Diffusion hauptsächlich von der Änderung der Entropie abhängt, bestimmt die Konzentration der diffundierenden Stoffe das Diffusionsverhalten. Dies wurde bereits von Fick 1855 erkannt (vgl. z.B. HAUFFE, 1966).

Diffusion ist von verschiedenen Parametern abhängig, dem Diffusionskoeffizienten D , definiert durch das erste Ficksche Gesetz, der Aktivierungsenergie E_a und dem Frequenzfaktor D_0 , definiert über die Arrheniusgleichung. Die Aktivierungsenergie beschreibt die für das Überwinden der Potentialbarriere eines Teilchens aus einem Gitterplatz nötige Energie, der Frequenzfaktor ist eine Materialkonstante, und der Diffusionskoeffizient ist ein Proportionalitätsfaktor, der die mittlere freie Weglänge (a) und die mittlere Geschwindigkeit der diffundierenden Stoffe beschreibt.

Einige der in dieser Arbeit untersuchten Minerale besitzen weiträumige Kanalstrukturen mit Durchmessern bis zu einigen einigen Å. Das Transportverhalten von Gasen innerhalb eines solchen Tunnels läßt sich wohl am besten mit einem Fehlstellenmechanismus beschreiben. Die Kanäle innerhalb dieser Minerale sind z.T. aber manchmal so groß, daß eher eine Kapillarströmung als Transportprozess zutrifft. Hierbei werden Gase oder Flüssigkeiten wesentlich leichter als bei der Diffusion mit der Umgebung ausgetauscht. Dabei können wie bei der Diffusion Fraktionierungseffekte auftreten, die zu einer Separation verschieden schwerer und großer Atome führt (s. u.a. FAURE 1986). Dies gilt gleichermaßen auch für Isotope. Eine solche Fraktionierung kann sowohl bei der Aufnahme wie auch der Abgabe aus einem Kristallgitter erfolgen. Die Strömungen innerhalb der Kapillare können auf wässrige Lösungen beschränkt sein, können gelegentlich aber auch ausschließlich im gasförmigen Zustand stattfinden (vgl. u.a. BERGMANN, SCHÄFER 1975).

Die Fraktionierung von Isotopen ist im Normalfall bei einer Volumendiffusion sehr gering und kaum nachweisbar (vgl. u.a. FECHTIG et al. 1966, OZIMA & PODOSEK 1983), da die Fraktionierung bei der Volumendiffusion proportional mit der Quadratwurzel der Atommasse ist. Selbst bei Isotopen sehr kleiner Masse wie ^3He und ^4He ergibt sich eine nur schwer nachweisbare Fraktionierung. Innerhalb von Kapillaren kann die Fraktionierung von Isotopen größer sein.

2.5.2.2 Mathematische Beschreibung

Für einen Teilchenfluß und einen zeitlich konstanten Konzentrationsgradienten kann eine Differentialgleichung definiert werden, das sogenannte 1. Ficksche Gesetz

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}c \quad (2.4)$$

mit \vec{j} = Teilchenfluß, D = Diffusionskoeffizient, c = Konzentration der diffundierenden Teilchen.

Dies ist eine Definition des Diffusionskoeffizienten und wird erst eine physikalische Gleichung, wenn man Aussagen über die mathematische Darstellung von D machen kann.

Unter der Voraussetzung, daß im Kristall keine Quellen und Senken vorhanden sind, z.B. durch radioaktiven Zerfall des diffundierenden Stoffes, läßt sich unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\vec{\nabla}\vec{j} = -\frac{\delta c}{\delta t} \quad (2.5)$$

und dem 1. Fickschen Gesetz eine weitere Gleichung berechnen:

$$\frac{dc}{dt} = D\Delta c \quad (2.6)$$

Diese Gleichung heißt 2. Ficksches Gesetz und beschreibt die zeitliche Änderung des Konzentrationsgradienten. Die Diffusion und damit auch der die Diffusion beschreibende Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben. Atomar betrachtet ergibt sich

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/kT} \quad (2.7)$$

mit D = Diffusionskoeffizient, D_0 = Frequenzfaktor, Q = Aktivierungsenergie pro Atom, T = absolute Temperatur, k = Boltzmannkonstante.

Für molare Betrachtung und nach Logarithmierung erhält man

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

mit E_a = Aktivierungsenergie pro Mol, R = universelle Gaskonstante.

Wird $\lg D$ gegen $1/T$ aufgetragen, sollte sich eine Gerade ergeben. Die Steigung dieser Geraden ist proportional zur Aktivierungsenergie E_a , und ihr Schnittpunkt mit der Ordinate stellt den Frequenzfaktor D_0 dar. Ein solches Diagramm wird Arrheniusdiagramm genannt.

Die Differentialgleichung (2.6) läßt sich nicht exakt lösen. Unter bestimmten Randbedingungen und unter der Annahme kugelförmiger Mineralkörner (Radius R) sowie ausschließbarer Wechselwirkungen der diffundierenden Teilchen miteinander, erhält man für den fraktionellen Gasverlust:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \frac{\pi^2}{R^2} Dt} \quad (2.9)$$

wobei F = fraktioneller Gasverlust, D = Diffusionskoeffizient, t = Entgasungszeit und R = Kugelradius.

Für andere Morphologien, z.B für zylindrische, planare und kubische Formen der Mineralkörner ergeben sich Abweichungen von dieser Gleichung (vgl. u.a. CARSLAW & JÄGER 1959, MCDUGALL & HARRISON (1999)).

Für die näherungsweise Berechnung des Diffusionskoeffizienten werden von CARSLAW & JÄGER (1959) folgende Näherungsformeln für

$$F < 87\% : \quad D = \frac{R^2}{\pi^2 t} \cdot \left(2\pi - \frac{\pi^2}{3} F - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F} \right) \quad (2.10)$$

und für

$$F \geq 87\% : \quad D = -\frac{R^2}{\pi^2 t} \cdot \ln \left[\frac{\pi^2}{6} (1 - F) \right] \quad (2.11)$$

angegeben.

2.5.2.3 Argon-Diffusion bei der Datierung mittels Stufenentgasung

Diese Formeln gelten allerdings nur für Isothermalentgasungen, d.h. bei ungestörtem Konzentrationsprofil. Bei Stufenentgasungen wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ändert sich das Konzentrationsprofil nach jedem Schritt, und das Profil muß durch eine mathematische Verknüpfung angepaßt werden.

Hierbei erhält man für die fraktionellen Gasverluste bzw. den Diffusionskoeffizienten die folgenden Näherungsformeln:

$$F_{i+1} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \frac{\pi^2}{R^2} (D_{i+1} t_{i+1} + D_i t_i)} \quad (2.12)$$

mit F = fraktioneller Gasverlust, D = Diffusionskoeffizient, t = Entgasungszeit und R = Kugelradius sowie für

$$F < 87\% : D_{i+1} = \frac{R^2}{\pi^2(t_{i+1} - t_i)} \cdot \left[\frac{\pi^2}{3} (F_{i+1} - F_i) - 2\pi \left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F_{i+1}} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F_i} \right) \right] \quad (2.13)$$

und für

$$F \geq 87\% : D_{i+1} = \frac{R^2}{\pi^2(t_{i+1} - t_i)} \cdot \ln \left(\frac{1 - F_i}{1 - F_{i+1}} \right) \quad (2.14)$$

wobei $i + 1$ den aktuell zu berechnenden Schritt darstellt und i die Summe aller vorherigen Schritte. Mit diesen Näherungsformeln können aus Meßdaten unter den zuvor genannten Bedingungen Diffusionsparameter berechnet werden. Ebenso ist es möglich aus diesen Gleichungen bei bekannten Diffusionsparametern (Diffusionskoeffizient, Korngröße, mittlere freie Weglänge, etc., s. Ab. 2.5.2) den fraktionellen Gasverlust zu berechnen.

Tabelle 2.5: Diffusionsparameter für Argon in den angegebenen Mineralen

Mineral	E_a [kJ/mol]	lg D_0 [cm ² /s]	Referenz
Plagioklas	83	-3.0	KIRSCH 1989
Serizit (Muskovit)	180 ± 17	-3.36 ± 0.97	ROBBINS 1972
	188 ± 20	-3.1 ± 1.2	LIPPOLT ET AL. 1991
	170 ± 27	-3.9 ± 1.5	LIPPOLT ET AL. 1991
	190	-4.0	KIRSCH 1989

Bei einem Mehrphasensystem ist die Bestimmung der Diffusionsparameter ein weit schwierigeres Unterfangen, da bei jedem Temperaturschritt Argon aus verschiedenen Phasen entgast wird. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Serizitisierung von Plagioklasen lassen sich

auf der Grundlage chemischer Analysen (mittels Mikrosonde) die verschiedenen Mineralphasen rechnerisch voneinander trennen. Die in jedem Schritt gemessenen Gasmengen von ^{37}Ar ($\sim \text{Ca}$) und ^{39}Ar ($\sim \text{K}$) können dann mit den in UAb. 6.2.1.2.3 aufgestellten Gleichungen den einzelnen Phasen des Gemisches zugeordnet werden. Damit lassen sich die Diffusionsparameter für die verschiedenen Argon-Isotope bestimmen, die für die theoretische Entgasungssimulation benötigt werden. Tab. 2.5 gibt einen kurzen Überblick über die für diese Arbeit relevanten Diffusionsparameter.

2.5.2.4 Numerische Simulation der Entgasung

Eine solche Simulation beruht auf einem mittels experimentellen Studien erstellten Modell für das entgasende Mineral und soll die Prozesse, die zu den beobachteten Daten führten, erläutern bzw. erklären. Die Simulation basiert auf einer zum Teil stark abstrahierenden Vorstellung der realen Prozesse. Ziel einer solchen Simulation ist es, ein analytisch bestimmtes Entgasungsspektrum oder daraus abgeleitete Korrelationen numerisch zu reproduzieren. Stimmen die Simulation und experimentell ermittelten Daten überein, so kann das in diesem Fall zugrundegelegte Modell als plausibel angenommen werden.

Die bei den verschiedenen Messungen (Stufenentgasung, Mikrosonde etc.) gewonnenen Daten lassen sich für eine Simulation der Argon-Entgasung verwenden. Zu diesem Zweck wird der fraktionelle Gasverlust der Probe über die GlnG. (2.12) bzw. über die nach F_{i+1} aufgelösten Näherungsformeln (2.13) und (2.14) für die verschiedenen Argon-Isotope berechnet.

Bei einem Mehrphasensystem ist die Ermittlung der einzelnen Entgasungsschritte schwieriger, da das Mengenverhältnis und die unterschiedlichen Diffusionsparameter der einzelnen Phasen eine Rolle spielen. In erster Näherung kann angenommen werden, daß die verschiedenen Phasen völlig getrennt voneinander entgasen und diese Entgasung sich durch die Arrheniusgleichung (GlnG. (2.8)) beschreiben läßt.

WIJBRANS & MCDUGALL (1986) führten solche Entgasungssimulationen an einer Muskovit-Phengit-Mischung durch – vornehmlich zur Bestimmung der im Zuge einer Metamorphose verlorengegangenen Argon-Menge. Sie benutzten dabei die obigen Gleichungen und führten die für ihre Untersuchungen notwendigen Anpassungen durch.

Bei dem in dieser Arbeit interessierenden Zweiphasengemenge von Serizit und Plagioklas lassen sich bei bekannten Calcium- und Kaliumgehalten mit oben angegebenen Diffusionsparametern und Entgasungsgleichungen die fraktionellen Gasverluste der einzelnen Argon-Isotope für die beiden Mineralphasen bestimmen. Zu berücksichtigen ist ferner das jeweilige Mengenverhältnis der beiden Phasen, das die jeweilige Argonentgasungsmenge pro Temperaturschritt bestimmt.

KIRSCH (1989) führte solche Rechnungen für zwei der in seiner Arbeit untersuchten Präparate durch. Die exakten K- und Ca-Gehalte waren jedoch nicht bekannt, so daß nur mit abgeschätzten Werten für die jeweiligen Elementgehalte gearbeitet werden konnte. Anschließend wurde über die Altersgleichung (2.1) mit den angenommenen Alterswerten der beiden Phasen und aus den abgeschätzten K- und Ca-Gehalten die schrittweise Entgasung von ^{37}Ar , ^{39}Ar und $^{40}\text{Ar}^*$

berechnet. Daraus wurden Alterswert- und Ca/K-Stufenentgasungsdiagramme erstellt, welche mit den gemessenen Spektren übereinstimmen.

Zu beachten ist, daß im Falle des serizitisierten Plagioklases Argon-Umverteilung bei der Interpretation und Simulation der Spektren noch eine Rolle spielt. Aufgrund der geringen Korngröße des Serizits werden insbesondere $^{37}\text{Ar}(\text{Ca})$ - und $^{39}\text{Ar}(\text{K})$ -Atome umverteilt. Dies führt zu zwei Zonen innerhalb der Minerale, die eine Mischung aus der jeweiligen Isotopie der einzelnen Phasen und der umverteilungsbedingten Argon-Isotopie enthalten. Diese lassen sich in erster Näherung als zwei neue Phasen mit den für sie spezifischen Diffusionseigenschaften und -parametern beschreiben. Die umverteilte Menge von Argon ist abhängig von der Kontakt-Oberfläche, die sich Plagioklas und Serizit innerhalb des Plagioklas-Serizit-Gemisches teilen. Deren Ausdehnung ist bei den verschiedenen Präparaten der Proben sehr unterschiedlich und kann nur anhand von Dünnschliff- bzw. REM-Untersuchungen abgeschätzt werden.

KIRSCH (1989) stellte für die Bestimmung des Serizitisierungszeitpunktes Serizit-Anreicherungen her, deren Entgasung er nach den Messungen simulierte. Aufgrund der geringen Korngröße der Meßpräparate mußte der Rückstoßeffect stärker als bei den oben beschriebenen Simulationen in Betracht gezogen werden. Dies wurde über eine Altersverschiebung erreicht, da die eine Phase mit ^{37}Ar an- und ^{39}Ar abgereichert, die andere mit ^{37}Ar ab- und ^{39}Ar angereichert wurde und sich damit die scheinbaren Alter der beiden Mineralphasen veränderten. Mit Hilfe derselben Berechnungsmethode wie für die serizitisierten Plagioklase wurden daraus Alterswert- und Ca/K-Spektren numerisch errechnet, welche mit den gemessenen Spektren gut übereinstimmen.

2.6 Verwendete Meßverfahren und Apparaturen

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene Meßverfahren zum Einsatz, angefangen bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, über die Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung der Meßproben und deren optische Beschaffenheit bis hin zur massenspektrometrischen Bestimmung der Edelgase. Diese Verfahren werden in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Proben wurde eine Mikrosonde (Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg) vom Typ CAMECA SX51 mit fünf Detektoren verwendet. Zur Ermittlung von Elementverteilungsbildern und zur schnellen Analyse von Elementzusammensetzungen ist ein energiedispersiver Analysator (EDX) der Firma Oxford (Link Isis 300) angeschlossen.

Zur Analyse müssen Dünnschliffe von Gesteinen oder Körnerpräparaten angefertigt werden. Diese werden poliert und anschließend zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff bedampft.

Die Meßgenauigkeit der EMS liegt je nach Häufigkeit der Elemente zwischen 0.1 und 10%.

Die Elektronen-Strahlweite muß für geringe Elementmengen vergrößert werden. Sie liegt im allgemeinen bei 1 μm (z.B. bei Messung von Kalium in Glimmern), bei einer Eindringtiefe von mehreren μm . Zur Erfassung sehr kleiner Elementmengen (z.B. Messung von Kalium in Plagioklas) muß der Strahl auf 10 μm erweitert werden, um die oben genannte Meßpräzision zu erhalten.

Röntgendiffraktometer (XRD)

Zur Identifizierung und genaueren Klassifizierung der untersuchten Minerale wurden Röntgendiffraktometrie-Messungen an einem D500 der Firma Siemens durchgeführt (Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Heidelberg). Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 40kV.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und zur Prüfung der Reinheit der Proben wurden sog. Texturpräparate hergestellt. Hierbei wird eine zu Pulver zermahlene und mit destilliertem Wasser aufgeschwemmte Menge des Probenmaterials auf einen ca. 2 x 2 cm großen Glasträger aufgebracht. Hierbei war auf die gleichmäßige Verteilung des Probenmaterials auf den Träger zu achten um den Untergrund der Messung, der durch den Glasträger erzeugt werden kann, zu minimieren.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Identifizierung und Charakterisierung sowohl von Zeolith- als auch von Plagioklas-Serizit-Proben wurden einige elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Benutzt wurde ein LEO 440 der Firma LEO Electron Microscopy (Zeiss) mit angeschlossenem EDX (Oxford, Link Isis 300) (Institut für Umwelt-Geochemie der Universität Heidelberg). Die maximale Vergrößerung dieses Gerätes liegt bei ca. 100000-fach.

Die Proben werden auf einen ca. 1 cm durchmessenden Probenhalter geklebt und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff bedampft. Um einen höheren Kontrast und ein besseres Auflösungsvermögen bei optischen Aufnahmen zu erhalten, wurden die Proben stattdessen auch mit Gold bedampft werden.

Gasmassenspektrometrie (GMS)

Bei den Massenspektrometern des Laboratoriums für Geochronologie handelt es sich um zwei baugleiche Geräte des Typs GD150 der Firma MAT, die statisch betrieben werden. Die Bezeichnungen der beiden Spektrometer lauten GD150-I und GD150-III. Beide Spektrometer sind 180°-Sektorfeldmassenspektrometer mit einem Permanentmagneten von ca. 0.38T Feldstärke.

Als Analysator wird ein Faraday-Becher mit Elektrometerverstärker verwendet. Die gemessene Spannung fällt über einen Widerstand (hier $10^{11}\Omega$) ab und wird über einen Kompenstionsschreiber oder über eine Meßkarte mit Liniensprungverfahren gemessen (s. SCHWARZ 1995). Die Meßelektroniken stammen von den Firma Europa Scientific (LSC4008, GD150-I) bzw. MAT (Delta251, GD150-III, modifiziert von HESS 1988).

Der Memory-Effekt bei dem Argon mit der Wandung der Ionenquelle des Massenspektrometers ausgetauscht wird, was zu Veränderungen der Argon-Isotopenverhältnisse führen würde, wird dadurch kompensiert, daß die einzelnen Massenlinien mehrmals aufgenommen werden und die Argon-Gasmengen auf den Einlaßzeitpunkt zurückgerechnet wird.

Zur exakten Bestimmung der verschiedenen Massen muß das Spektrometer zuvor kalibriert werden (s. Ab. 2.3.5). Dies gilt sowohl für die Massen- als auch die Gasmengendiskriminierung. Dies Überprüfungen wurden für beide Spektrometer von SCHWARZ (1995) und KOHLMANN (1996) durchgeführt und während der gesamten Meßperiode wiederholt. Beide Spektrometer zeigten dabei keinerlei Abweichungen hinsichtlich der Massenverhältnisse bei unterschiedlichen Gasmengen.

Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit spielen bei einer Messung von Massen mit sehr unterschiedlichen Intensitäten eine wesentliche Rolle. Das Auflösungsvermögen beider Spektrometer wurde von FRIEDRICHS (1992), SCHWARZ (1995) und KOHLMANN (1996) bestimmt. Es betrug für beide Spektrometer ca. $R = M/\Delta M = 80$, ein Wert, der im Rahmen dieser Untersuchungen als ausreichend bezeichnet werden kann.

Die Empfindlichkeit läßt sich über einen bei der Neutronenaktivierung verwendeten Mineralstandard mit

$$Empf = \frac{{}^{40}\text{Ar}_{St}^*[\text{nl/g}]}{{}^{40}\text{Ar}_P^*[\text{fA}]} \cdot EW_{St}[g] \quad (2.15)$$

mit ${}^{40}\text{Ar}_{St}^*$: radiogenes Argon Mineralstandard, ${}^{40}\text{Ar}_P^*$: rad. Ar Probe, EW_{St} : Einwaage Mineralstandard berechnen. Sie betrug über die gesamten Meßperioden ca. $2 \cdot 10^{-5}$ nl/fA Meßstrom für das GD150-I bzw. ca. $4 \cdot 10^{-5}$ nl/fA Meßstrom für das GD150-III.

Flammenphotometrie (AES)

Die Kaliumgehalte der Probenlösungen wurden mit einem Flammenspektralphotometer der Fa. Zeiss (Monochromator MQ4 III, Anzeigergerät PMQ II) mit einem Wasserstoff-Luft-Gemisch als Brenngas bei einer Wellenlänge von 766.5 nm durch Doppelbestimmung analysiert (analytische Präzision: 1 rel.-% Fehler bei 10% K-Gehalt, 5 rel.-% Fehler bei 0.1% K-Gehalt). Das Verfahren wird mit dem Biotitstandard HDB1 (HESS & LIPPOLT 1994) überprüft.

Die Proben-Lösungen werden durch einen Vollaufschluß mit Perchlorsäure und Flußsäure aus den Mineral-Präparaten (10-20 mg bei ca. 10% Kalium) hergestellt. Die so aufgeschlossenen Proben werden mit 2 ml H_2SO_4 (50%ig) und dest. H_2O nach dem Eindampfen wieder aufgenommen. Neutralisiert wird mittels einer NH_4 -Lösung und 1 ml $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. (10%ig) bei 70 °C. Als Pufferlösung dienen 5 ml einer 1000 ppm Na-Lsg. und 1.6 ml einer 1000 ppm Ca-Lsg. Als Vergleichslösungen werden KCl-Lösungen im Konzentrationsbereich der Proben-Lösungen hergestellt.

Kapitel 3

Evaluierende Interpretation der $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ -Spektren in KIRSCH (1989)

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms “Kinetik gesteins- und mineralbildender Prozesse” wurden von KIRSCH und LIPPOLT die K-Ar-Geochemie der fluidinduzierten Alteration des Frankenstein-Massivs (NW-Odenwald) bearbeitet. KIRSCH (1989) untersuchte zusätzlich vergleichbare Prozesse im Schwarzwald. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf der Serizitisierung von Plagioklas.

KIRSCH (1989) nutzte als Arbeitsmittel die K-Ar-Chronometrie, insbesondere deren Variante, die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik. Die von ihm gezogenen Schlußfolgerungen beruhten dabei nicht auf den Spektren-Daten der einzelnen Stufenentgasungen, sondern auf integrierten Altersdaten der Stufenentgasungen sowie konventionell ermittelten Alterswerten.

Mit diesem Ansatz wurden die potentiellen Erkenntnisse, die aus den Stufenentgasungsspektren ermittelt werden könnten, vernachlässigt. Es steht zu vermuten, daß sich aus den einzelnen Spektren die Alterations- und somit die Fluideinwirkungszeitpunkte bestimmen lassen. Zudem sollten sich eventuell Rückschlüsse auf die Annahme eines Zwei-Komponentensystems ziehen lassen. Aus diesem Grund wurden einige der Kirsch-Analysen einer genaueren Betrachtung unterzogen, insbesondere im Hinblick auf die Verwertbarkeit der Stufenentgasungsdaten.

3.1 Herkunft und Beschreibung der Minerale

Bei den Arbeiten von KIRSCH (1989) bzw. LIPPOLT & KIRSCH (1994a, b) wurden basische Gesteine des Odenwaldes und des Schwarzwaldes auf Alterationserscheinungen und deren geochronologische Einordnung hin untersucht. Es wurden mehrere gabbroide Gesteine verschiedener Lokationen des Frankenstein-Massivs (Odenwald) sowie Amphibolite der Schwarzwälder Gneis-Masse verwendet.

Im Frankenstein-Gabbro (genaue Lokation: s. Abb. 4.11, S.93) ist zuerst eine Probennahme

über den gesamten Gabbrokomplex durchgeführt worden. Anschließend wurde einer Lokation, dem Steinbruch Nieder-Beerbach, eine größere Zahl von Proben entnommen, um eine systematischere Betrachtung der Serizitisierung von Plagioklasen zu ermöglichen. In den für die Messungen verwendeten Gesteinen bilden Plagioklas und Pyroxen bzw. Hornblende die Hauptbestandteile. Sie enthielten meist weder K-Feldspäte noch Quarz.

Vom Schwarzwald wurden Amphibolit-Proben der Altersstudie LIPPOLT et al. (1994), verwendet. Die Ausgangsgesteine bestehen hauptsächlich aus Hornblende und Plagioklas. In einigen Proben befanden sich zusätzlich Biotit und Quarz. Ebenso wie im Frankenstein-Gabbro sind in den Amphiboliten normalerweise keine bis kaum Kalifeldspäte vorhanden. Trotzdem waren in einigen Probenanreicherungen noch Kalifeldspäte nachweisbar.

3.2 Auswertung und Interpretation der Meßdaten durch KIRSCH (1989)

In der Arbeit von KIRSCH (1989) wurden die integrierten Alterswerte der Stufenentgasungen (Totalalter) in ein Mischungsdiagramm, wie es in UAb. 2.3.4.2 vorgestellt wurde, eingetragen. Dabei wurden neben den reinen Plagioklaspräparaten, die eine Vorstellung über den Abkühlungszeitpunkt des Frankenstein-Massivs lieferten, Mischungen aus Plagioklas und Serizit sowie Serizitanreicherungen für die Bestimmung des bzw. der Alterationszeitpunkte hergestellt.

Unter der Annahme einer einmaligen Serizitisierung kann bei Mischung von Plagioklas und Serizit eine solche Auftragung in ein Mischungsdiagramm zu relevanten Extrapolationswerten führen. Diese Art der Auswertung wird benötigt, da sich Plagioklas und der feinkörnige Serizit nicht oder nur sehr schwer mechanisch voneinander trennen lassen. Aus einer Probe müssen verschiedene Präparate unterschiedlichen Kaliumgehaltes hergestellt werden. Dies ist möglich, da Serizit der Hauptkaliumträger ist, und unterschiedliche Serizitanreicherungen in den Präparaten unterschiedliche Kaliumgehalte erzeugen. Mit dem Mischungsdiagramm läßt sich dann auf die zwei Mineralphasen extrapolieren und das Alter der jeweiligen Phasen unter Berücksichtigung der Kaliumgehalte bestimmen.

Bei der Verwendung der Totalalter einer $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungsmessung spielt der Argon-Rückstoß (s. UAb. 2.3.3.3) bei der Dateninterpretation nahezu keine Rolle. Bei sehr feinkörnigen Mineralen, wie bei den in der Arbeit von KIRSCH (1989) hergestellten Serizitanreicherungen, kann allerdings Argon bei der Bestarhlung in die Probenampulle verloren gehen. Dies kann durch ein Verfahren, in dem das in die Ampulle verlorengegangene Argon gemessen wird, korrigiert werden (vgl. HESS & LIPPOLT 1986).

Aus der Verteilung der Datenpunkte in einem solchen Mischungsdiagramm (s. Abb. 3.1) schloß KIRSCH bezüglich des Frankenstein-Gabbros auf einen wahrscheinlich einmaligen, jurassischen Serizitisierungsprozeß. Bei dem Bereich, den die Extrapolationen der Alterswerte auf das Endglied Serizit umfaßten, sollte es sich dann um das Bildungsalter des Serizits handeln. Allerdings lassen sich immer nur die Präparate einer einzigen Probe extrapolieren, z.B. 31-1- x , 31-2- x , da ansonsten die Voraussetzung für eine gleiche chemische Zusammensetzung der Serizite

und Plagioklasse nicht gegeben ist (gepunktete Linien). Über das Abkühlalter des Plagioklasses selbst konnte mit Hilfe dieses Diagramms und der vorliegenden Daten keine Aussagen gemacht werden.

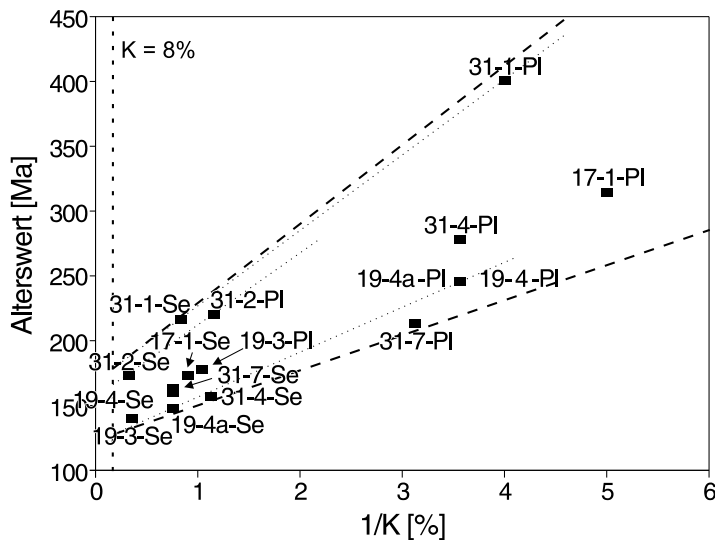


Abbildung 3.1: Frankenstein-Gabbro: Mischungsdiagramm der Proben von KIRSCH (1989), bei denen ein serizitisierter Plagioklas und eine Serizitanreicherung gemessen wurden; Gestrichelt: Einhüllenden für alle Meßwerte; gepunktet: exemplarische Regressionsgeraden für drei Proben

Aus diesen Daten wurde auf eine einmalige, und zwar mesozoische Alteration des Frankenstein-Gabbros geschlossen. Dies wird mit der geringen Streuung der Meßdaten und dem Vorhandensein idealer Bedingungen für hydrothermale Alteration zum damaligen Zeitpunkt (vor ca. 140 Ma) begründet. Der Frankenstein-Gabbro hatte zu diesem Zeitpunkt die höchste Sedimentbedeckung und Versenkungstiefe seit dem Karbon (1000 - 1500m, s. u.a. ILLIES 1962, 1965). Als weitere Anzeichen einer hydrothermalen Mineralisation werden Adulare angesehen, die in diesem Zeitraum entstanden sind (aus K-Ar- und Rb-Sr-Daten, ca. 140 Ma, s. MERTZ 1987).

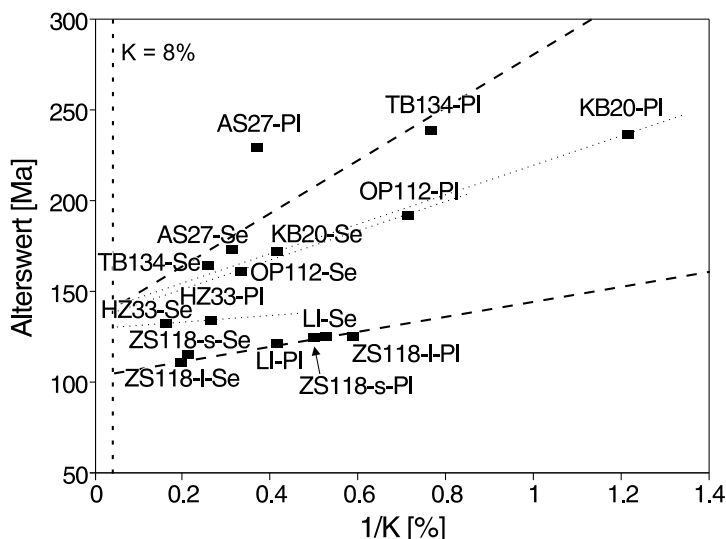


Abbildung 3.2: Schwarzwald-Amphibolite: Mischungsdiagramm der Proben von KIRSCH (1989), bei denen ein serizitisierter Plagioklas und eine Serizitanreicherung gemessen wurden; Gestrichelt: Einhüllenden für alle Meßwerte; gepunktet: exemplarische Regressionsgeraden für drei Proben

Im Falle des Schwarzwaldes konnte ein Serizitisierungszeitraum von 110 bis 150 Ma abgeleitet werden (s. Abb. 3.2). Hier wurde ebenfalls einmalige Serizitisierung an jeder Lokation angenommen. Die weite Streuung der Daten wurde damit begründet, daß es sich in diesem Falle

im Vergleich zum eng begrenzten Frankenstein-Gabbro um ein erheblich größeres Probennahme-Gebiet mit unterschiedlicher Entstehungs- und Alterationsgeschichte handelt und der jeweilige Schwerpunkt der Serizitisierung regional unterschiedlich gelegen haben könnte.

In Tab. 3.1 sind die Meßwerte aus den serizitierten Plagioklasen und Serizitanreicherungen sowie die Extrapolationswerte (aus oben dargestelltem Mischungsdiagramm ermittelt) für die Serizite der Frankenstein-Gabbro- und Schwarzwald-Amphibolitproben aufgelistet (s. LIPPOLT, KIRSCH 1994a, b).

Bei dem Präparat AS27 wurden Kalifeldspatbeimengungen nachgewiesen. Dies führt bei der Eintragung der Daten in ein obiges Mischungsdiagramm bzw. bei der Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt zu einem falschen Ergebnis. Dies unterstreicht, daß eine entscheidende Voraussetzung für die Verwendbarkeit eines solchen Diagramms, das Vorliegen einer *Zwei*-Komponentenmischung ist.

Tabelle 3.1: Berechnung der Serizitalterswerte über Mischungsrechnung für Odenwaldes (OW) und Schwarzwaldes (SW)(LIPPOLT, KIRSCH 1994a, b), näheres siehe Text

Ge- biet	Präp.	K [%]		Ca [%]		Alterswert [Ma] (Tot.)		Altersw. [Ma] Extr.:Ser.8%K
		ser. Plag.	Ser.an.	ser. Plag.	Ser.an.	ser. Plag.	Ser.an.	
O	17-1	0.20	1.1	7.5	9.9	315 ± 12	173 ± 4	146 ± 12
	19-3	0.96	2.8	6.6	3.0	178 ± 4	140 ± 1	128 ± 7
	19-4	0.28	1.3	8.5	7.4	245 ± 7	160 ± 3	132 ± 11
	19-4a				7.1		148 ± 4	116 ± 13
W	31-1	0.25	1.2	2.7	6.6	401 ± 4	217 ± 5	176 ± 15
	31-2	0.86	3.1	5.9	6.7	220 ± 2	173 ± 3	150 ± 13
	31-4	0.28	0.89	14	7.0	278 ± 4	157 ± 3	108 ± 16
	31-7	0.32	1.3	19	6.5	213 ± 2	163 ± 3	130 ± 11
S	AS27 ¹	2.7	3.2	1.4	1.6	229 ± 2	173 ± 2	n.b.
	HZ33	3.8	6.2	8.3	3.2	139 ± 1	132 ± 1	130 ± 2
	KB20	0.82	2.4	9.1	7.3	236 ± 2	172 ± 3	149 ± 8
	LI	2.4	1.9	9.2	4.7	121 ± 1	125 ± 3	111 ± 18
W	OP112	1.4	3.0	5.3	4.0	192 ± 2	161 ± 2	145 ± 15
	TB134	1.3	3.9	4.6	5.2	239 ± 2	164 ± 2	146 ± 6
	ZS118-l	1.7	5.1	3.9	3.7	125 ± 2	111 ± 1	109 ± 2
	ZS118-s	2.0	4.7	4.4	3.3	124 ± 1	115 ± 2	112 ± 3

¹ Kalifeldspatbeimengungen nachgewiesen

3.3 Spezifische Probleme der Spektreninterpretation

Ein großer Teil der Alterswerte wurde von KIRSCH (1989) über die integrierten Stufenalter der Entgasungsspektren gewonnen. Die Spektren selbst wurden nicht weiter auf ihre Information ausgewertet. Es wurde ihnen nur Beachtung geschenkt, um verschiedene potentielle Störeffekte

auszuschließen, z.B. Kontamination mit Exzeß-Argon oder Kalifeldspatverunreinigungen etc.. Da aus zwei Präparaten einer Probe unter Zuhilfenahme des vorgestellten Mischungsansatzes eine Bestimmung des Serizit-Bildungsalters möglich war ist es plausibel anzunehmen, daß die einzelnen Schritte einer Stufenentgasung zum selben Ergebnis führen können, da es sich hierbei im Prinzip jeweils um Messungen ein und derselben Probe mit jeweils unterschiedlichen Anteilen an Plagioklas und Serizit handelt.

Im allgemeinen geht die Spektreninterpretation von homogenen Festkörpern aus, in denen Kalium und Argon homogen über die gesamte Probe verteilt sind. Diese idealisierte Verteilung, insbesondere des Argons, kann allerdings durch verschiedene Effekte gestört sein (s. UAb. 2.3.3.3 und UAb. 2.3.4.1). Im Falle chemischer Inhomogenitäten in einem Mineral oder einer Mischung zweier oder mehrerer Phasen, wo die Korn- oder Bereichsgrößen in der Dimension der Rückstoßweiten (0.1 - 0.2 μm , s. UAb. 2.3.3.3) liegen, kann der Rückstoß-Effekt zu einer präparatinternen Umverteilung des Argons führen, die sich dann auf das Entgasungsspektrum auswirkt. Insbesondere die unterschiedlichen Entgasungseigenschaften der Phasen beeinflussen die Form des Spektrums. Falls die verschiedenen Komponenten unterschiedliche K-Ar-Alterswerte aufweisen, wird bei bestrahlungsbedingter Umverteilung von Argon bei der Interpretation der Stufenentgasungsspektren zusätzlich erschwert. Auf Probleme die diesbezüglich bei Alterationen auftreten können haben HESS et al. (1987b) hingewiesen.

Bei Körnerpräparaten von kleiner als 10 μm tritt der Rückstoßeffect in besonderem Maße auf und verändert die Spektrenform so weit, daß über die ursprüngliche Argonverteilung keine Aussagen mehr gemacht werden können (s. u.a. HALLIDAY 1978, FOLAND et al. 1984, FOLAND et al. 1992). Selbst das Totalalter dieser Minerale stimmt meist nicht mit dem konventionell ermittelten K-Ar-Alter überein. Dies ist durch den Verlust von Argon aus dem Mineral erklärbar, kann aber über entsprechende Methoden korrigiert werden (s. UAb. 2.3.3.3).

Bei KIRSCH (1989) stellen die im Binokular als rein klassifizierten Plagioklase einen Problemfall für die "normale" Interpretierbarkeit eines Spektrums dar. Die Serizitisierung der Plagioklase fügt (mindestens) eine zweite Komponente zum Gesamt-System hinzu, wobei die verschiedenen Phasen unterschiedliche Entgasungsparameter besitzen (s. UAb. 2.5.2.3). Jeder Schritt einer Stufenentgasung besteht dann aus Argon-Komponenten verschiedener Minerale, was die Interpretation der Daten nach Standardkriterien nicht mehr zuläßt.

Für eine Bestimmung der Abkühlungs- und Bildungsalter der verschiedenen Phasen ist die Entwicklung eines Modells für die Entgasung notwendig. Hierzu sind weitere als die von KIRSCH (1989) angewendeten Evaluationsmethoden notwendig. Ziel ist es, trotz der problematischen Umverteilungseffekte, ein solches Modell für die Entgasung zu erstellen, d.h. diese Stufenentgasung einer Mischung numerisch zu erfassen.

Die dafür notwendigen Evaluierungsmethoden umfassen die Betrachtung der Meßdaten in Isotopenkorrelationsdiagrammen und die Simulation von Entgasungen. Die oben genannten Probleme bei der Spektreninterpretation sowie die angewandten Evaluierungsmethoden werden im Folgenden näher erläutert. Hierbei sollen verschiedene Evaluierungsmethoden vorgestellt werden und entsprechend ihrer Brauchbarkeit für weitere Untersuchungen ausgesucht werden.

3.3.1 Wenig serizitisierte Plagioklase

KIRSCH (1984, 1989) hat die Alterswerte dreier, unter dem Binokular scheinbar reiner Plagioklase bestimmt (15-1, 15-1/2, 17-4, 19-6). Die Proben 17-4 und 19-6 wiesen im Gesteinsdünnschliff auch Serizit auf. Der fehlergewichtete Mittelwert der vier Messungen liegt bei 357 ± 9 Ma. An Aliquoten einer Probe (15-1) wurden zwei mehrstufige Entgasungen durchgeführt, die beiden anderen Präparate wurden jeweils in drei Schritten entgast.

Wäre das Kalium, das Calcium und das Argon homogen über das Mineral verteilt, müßten sich sowohl im Alters- als auch im Ca/K-Spektrum plateauförmige Strukturen ergeben. Die Messungen ergaben allerdings gestörte Spektren, sowohl in den Alters-, als auch in den Ca/K-Diagrammen (s. Abb. 3.3).

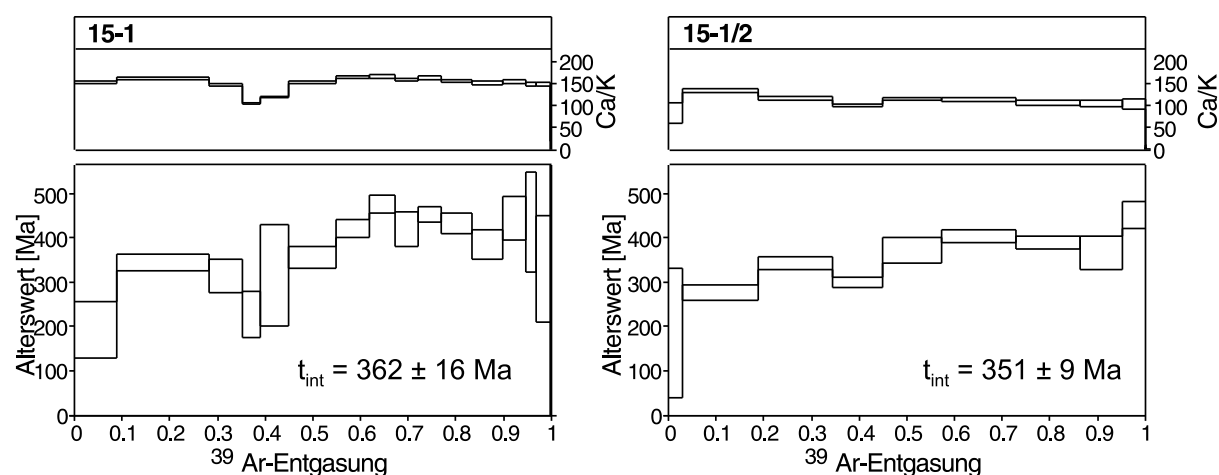


Abbildung 3.3: Alters- und Ca/K-Spektren der optisch reinen Plagioklas-Präparate 15-1 und 15-1/2 (KIRSCH 1984, 1989)

Ungeachtet dieser Unregelmäßigkeiten sind die integrierten Alterswerte konkordant mit den Hornblende- und Zirkonaltern der Intrusion (s. KIRSCH et al. 1988). Die Störung der Spektren wurde deshalb durch Umverteilung von ^{39}Ar und ^{37}Ar innerhalb des Plagioklases erklärt. Dies ist aber nur möglich, wenn das Kalium bzw. Calcium nicht homogen über den Plagioklaskristall verteilt sind. Derartige Anreicherungszone waren jedoch optisch nicht erkennbar.

Die beiden anderen Präparate (17-4 und 19-6) können aufgrund plausibler Alterswerte (372 ± 12 und 357 ± 9) und nachgewiesenen Serizitspuren auf eine syn- oder spätintrusive Serizitierungsphase hindeuten.

3.3.2 Serizitisierte Plagioklase (Plagioklas-Serizit-Mischungen)

Zur Bestimmung der Alterationszeitpunkte fanden Mischungsdiagramme der in Abb. 3.1 und 3.2 gezeigten Art Verwendung. Die Stufenentgasungsmessungen liefern neben den Totalaltern im allgemeinen noch Informationen über die Argonverteilung innerhalb der Präparate. Abb. 3.4 zeigt je ein typisches Spektrum für einen serizitisierten Plagioklas und eine Serizitanreicherung.

Die beiden Spektren wurden ausgewählt, da KIRSCH (1989) für diese Spektren jeweils eine Entgasungssimulation durchführte.

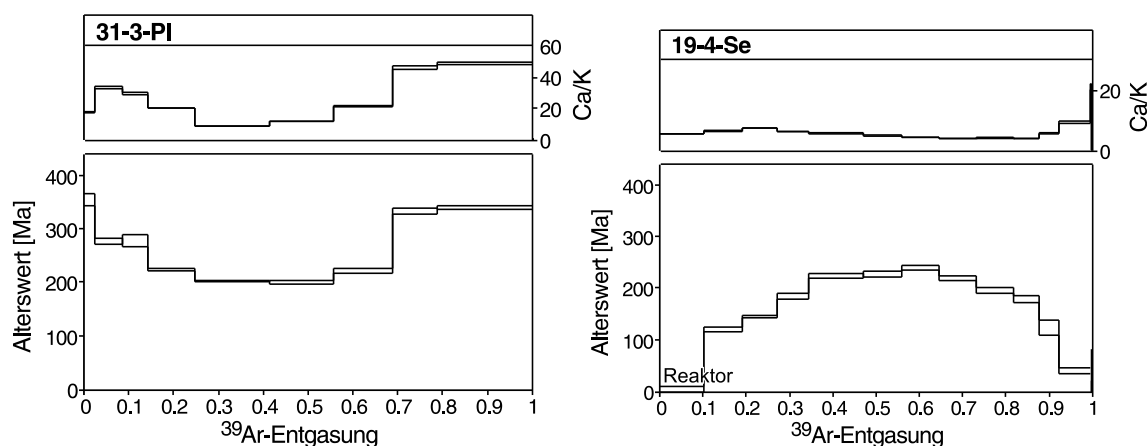


Abbildung 3.4: Stufenentgasungsspektren des serizitisierten Plagioklases 31-3-Pl und der Serizitanreicherung 19-4-Se des Frankenstein-Gabbro (aus KIRSCH 1989); mit “Reaktor” ist das bei der Bestrahlung in die Ampulle entwichene Argon gekennzeichnet

Das Entgasungsspektrum des Präparates 31-3-Pl zeigt einen bogenförmigen Verlauf mit zur Mitte abnehmenden und zum Ende wieder zunehmenden Alterswerten. Das Spektrum des Präparates 19-4-Se ist typisch für eine feinkörnige Probe bei der bei der Neutronenaktivierung Umverteilung von Argon, innerhalb von Mineralgemischen, stattfindet (vgl. UAb. 2.3.4.1). Zusätzlich verliert dieses feinkörnige Gemisch Argon in die Bestrahlungsampulle (gekennzeichnet mit “Reaktor”). Eine Hypothese zur Erklärung solcher Spektren wird im nächsten Unterabschnitt gegeben.

KIRSCH (1989) simulierte die Entgasung dieser beiden Spektren und erhielt eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Die Grundhypothese für diese Simulation lautete, daß es sich bei den Mischungen um einen alten Plagioklas (ca. 360 Ma) und um einen, in einer einzigen Episode entstandenen Serizit (ca. 140 Ma) handelt. Bei dem Präparat 31-3-Pl wurde die Argon-Umverteilung nicht berücksichtigt, bei 19-4-Se wurde sie dagegen in Rechnung gezogen (vgl. auch UAb. 2.5.2.4). Es wurden daraus keine allgemeineren Rückschlüsse auf die geologische Signifikanz und die grundsätzliche Verwendbarkeit von Stufenentgasungsspektren zur Bestimmung der Alter der beiden Mineralphasen gezogen.

Einige Spektren bei KIRSCH (1989) zeigen ungewöhnliche Alterswerte (s. z.B. Abb. 3.5). Teilweise sind die ersten und letzten Schritte über das für den Plagioklas postulierte Alter von 360 Ma hinaus erhöht. Dies könnte im Prinzip auf Argon-Umverteilung oder aber auf Überschuß-Argon zurückzuführen sein. Zum Teil folgen sie nicht dem für eine Plagioklas-Serizit-Mischung offenbar typischen Verlauf (s. Abb. 3.4, 31-3-Pl). Diese ungewöhnlichen Spektren werden von KIRSCH (1989) nicht näher kommentiert.

3.4 Neue Interpretation der Stufenentgasungsdaten

3.4.1 Hypothesen zur Entstehung der Spektrenformen

Im Falle der zwei Plagioklas-Präparate der Probe 15-1 ist das wellenförmige Spektrum (s. Abb. 3.3) mit einer Standardinterpretation (s. UAb. 2.3.4.1) nicht zu erklären. Im wesentlichen sollten die Alters- und Ca/K-Spektren bei homogener Verteilung von Ca und K im Plagioklaskristall einen plateauförmigen Verlauf haben. Diese Erwartung ist nur gerechtfertigt, wenn das Vorhandensein von Überschuß-Argon ausgeschlossen werden kann, was im Falle dieser beiden Präparate der Fall zu sein scheint (s. Ab. 3.3.1). Die Ca/K-Spektren folgen dem Verlauf der Altersspektren, was darauf hindeutet, daß die Verteilung der Isotope ^{37}Ar , ^{39}Ar und $^{40}\text{Ar}^*$ in ihren Verhältnissen relativ gleichmäßig sind.

Das Präparat 31-3-Pl (s. Abb. 3.4) zeigt die für eine Mischung aus jungen Serizit und alten Plagioklas typischen Entgasungsspektren. Diese Spektren entstehen aufgrund unterschiedlicher Entgasungseigenschaften und Alterswerte der beiden Mineralphasen. Die Gasfreisetzung beginnt mit einer dominanten Entgasung des Plagioklases (niedrigere Aktivierungsenergie, E_a , höheres Alter), geht über in einen serizitbeherrschten Mittelabschnitt (höhere E_a , niedrigeres Alter), und endet schließlich mit erneuter Dominanz des Plagioklases (größere Korngröße). Jeder Schritt entgast dabei immer einen Teil jedes Minerals und repräsentiert somit eine Mischung der verschiedenen Ausgangs-Isotopien. Am Anfang des Ca/K-Spektrums ist ein erniedrigtes Ca/K-Verhältnis zu sehen, was auf Argon-Umverteilung bei der Neutronenaktivierung hindeuten könnte. Hier wird ^{37}Ar und ^{39}Ar in die jeweils andere Mineralphase gebracht und führt dann zu veränderten Alterswerten und Ca/K-Verhältnissen des oder der ersten Schritte. Dies kann allerdings aufgrund der geringen Auflösung zu Beginn des Spektrums nicht entschieden werden.

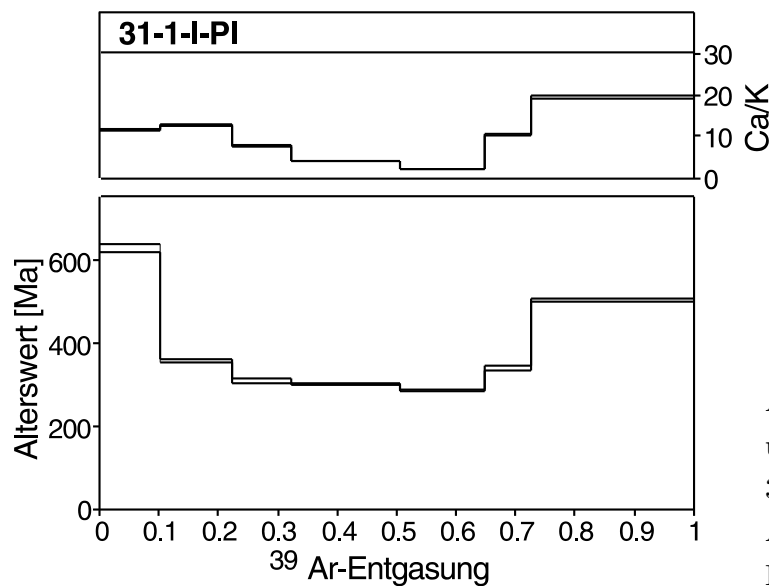


Abbildung 3.5: Stufenentgasungs- und Ca/K-Spektren des Präparates 31-1-l-Pl mit ungewöhnliche hohen Alterswerten zu Beginn und zum Ende des Spektrums (KIRSCH 1989)

Nimmt man hier eine nicht homogene Verteilung des Kaliums an, wie bei den Präparaten der Probe 15-1 an, so könnten zu dort analoge Effekte der Spektrenänderung auftreten. Einige

Spektren bei KIRSCH (1989) haben solche Veränderungen der Spektren (z.B. 31-1-l-Pl, s. Abb. 3.5). Hier treten wie bei den Spektren der Probe 15-1 zum Ende erhöhte Alterswerte auf. Der erhöhte Alterswert des ersten Schrittes könnte auch auf Exzeß-Argon hindeuten.

Im Falle der Serizitanreicherungen (s. Abb. 3.4, 19-4-Se) wird die ursprüngliche Argonverteilung durch die Neutronenaktivierung vollständig verändert, und man erhält das in UAb. 2.3.4.1 für Argonumverteilung innerhalb eines feinkörnigen Mineralaggregates beschriebene typische Diagramm. Zudem geht ein Teil des ^{39}Ar und ^{37}Ar durch den bestrahlungsbedingten Rückstoßeffect und eine Erwärmung der Ampulle auf ca. 100 - 200°C verloren (s. UAb. 2.3.3.3).

3.4.2 Deutung und Simulation der Spektren der wenig serizitisierten Plagioklasse

Im Fall der Plagioklaspräparate der Probe 15-1 könnte eine inhomogene, punktförmige Konzentrierung des Kaliums auf bestimmte Mineral-Bereiche und eine Umverteilung von ^{39}Ar bei der Neutronenaktivierung eine Erklärung für die Form des Spektrums liefern. Allerdings müssten dann auch unterschiedliche Diffusionsparameter für die unterschiedlich K-reichen Bereiche vorliegen. Die so postulierten unterschiedlichen Bereiche müssten zusätzlich eine sehr große Oberfläche gegeneinander besitzen, um die für die gestörte Spektrenform dann notwendige Umverteilung von ^{37}Ar und ^{39}Ar zu erklären. Fazit: Bei diesen Anreicherungs-zonen muß es sich um optisch nicht sichtbare ($< 1\mu\text{m}$), im Vergleich zum Plagioklas sehr kaliumreiche Phasen handeln, Die mehr oder weniger regelmäßig über den Kristall verteilt sind.

Geht man davon aus, daß es sich bei diesem K-Träger um einen alten (selber Alterswert wie der Plagioklas) Glimmer handelt (z.B. Serizit), läßt sich damit ein Entgasungsspektrum für die Probe simulieren (vgl. UAb. 2.5.2.4). Zuerst muß die umverteilte Argon-Gasmenge berechnet werden. Unter der Annahme, daß 0.1 μm große K-Träger vorliegen, beträgt die ^{39}Ar -Umverteilung ca. 30%. Unter Zuhilfenahme der Diffusionsparameter aus Tab. 2.5, S. 48, und den mittleren Korngrößen der Präparate der Probe 15-1 von ca. 250 μm läßt sich ein Umverteilungsspektrum simulieren (s. Abb. 3.6). Weiterhin wurde angenommen, daß der Plagioklas kein Kalium und somit kein radiogenes Argon enthält. Der postulierte K-Träger besitze alles Kalium und liefere dementsprechend alles $^{40}\text{Ar}^*$. Daraus resultiert eine Volumenverteilung der beiden Mineralphasen von (Glimmer/Plagioklas) von 1.5/98.5. Die Simulation erfolgte mit diesen Annahmen und separatem Entgasen der vorhandenen zwei Mineralphasen. Ferner wurde eine homogene Argon-Verteilung innerhalb dieser zwei Phasen zugrunde gelegt. Weiterhin wurde eine einheitliche mittlere freie Diffusionsweglänge, die dem Kornradius entspricht, angenommen, da der Glimmer ja über den Plagioklas entgasen muß. Hierfür wurden die entsprechenden Frequenzfaktoren D_0 bestimmt.

Dies entspricht wahrscheinlich nicht vollständig den nach der Neutronenaktivierung vorhandenen Argonverteilungen, da die Rückstoßweite von 0.1 μm nur ein Durchschnittswert für den Rückstoß ist und die Argon-Verteilungen der beiden Mineralphasen somit nicht vollständig homogen sind. Trotzdem ähnelt die simulierte Entgasung weitgehend der gemessenen (vgl. Abb. 3.3). Insbesondere die erhöhten Alterswerte zum Ende der Spektren konnten nachvollzogen wer-

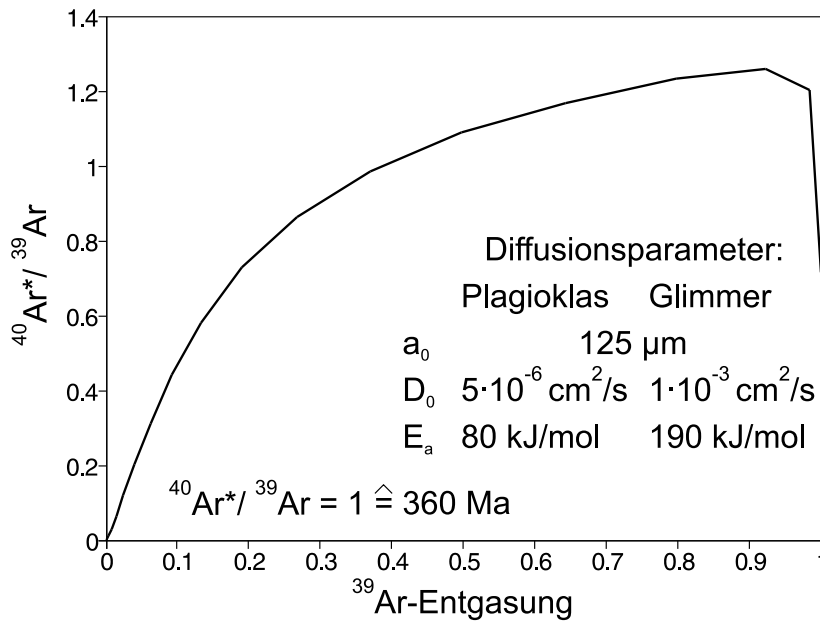


Abbildung 3.6: Entgasungssimulation für einen Plagioklas mit sehr kleinen Inseln hoher K-Konzentration; alle notwendigen Diffusionsparameter sind in der Abbildung angegeben, näheres siehe Text

den. Die Idealisierung der simulierten Entgasung zeigt sich im vorderen Teil des Spektrums, die nicht vollständig reproduziert werden konnte. Dies ist auf eine oben erklärte im realen Kristall nach der Neutronenaktivierung vorliegende inhomogene Argon-Verteilung zurückzuführen. Die Spektren (gemessen und simuliert) zeigen, daß im Extremfall wohl Argon-Umverteilung im gesamten Kristallgitter stattfinden kann, was sich auf die gemessenen Argon-Konzentrationen und damit die Stufenentgasungsspektren auswirkt.

3.4.3 Deutung und Simulation einiger Spektren serizitisierter Plagioklase

3.4.3.1 Frankenstein-Gabbro-Plagioklase

Am Beispiel einiger Spektren aus KIRSCH (1989) sollen die Stufenentgasungsdaten näher betrachtet werden um evtl. weitere Informationen zu erhalten. Ausgesucht wurden hierfür einige repräsentative Stufenentgasungsspektren.

Die Standarddarstellung der kumulativen Entgasung gegen den Alterswert bzw. das Ca/K-Verhältnis liefert bereits Ansätze für die Aufstellung von Hypothesen zur Mineralphasenmischung. Im folgenden werden Diagramme präsentiert, die die Zuordnung der verschiedenen Argon-Isotope zu den verschiedenen Mineralphasen erleichtern und damit Rückschlüsse auf die grundsätzliche Frage nach dem Zeitpunkt/Zeitraum der Plagioklas- und Serizitbildung zulassen. Diese Diagramme werden auf ihre Verwertbarkeit für die genannte Fragestellung dabei bewertet.

3.4.3.1.1 Mischungsdiagramme über Argon-Gasmengen

FAURE (1986) beschreibt am Beispiel des Strontiums, wie sich unterschiedlich starke Zumischungen von Sr einer anderer Isotopie auf das Sr-Isotopen-System eines Sr-Reservoirs (z.B. Magmen, Wässer) auswirken. Die Mischungen haben Konzentrationen und Isotopenverhältnissen zwischen denen der Endglieder und alle Proben liegen auf einer Geraden in einem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

vs. 1/Sr-Diagramm. Dieses Diagramm hat sich als wertvoll erwiesen, um zu prüfen, inwieweit Rb-Sr-Isochronen-Alter wegen Mischungsinhomogenitäten vom realen Wert abweichen können. Es geht hier also nicht darum, daß zwei Reservoirire bis zur Homogenisierung gemischt werden, sondern um Teilreservoirire mit unterschiedlich starker Zumischung aus dem anderen Reservoirir.

KIRSCH (1989) bzw. LIPPOLT & KIRSCH (1994a, b) haben dieselben Beziehungen für einmalig und unterschiedlich stark serizitisierte Plagioklase aufgestellt. Der Prozeß ist im Prinzip analog, da bei der Serizitisierung Kalium metasomatisch dem K-Ar-System des Plagioklas zugeführt wird. Die Auftragung ist dann $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. 1/K entsprechend t vs. 1/K (s. UAb. 2.3.4.2).

Analog müßten sich in einem t ($^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. 1/ ^{39}Ar -Diagramm bei einer Mischung eine Gerade ergeben, unabhängig davon, mit welcher Methode das Kalium bestimmt wird (Flammenphotometrie oder Neutronenaktivierung, wo $^{39}\text{Ar} \sim \text{K}$). Bei einer $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasung sollte dann in jedem Schritt eine entsprechende Menge von allen Argon-Isotopen als Mischung vorhanden sein. Solche Mischungsbeziehungen haben LIPPOLT et al. (1990) erfolgreich bei Überschuß-Argon-Untersuchungen anhand von t vs. 1/ ^{36}Ar -Diagrammen beleuchtet.

In gleicher Weise kann man die Frage einer Korrelation der Meßpunkte auf ein $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. 1/ ^{37}Ar -Diagramm erweitern. Bei dem einen Diagramm liegt der Schwerpunkt auf der K-reichen Phase, und bei dem anderen auf der Ca-reichen Phase. Die Darstellungen liefern somit Zuordnungen der einzelnen Meßschritte zu den einzelnen Phasen, was mit den K- und Ca-Verteilungen im Serizit (nahezu alles K) und im Plagioklas (nahezu alles Ca) zusammenhängt. Als Variante ist auch ein t ($^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. ^{37}Ar -Diagramm denkbar. Abb. 3.7 zeigt t vs. 1/ ^{39}Ar - und t vs. ^{37}Ar -Diagramme für die Präparate 31-3-Pl ("normales" Spektrum) und 31-1-1-Pl ("ungewöhnlichen" Altersspektrum).

Bei 31-3-Pl ordnen sich die Schritte 2 bis 7 im t vs. 1/ ^{39}Ar -Diagramm wie zu erwarten entlang einer Linie an. Der erste Schritt, der vermutlich von Argon-Umverteilung geprägt ist (s. nächsten Abschnitt, Entgasungssimulationen), sowie die Schritte 8 und 9 weichen von der Mischungslinie ab.

Im Falle einer Mischung zweier Mineralphasen in jedem Schritt sollte sich idealerweise eine lineare Anordnung der Meßpunkte ergeben. Allerdings liefern Stufenentgasungen im allgemeinen nur Isotopenverhältnisse sowie die bei jedem Schritt freiwerdenden Argon-Isotopen-Gasmengen. Für die Auftragung in den obigen Diagrammen wären allerdings Argonkonzentrationen notwendig, d.h. die Argon-Gasmengen müßten normiert werden. Es würden sich nur dann lineare Zusammenhänge ergeben, wenn die verwendeten Entgasungsschemata (Zeit, Temperatur) jeweils Argon-Gasmengen liefern würden, die den Argon-Konzentrationen entsprechen, und in jedem Schritt eine Mischung der beteiligten Minerale entgasen würde. Ebenso würde eine vorzeitige Entgasung einer Mineralkomponente die Voraussetzung einer Mischung dann nicht mehr erfüllen.

Eine nicht-lineare Anordnung der Meßpunkte ist auf die unterschiedlichen Entgasungsparameter und die ungleiche Verteilung der chemischen Elemente, insbesondere der Mutterisotope Ca und K zurückzuführen. Würde man darauf achten, daß in jedem Schritt dieselbe Argon-

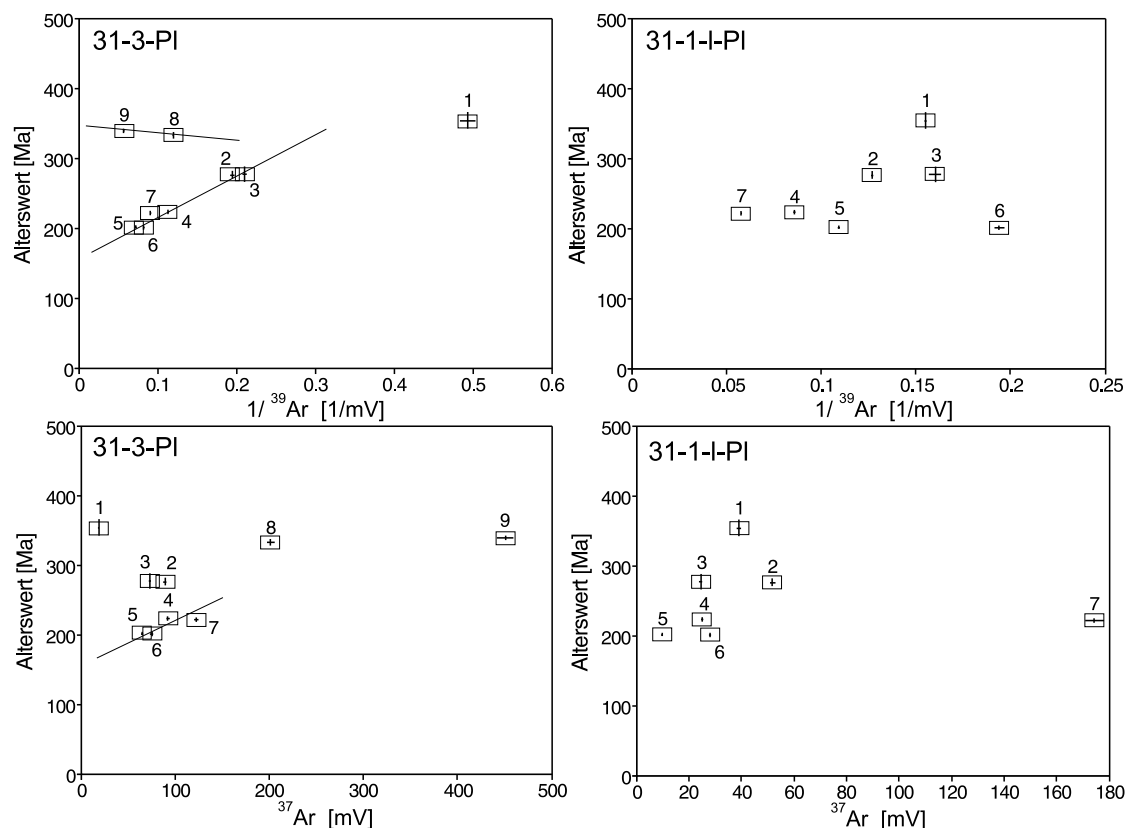


Abbildung 3.7: t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ - und t vs. ^{37}Ar -Diagramme der Präparate 31-3-PI und 31-1-l-PI

Gasmenge entgasen würde, so ergäbe sich in den beiden Diagrammen jeweils eine senkrechte Linie, die dann zwar eine Mischungsgerade darstellt, aber für die in dieser Arbeit gestellten Fragen keine brauchbaren Informationen enthielte.

Die angesprochenen Phänomene sind in den beiden Diagrammen der Abb. 3.11 zu sehen. Die Abweichung der letzten beiden Schritte im t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm des Präparates 31-3-PI ist durch die vorzeitige Entgasung einer Phase (des Serizits) oder eine nicht ideale Mischung der Argon-Gasmengen zu erklären. Im t vs. ^{37}Ar -Diagramm ist die teilweise Korrelation einzelner Meßpunkte zu sehen. Die größeren Unterschiede im Vergleich zum t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm sind eventuell durch die größere Rückstoßreichweite von ^{37}Ar (s. UAb. 2.3.3.3) zu erklären. Daß bei 31-1-l-PI weder im t vs. $1/^{39}\text{Ar}$ - noch im t vs. ^{37}Ar -Diagramm eine klare Korrelation erkennbar ist, liegt daran, daß dieses Präparat wohl noch eine oder mehrere zusätzliche Argon-Komponenten enthält (z.B. Überschuß-Argon, oder eine weitere alte Serizit-Komponente).

Auftragungen von Argon-Gasmengen gegeneinander sind nur dann sinnvoll, wenn eine Normierung der Gasmengen erfolgt, was bei einer Mehrphasenmischung aber nahezu unmöglich ist, da in jedem Schritt jeweils unterschiedliche Gasmengen der einzelnen Mineralphasen entgasen. Eine Normierung ist demzufolge nur mit einer weiteren bei der Stufenentgasung gemessenen Größe, also einem anderen Argon-Isotop möglich, da ja jeder Schritt jeweils die entsprechenden Gasmengen der einzelnen Mineralphasen enthält.

3.4.3.1.2 Mischungsdiagramme über Argon-Verhältnisse

Isochronendiagramme

Aus Isotopenkorrelationsdiagrammen, in denen jeweils Isotopenverhältnisse gegeneinander aufgetragen sind lassen sich einfacher Rückschlüsse auf die Zuordnung der verschiedenen Argon-Isotope zu den einzelnen Mineralphasen ziehen. Über die Verteilung der Argon-Isotope kann z.B. ein $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm näheren Aufschluß geben (vgl. UAb. 2.3.4.2). Abb. 3.8 zeigt solche Isotopenkorrelationsdiagramme für die Präparate 31-1-l-Pl und 31-3-Pl.

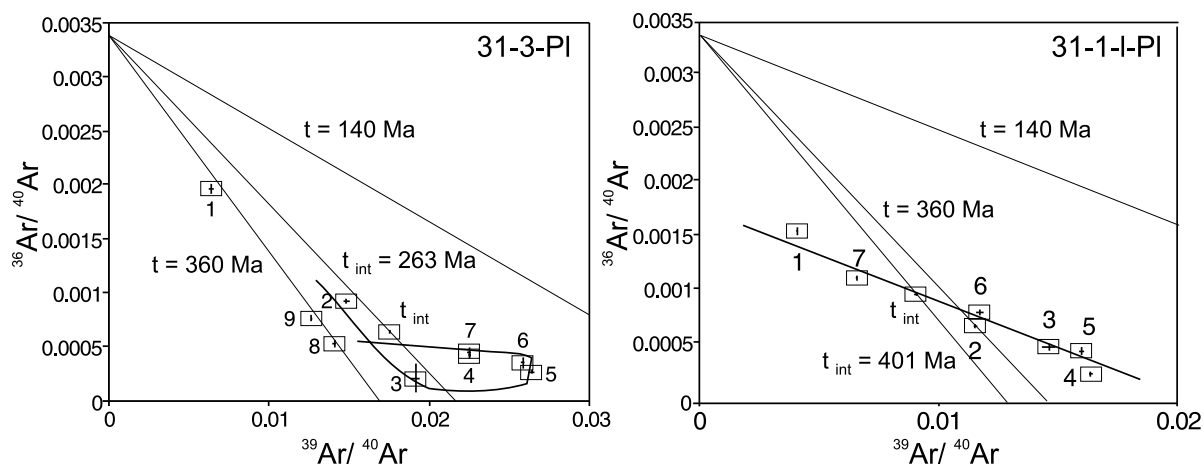


Abbildung 3.8: $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate 31-3-Pl und 31-1-l-Pl; eingezeichnet sind jeweils die Isochronen für die bei KIRSCH (1989) bestimmten Alterswerte der Serizit- bzw. Plagioklasphase von $t = 140$ Ma bzw. $t = 360$ Ma sowie für den integrierten Alterswert des Präparates, t_{int} : das atmosphärische $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnis liegt bei 0.003384 und bildet in beiden Diagrammen den Ursprung der Geraden

Bei 31-1-l-Pl ordnen sich die Meßpunkte nahezu entlang einer Geraden an, wobei die Extrapolation in Richtung $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} = 0$ ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von weit über dem der Atmosphäre (ca. 500) ergäbe. Dies würde bei einer Standard-Interpretation auf Exzeß-Argon hindeuten. Betrachtet man dieses Diagramm für das Präparat 31-3-Pl, so ergibt sich ungefähr dasselbe Ergebnis.

Bei beiden Präparaten muß in Betracht gezogen werden, daß es sich um mindestens eine Zwei-Komponentenmischung mit unterschiedlichen Entgasungsparametern handelt. Alle Meßpunkte des Präparates 31-3-Pl liegen zwischen den beiden Isochronen für die zwei angenommenen Minerale, und sie ordnen sich entlang der eingezeichneten Linie an, die bei einem solchen Zwei-Komponentensystem offenbar entsteht. Die Schritte eins, acht und neun liegen nahezu auf der Isochrone $t = 360$ Ma, was auf die schon beschriebene besondere Stellung dieser Meßpunkte hindeutet. Bei dem Präparat 31-1-l-Pl liegen einige Meßpunkte außerhalb der beiden Eck-Isochronen, was eindeutig auf Überschuß-Argon oder eine dritte Mineralkomponente hindeutet.

Die Anordnung der Meßpunkte in diesen Diagrammen läßt sich jeweils deuten als Mischung von zwei verschieden alten (ergibt $^{40}\text{Ar}^*$), verschieden K-reichen (ergibt ^{39}Ar) Mineralen mit unterschiedlichen Beimengungen von gewöhnlichem Argon (^{36}Ar), wobei die Zuordnung der verschiedenen Argon-Isotope zu den Argon-Reservoiren (den Mineralen) nicht so einfach möglich ist.

Zu Beginn jeder Stufenentgasung entgast jeweils eine Komponente, die von Argon-Umverteilung geprägt ist. Die Lage dieser Meßpunkte ist nicht immer eindeutig und hängt von der Geometrie ab, d.h. der Größe der Kontaktflächen der beiden an der Mineralmischung beteiligten Komponenten. Im Anschluß daran entgast eine plagioklasdominierte Phase, in der das Verhältnis von gewöhnlichem zu radiogenem ^{40}Ar relativ hoch ist (die Meßpunkte liegen links oben im Diagramm). Je mehr Serizit-Argon an dieser Mischung beteiligt ist, desto niedriger wird dieses Verhältnis. Parallel erniedrigt sich das $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Gesamt-Verhältnis, und die Punkte wandern nach unten und zum Teil nach rechts. Hier verschiebt der abnehmende Alterswert (zunehmendes $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnis) die Punkte zusätzlich nach rechts. Bei den letzten Schritten entgast der Plagioklas wieder dominant, das gewöhnliche Argon nimmt zu und der Alterswert steigt, so daß die Punkte wieder nach links oben verschoben werden.

Die Meßpunkte ordnen sich im allgemeinen nicht streng linear an (s. Abb. 3.8, 31-3-Pl), da die Verteilung des gewöhnlichen Argons über die beiden Minerale vermutlich nicht homogen ist. Demzufolge sind die jeweiligen Isotopen-Verhältnisse nicht genau miteinander korreliert und eine Extrapolation auf einen Endpunkt (Isotopenverhältnisse von Plagioklas bzw. Serizit) ist nicht möglich.

Bei dieser Diagrammart liegt der Schwerpunkt auf dem ^{39}Ar , also der K-reichen Phase. Die Daten lassen sich analog aber auch in ein Diagramm eintragen, in dem der Schwerpunkt auf ^{37}Ar , der Ca-Phase liegt. Ein solches Diagramm ist z.B. das $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ -Diagramm. Hier müßten sich alle Meßpunkte einer Zweikomponentenmischung entlang einer Geraden anordnen, die zwischen den beiden Isochronen der Endglieder liegt (s. Abb. 3.9). Das gewöhnliche Argon spielt in diesem Diagramm nur insofern eine Rolle, als die $^{40}\text{Ar}^*$ -Menge damit korrigiert wurde.

Zu sehen ist, daß bei 31-3-Pl alle Datenpunkte innerhalb der beiden Eck-Isochronen liegen, bei 31-1-1-Pl aber nicht. Die Meßpunkte des Präparates 31-3-Pl liegen auf einer Mischungslinie, aus der bei genauer Kenntnis der chemischen Zusammensetzung, insbesondere der Ca- und K-Gehalte der beiden Endglieder jeweils ein Alterswert berechnet werden kann. Die Abweichungen von der Ideallinie sind durch Argon-Umverteilung zu erklären. Dabei führt eine ^{37}Ar -Umverteilung im wesentlichen nur zu einer Verschiebung *entlang*, eine ^{39}Ar -Umverteilung zu einer Streuung um diese Mischungslinie.

Die Meßpunkte des Präparates 31-1-1-Pl außerhalb der beiden Rand-Isochronen besitzen im Stufenentgasungsdiagramm (s. Abb. 3.5) erhöhte Alterswerte, die auf ein zusätzliches Argon-Reservoir (z.B. Überschuß-Argon) hindeuten. Die Mischungslinie des Präparates 31-1-1-Pl schneidet nie die Isochrone $t = 140$ Ma (s. Abb. 3.9), was ebenfalls auf eine zusätzliche Argonkomponente, entweder Überschuß-Argon oder eine ältere Mineralkomponente hinweist.

Die beiden Isochronendiagramme geben also Auskunft darüber, ob eine, zwei oder mehrere

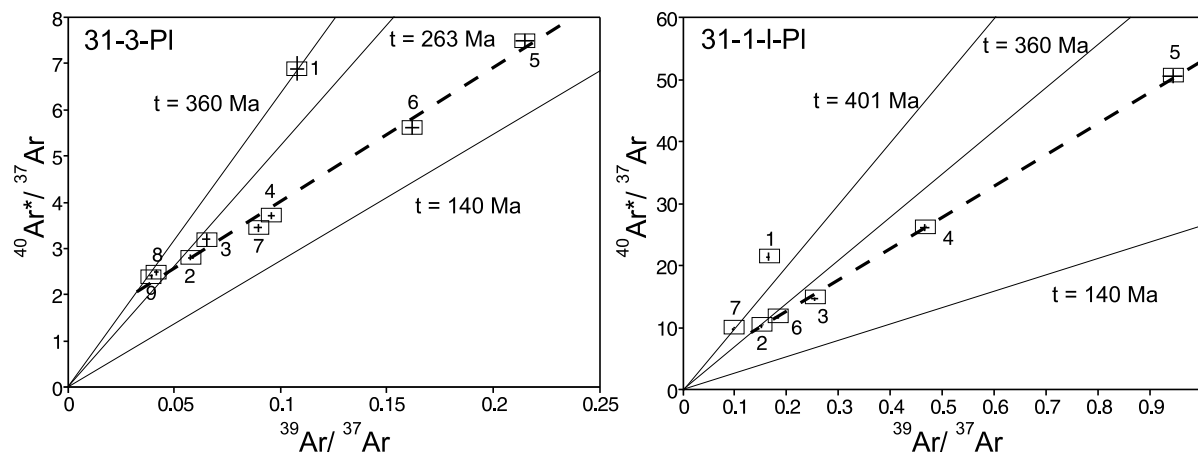


Abbildung 3.9: $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate 31-3-Pl und 31-1-l-Pl; eingezeichnet sind jeweils die Isochronen für die bei KIRSCH (1989) bestimmten Alterswerte der Serizit- bzw. Plagioklasphase von $t = 140$ Ma bzw. $t = 360$ Ma sowie für den integrierten Alterswert des Präparates, t_{int} ; gestrichelt: die hypothetische Mischungslinie zwischen den zwei Endgliedern

Phasen an der Mischung beteiligt sind. Je nach Gewichtung der Argon-Komponenten (^{37}Ar (Ca), ^{39}Ar (K)) werden die beiden Endglieder einer Plagioklas-Serizitmischung hervorgehoben. Es lassen sich in diesen Diagrammen Hinweise auf Überschuß-Argon bzw. weitere Argon-Reservoirs finden, wobei die Interpretation der Anordnung der Meßpunkte nicht mit herkömmlichen Interpretationen dieser Diagramme gemacht werden kann, sondern auf die für Mineralmischungen spezifischen Merkmale untersucht werden müssen.

Extrapolationsdiagramme

Die Probleme der Darstellung in den $1/^{39}\text{Ar}$ bzw. ^{37}Ar -Diagrammen lassen sich nur dann lösen, wenn man wie im vorstehend geschilderten Fall eine zweite charakteristische Meßgröße hinzufügt. Dies wäre entweder K (^{39}Ar) oder Ca (^{37}Ar), was dann zu einer Auftragung der Art t ($^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ führt. Damit werden nur Verhältnisse aufgetragen, und die Argon-Konzentrationen des Präparat-Bereichs, aus dem das Argon des jeweiligen Meßschritts stammt, sind berechenbar. Aus diesem Grund ergeben sich für die hier untersuchten Phänomene normalerweise immer Mischungsgeraden.

In einem solchen t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm kann bei genauer Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Endglieder einer Mischung von Plagioklas und Serizit auf diese extrapoliert werden. Die notwendigen chemischen Parameter, wie die K- und Ca-Gehalte der Minerale, lassen sich mittels geochemischer Untersuchungsmethoden bestimmen (z.B. Mikrosonde).

In Abb. 3.10 sind die Meßdaten zweier Präparate in einem Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm dargestellt. Deutlich zu sehen ist die Korrelation der Meßpunkte 2-9 bei 31-3-Pl. Schritt eins ist, ähnlich wie in den bereits vorgestellten Diagrammen, wohl überproportional stark durch Argonumverteilung (^{37}Ar -Verlust, ^{39}Ar -Gewinn, Verschiebung des Meßpunktes nach links) ge-

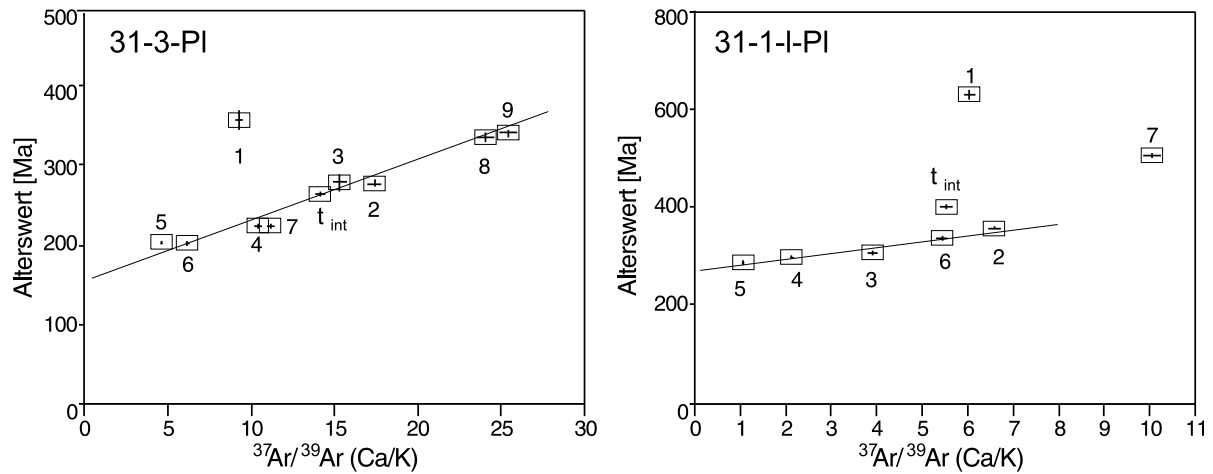


Abbildung 3.10: Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate 31-3-Pl und 31-1-l-Pl; eingezeichnet sind die Regressionsgeraden; t_{int} : Meßpunkt für den integrierten Alterswert des Präparates

kennzeichnet.

Würde man mittels der Schritte 2-9 eine Extrapolation auf den Zeitpunkt der Serizitisierung extrapolieren, so erhielte man einen Alterswert von $t_{Ser} = 157 \pm 10$ Ma, was mit dem von KIRSCH (1989) bestimmten Serizitisierungszeitpunkt gut übereinstimmt. Eine Regression auf das zweite Endglied, den Plagioklas, ist nicht möglich, da hier genauere K- und Ca-Gehalte bekannt sein müssen als bei der Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt. Diese Elementgehalte wurden bei KIRSCH (1989) nicht bestimmt, da die Daten der Stufenentgasungen nicht auf die hier vorliegende Art und Weise ausgewertet wurden.

Die Schritte 2-6 des Präparates 31-1-l-Pl sind ebenfalls korreliert. Schritt eins fällt aus denselben Gründen aus dem Rahmen wie bei der 31-3-Pl. Die Abweichungen von Schritt sieben geht entweder auf eine tiefgreifende Argon-Umverteilung zurück oder aber auf die bei den anderen Auswertdiagrammen bereits erwähnte zusätzliche (Überschuß-)Argon-Komponente.

Die Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt würde hier zu einem Alterswert von $t_{Ser} = 280 \pm 8$ Ma führen, was von dem über den im t vs. $1/K$ -Diagramm gewonnenen Alterswert von 176 ± 15 Ma stark abweicht. Die genannte mögliche (Überschuß-)Argon-Komponente führt offenbar im t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm zu größeren Abweichungen der Extrapolation als im t vs. $1/K$ -Diagramm. Dies hat seine Ursache vermutlich darin, daß bei einem t vs. $1/K$ -Diagramm die Serizitanreicherung bereits so viel radiogenes Argon enthält, daß die Überschuß-Argon-Komponente hier eine geringere Rolle spielt. Je weniger radiogenes Argon enthalten ist (je höher Plagioklasanteil der Mischung), desto größer ist der Einfluß des Überschuß-Argons. Der extrapolierte Alterswert der Serizit-Anreicherung ist folglich weit weniger fehlerbehaftet als der des Plagioklaspräparates.

Die Näherung in einem t vs. $1/K$ -Diagramm wie sie bei KIRSCH (1989) durchgeführt wurde ist in diesen beiden Fällen offenbar aber besser möglich als durch eine Extrapolation in

einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm einer Stufenentgasung. Bei der Stufenentgasung werden alle Meßpunkte gleichermaßen von dem möglichen Überschuß-Argon beeinflusst, was zu einer zwar unterschiedlichen, aber im Schnitt Erhöhung der Alterswerte und damit zu einer "falscheren" Extrapolation auf das Serizitalter führt. In einem t vs. $1/K$ -Diagramm ist jedes Präparat zwar ebenfalls von dem möglichen Überschuß-Argon betroffen, jeder Meßpunkt wird aber in diesem Diagramm nicht so weit im Alterswert verfälscht wie bei einer t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Auftragung. Eine Extrapolation in einem t vs. $1/K$ -Diagramm führt dann immer noch zu einem falschen aber insgesamt doch näher an der Realität liegenden Alterswert. Eine Extrapolation auf den Plagioklas ist aus diesen Gründen dann nicht möglich.

3.4.3.1.3 Entgasungssimulation

Im Fall einer Mischung von Serizit und Plagioklas läßt sich eine rechnerische Simulation einer Stufenentgasung unter Verwendung der entsprechenden Diffusionsparametern durchführen. Dies wurde von KIRSCH (1989) am Präparat 31-3-Pl durchgeführt (s. Ab. 3.3.2). Eine erneute Simulation (Abb. 3.11a) stimmt mit den Ergebnissen von KIRSCH (1989) überein. Verwendet wurden die in der Abbildung angegebenen Diffusionsparameter, die denen der bereits gemachten Simulation weitestgehend entsprechen (s. S. 62, s. auch Tab. 2.5). Es wurde von einer getrennten Entgasung zweier Minerale ausgegangen, deren fraktionelle Gasverluste anschließend addiert wurden. Zusammen mit den angenommenen Alterswerten sowie den Ca- und K-Gehalten der beiden Mineralphasen wurde ein Alterswert- und ein Ca/K-Spektrum berechnet.

Bei dieser Art der Simulation wird die Umverteilung von Argon zwischen den beiden Mineralen nicht berücksichtigt. Berücksichtigt man diese Umverteilung (s. UAb. 6.2.1.2.5), unter Beachtung der Volumenanteile von Plagioklas und Serizit (98/2), und einer daraus resultierenden Umverteilung von Argon von ca. 1%, dann ergibt sich das in Abb. 3.11b) dargestellte Bild. Hier werden die Umverteilungszonen der beiden Minerale als eigene Entgasungsphasen betrachtet, für die unter Berücksichtigung der entsprechenden Diffusions- und sonstigen Parameter (Ca-, K-gehalt etc.) die Entgasung getrennt simuliert und anschließend zu den beiden anderen Phasen addiert wird. Die Umverteilung von Argon ist abhängig von der Größe der Plagioklas-Serizit-Kontaktfläche. Diese kann im allgemeinen nur abgeschätzt werden, da die genaue Durchdringung von Plagioklas und Serizit für alle Mineralkörner nicht berechenbar ist.

Die zusätzliche Simulation des Rückstoß-Effektes bzw. der Argon-Umverteilung (Abb. 3.11b)) ergibt im vorderen Teil des Spektrums eine bessere Übereinstimmung mit dem tatsächlich gemessenen Spektrum (vgl. Abb. 3.4). Die Umverteilung wirkt sich bis ca. 900°C aus, was bei der vorliegenden Simulation einer ^{39}Ar -Entgasung von ca. 25% entspricht. Sie ist also für ein Viertel des Spektrums relevant. Das Ca/K-Spektrum konnte ebenfalls reproduziert werden. Unter Berücksichtigung der Umverteilung kann die Erniedrigung des ersten Schrittes bestätigt werden (Abb. 3.11b)). Dies zeigt, daß die Argon-Umverteilung eine nicht zu vernachlässigende Größe ist. Anders als bei der Probe 15-1 ist hier offenbar die unverteilter Argon-Menge relativ gering.

Einige der Frankenstein-Spektren von KIRSCH (1989) lassen sich in äquivalenter Weise simulieren (z.B. 31-4-Pl), andere wiederum enthalten offenbar den einzelnen Mineralphasen nicht

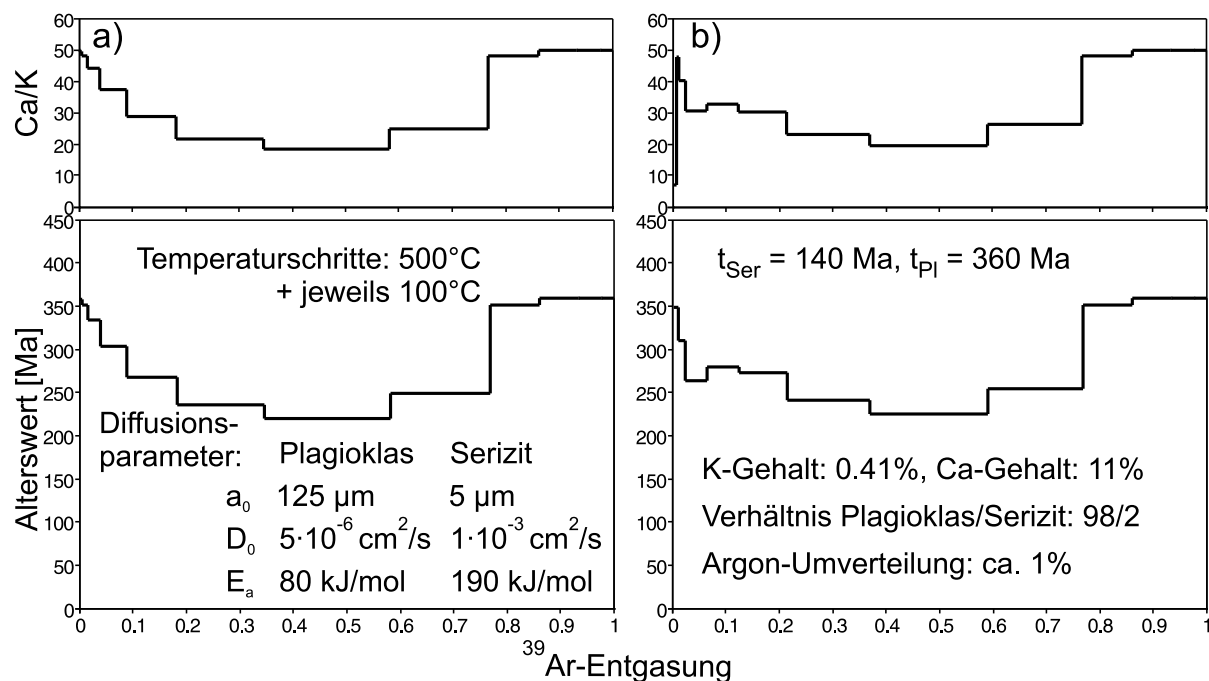


Abbildung 3.11: Entgasungssimulation des Präparates 31-3-Pl, mit $t_{\text{Ser}} = 140 \text{ Ma}$, $t_{\text{Pl}} = 360 \text{ Ma}$: a) ohne Umverteilung von Argon, b) mit Umverteilung von Argon; alle Parameter für die Diffusion sind in der Abbildung angegeben (s. a. Tab. 2.5); die Simulation beginnt bei 500°C und jeder folgende Schritt ist um 100°C erhöht

genau zuordenbare Argon-Komponenten (z.B. 31-1-l-Pl), die eine Simulation dieser Spektren unmöglich machen. Bei diesen ungewöhnlichen Spektren sind zu viele Parameter unbekannt, z.B. die Frage nach der Menge und der Verteilung des Überschuss-Argons in den Mineralen, so daß eine Simulation keine brauchbare Annäherung an die reale Entgasung bringen kann.

KIRSCH (1989) führte in seiner Arbeit eine Entgasungssimulation an einer Serizitanreicherung durch (Präparat 19-4-Se), bei der die Ausgangsparameter für die durch Argon-Rückstoß und Umverteilung sowie die Alterswerte und die Argon-Verteilung innerhalb der beiden Minerale neu berechnet werden mußten (s. UAb. 2.5.2.4 und Ab.3.3.2). Auf diese Weise kann nur eine grobe Annäherung an die realen Entgasungen erreicht werden, da Geometrie und Argon-Verteilungen nicht ausreichend genau bestimmt werden können.

In den angesprochenen Simulationen wurde immer eine homogene Verteilung von Argon über den ganzen Kristall angenommen. Dies trifft auf die Serizitanreicherungen aber nur bedingt zu. KIRSCH (1989) ging davon aus, daß die Argon-Umverteilung die Isotope ^{37}Ar und ^{39}Ar in beiden Mineralen vollständig homogenisieren würde, was bei den realen Entgasungen jedoch nur eingeschränkt der Fall ist. Nimmt man diese Homogenisierung als nicht gegeben an, so lassen sich die Entgasungsparameter und die Geometrie für die Entgasung in so weiten Grenzen wählen, daß sich mit unterschiedlichsten Parametern eine Annäherung an das gemessene Spektrum erreichen ließe.

Die Simulation bei KIRSCH (1989) macht demzufolge das Vorliegen zweier unterschiedlich alter und unterschiedlich K- und Ca-reicher Minerale plausibel, beweist aber letztendlich nicht deren tatsächliches und ausschließliches Vorhandensein.

3.4.3.2 Schwarzwald-Amphibolit-Plagioklase

Die bislang vorgestellten Überlegungen lassen sich analog auch für die Kirsch'schen Schwarzwald-Amphibolite anstellen. Für eine nähere Betrachtung werden hier ebenfalls zwei Präparate ausgewählt: Eine mit einem für ein Plagioklas-Serizit-Gemisch offenbar typischen Altersspektrum (OP112-Pl) und eine mit einem ungewöhnlichen Spektrum (TB134-Pl).

3.4.3.2.1 Stufenentgasungs- und Isochronendiagramme

Die Alters- und Ca/K-Spektren sind in Abb. 3.12 dargestellt. Das Präparat OP112-Pl zeigt ein typisches, sattelförmiges Spektrum. TB134-Pl sieht ähnlich aus, aber die letzten beiden Schritte liegen in ihrem Alterswert höher als das angenommene Plagioklasalter von 330 - 340 Ma (s. LIPPOLT et al. 1994). Diese beiden Spektrformen sind repräsentativ für alle Schwarzwald-Amphibolit-Präparate. Zur Überprüfung auf Überschuß-Argon wurden die Daten in $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramme eingetragen (Abb. 3.13).

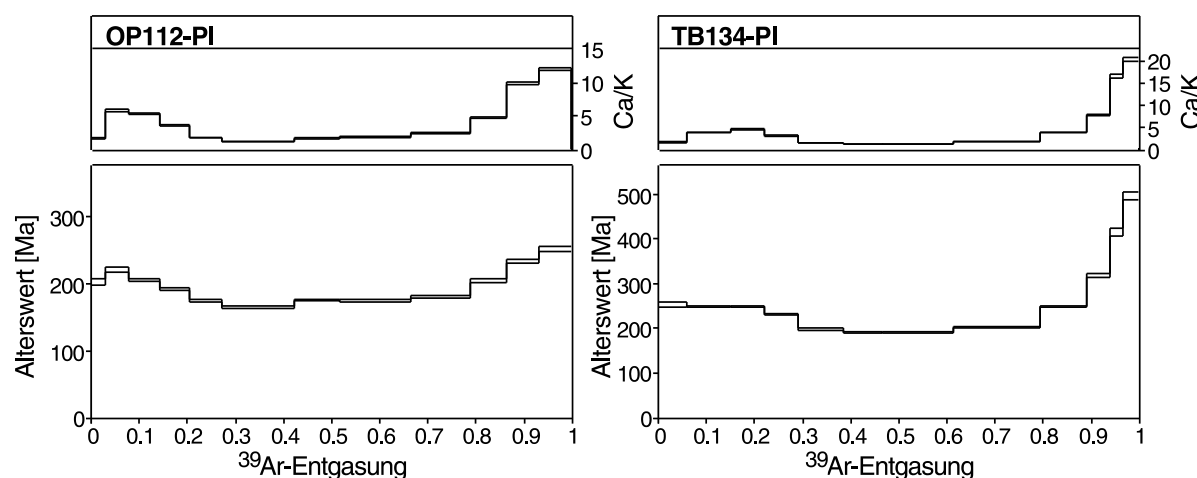


Abbildung 3.12: Stufenentgasungsdiagramme: Alterswert- und Ca/K-Spektren der serizitisierten Plagioklas-Präparate OP112-Pl und TB134-Pl (aus KIRSCH (1989))

Bei dem Präparat OP112-Pl liegen alle Meßpunkte innerhalb der Eck-Isochronen für die Alterswerte 140 und 330 Ma. Die Anordnung der Meßpunkte entspricht dabei denen des Präparates 31-3-Pl (s. Abb. 3.8) und läßt sich auf dieselbe Art und Weise erklären: Argon-Isotope einer Mischung von jungem Serizit und altem Plagioklas.

Bei TB134-Pl liegen alle Schritte bis auf die letzten zwei innerhalb des Isochronenrahmens. Die Punkte 1-10 ordnen sich dabei ähnlich wie im Falle OP112-Pl an. Die zwei aus dem Rahmen fallenden Meßpunkte könnten auf Überschuß-Argon oder eine zusätzliche Argon-Komponente hindeuten. Sie sind auch schon im Alterswertdiagramm (s. Abb. 3.12) zu identifizieren.

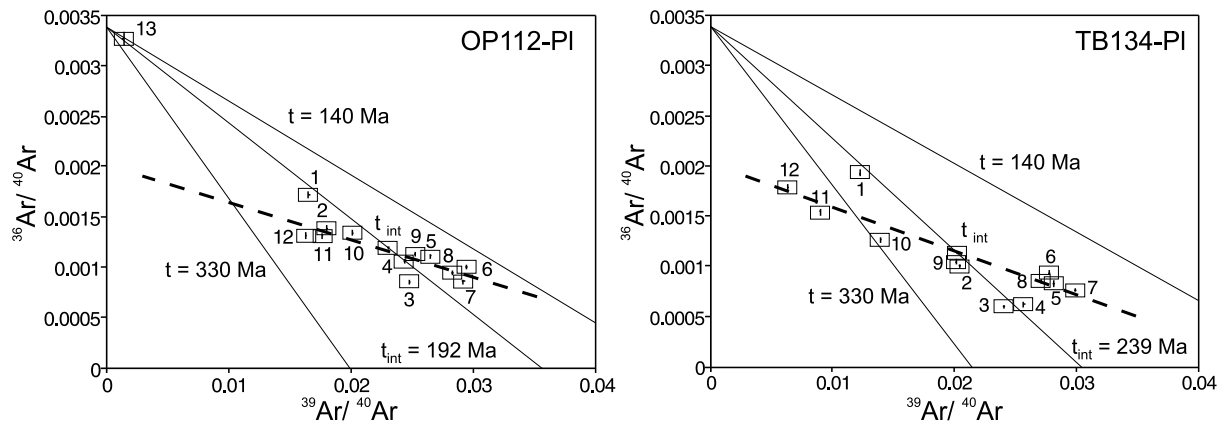


Abbildung 3.13: $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate OP112-PI und TB134-PI; eingezeichnet sind jeweils die Isochronen für $t = 140$ Ma, $t = 330$ Ma sowie für den integrierten Alterswert der Präparate (t_{int}); gestrichelte Linien: scheinbarer Überschuß-Argon-Anteil

Würde man eine Standardinterpretation dieser Daten zugrundelegen (vgl. UAb. 2.3.4.2), so müßte man in beiden Fällen auf Überschußargon schließen (gestrichelte Linien). Es muß aber immer in Betracht gezogen werden, daß es sich bei den Präparaten um Gemenge unterschiedlich alter, unterschiedlich K-reicher Minerale mit unterschiedlichen Diffusionsparametern handelt. Bei einer solchen Mischung von jungem Serizit und altem Plagioklas scheint diese Anordnung der Meßpunkte geradezu typisch zu sein, was sich sowohl für die Frankenstein-Gabbro-Präparate als auch für die Schwarzwald-Amphibolit-Präparate gezeigt hat.

3.4.3.2.2 Extrapolations-Isotopenkorrelationsdiagramm

Die t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme haben sich bei den Frankenstein-Gabbro-Präparaten für die anstehenden Fragestellungen als nützlicher erwiesen als die $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ -Diagramme. In den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen ist die Korrelation und vor allem eine Extrapolation auf die Endglieder einer Mischung besser und einfacher möglich.

Trägt man nun analog zu den Frankenstein-Präparaten die Meßdaten der beiden oben genannten Schwarzwald-Präparate in t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme ein, so läßt sich auch hier mit den bekannten Daten eine Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt durchführen (s. Abb. 3.14). Bei dem Präparat OP112-PI sind wiederum alle Schritte außer dem ersten auf einer Regressionslinie. Eine Extrapolation (fehlergewichtete Regression über alle anderen Schritte) auf $\text{Ca} = 0\%$ (Serizit) ergibt einen Alterswert von 154 ± 3 Ma, was innerhalb der Fehler mit dem im t vs. $1/K$ -Diagramm ermittelten Alterswert von 145 ± 15 Ma übereinstimmt.

Bei TB134-PI definieren die Schritte 2-10 auf eine solche Extrapolationsgerade. Die Schritte 1, 11 und 12 weichen davon ab. Die Extrapolation auf $\text{Ca} = 0\%$ (bei einer fehlergewichteten linearen Regression der Meßpunkte 2-10) ergibt einen Alterswert von 167 ± 5 Ma. Bezieht man alle Meßpunkte in diese Regression mit ein, ergibt sich ein Alterswert von 180 ± 11 Ma. Beide Werte stimmen nicht mit dem ermittelten Alterswert über ein t vs. $1/K$ -Diagramm überein (146

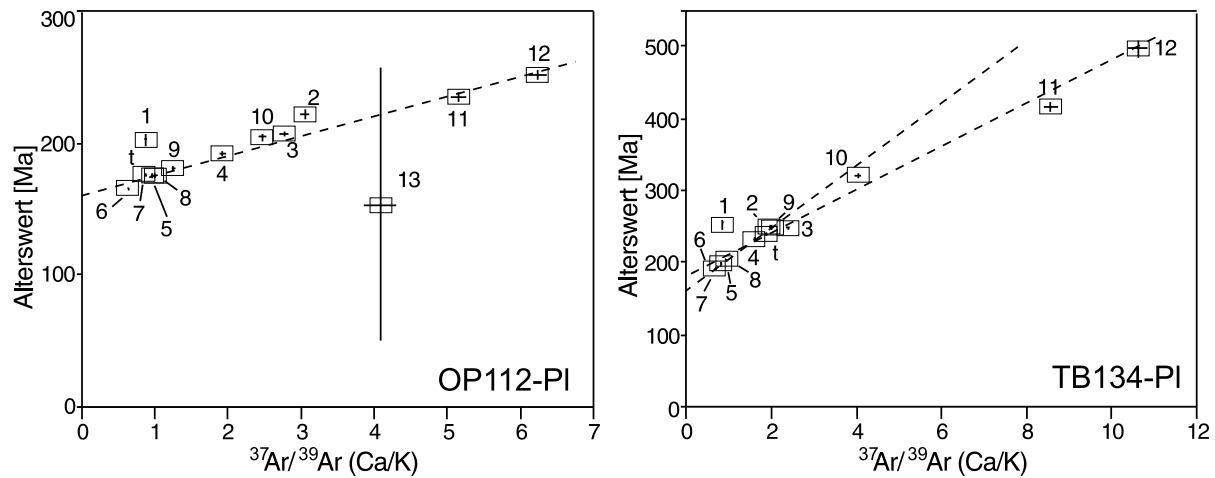


Abbildung 3.14: t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate OP112-Pl und TB134-Pl; eingezeichnet sind die Extrapolationsgeraden sowie für der integrierte Alterswert der Präparate (t)

± 6 Ma, vgl. Tab. 3.2).

Diese Abweichungen nach oben (erhöhte Alterswerte) ähneln denen des vergleichbaren Präparats (31-1-l-Pl) des Frankenstein-Gabbro und können analog erklärt werden: Eine dritte ältere Komponente und/oder Überschuß-Argon im Plagioklas führen zu einer durchgehenden Anhebung der Alterswerte und damit zu einer falschen Regression auf den Serizitisierungszeitpunkt. Die Alterswerte der Serizitisierung, die anhand eines t vs. $1/K$ -Diagramm gewonnen wurden, sind in diesem Fall vertrauenswürdiger!

Die Extrapolation auf den Alterswert des Plagioklas wäre bei diesen Präparaten ebenso wie bei den Frankenstein-Proben nur bei Kenntnis der entsprechenden K- und Ca-Gehalte der an der Mischung beteiligten Phasen möglich.

3.5 Schlußfolgerungen aus den Interpretationen

3.5.1 Bewertung der Nützlichkeit der verschiedenen Diagramme

Die von KIRSCH (1989) ermittelten Daten wurden in unterschiedliche Isotopen-Diagramme eingetragen. Es wurde sowohl auf standardmäßig verwendete Diagramme (Alterswert-, Ca/K-Stufenentgasungsdarstellung, $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramme etc.) herangezogen, als auch auf weniger gebräuchliche Isotopenkorrelationen (z.B. $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ -Diagramme) zurückgegriffen.

Die schrittweise Auftragung der Meßergebnisse als Alterswert bzw. Ca/K vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasung ermöglicht die Darstellung der Meßdaten bezüglich im Hinblick auf Alterswerte und chemische Zusammensetzung (Ca und K). Daraus lassen sich erste Schlüsse auf die Argon-Verteilung der an der Mischung beteiligten Mineralphasen ziehen.

Die Isotopendiagramme, in denen Argon-Gasmengen gegeneinander oder gegen ein Isoto-

penverhältnis aufgetragen sind, können ebenfalls Hinweise auf die Verteilung des Argons in den verschiedenen Mineralen einer Phasenmischung liefern. Allerdings ist hier das Problem, daß bei dieser Art der Auftragung die Argon-Anteile, die die jeweiligen Phasen liefern, nicht über eine Extrapolation bestimmt werden können. Dies liegt an der Tatsache, daß eine Extrapolation nur dann durchgeführt werden kann, wenn in jedem Schritt einer Stufenentgasung die Voraussetzung einer Mischung beider Mineralphasen gegeben ist und die Anteile dieser Phasen pro Schritt genau bekannt sind.

Bei den Isotopenkorrelationsdiagrammen wo zwei Isotopenverhältnisse gegeneinander aufgetragen werden, wird dieses Problem umgangen, da ja jedes Verhältnis ein Mischungs-Verhältnis der beteiligten Mineralphasen ist. In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen lassen sich normalerweise Rückschlüsse auf eventuell vorhandenes Überschuß-Argon ziehen. Bei einer Phasenmischung mehrerer Minerale, die in vielen Parametern wie Alterswert, chemischer Zusammensetzung etc. unterschiedlich sind ist eine standardmäßige Interpretation nicht möglich. Dieser Diagrammtyp ermöglicht unter Umständen einen Rückschluß auf Überschuß-Argon, was aber auch in einem Alterswert vs. ^{39}Ar -Entgasungs-Diagramm erkennbar ist. Für eine Zuordnung der Argon-Isotope zu den verschiedenen Mineralphasen ist ein solches Diagramm nur bedingt verwendbar. In den $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ - bzw. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen sind jeweils die für den Alterswert entscheidenden Isotope $^{40}\text{Ar}^*$ und ^{39}Ar gegen die bei einer Plagioklas-Serizit-Mischungen wichtigen, chemisch relevanten Isotope, ^{39}Ar (Serizit) und ^{37}Ar (Plagioklas) aufgetragen. Einmal wird die Serizit-, im anderen Diagramm die Plagioklas-komponente hervorgehoben. In beiden Darstellungen lassen sich die Argon-Isotopenverhältnisse den Mineralphasen (mittels Extrapolation) zuordnen.

Das $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm besitzt den Vorteil, daß die entscheidenden Parameter für den Alterswert und die Argon-Isotope, die die beiden Mineralphasen repräsentieren, dargestellt sind. Zudem lassen sich die Endglieder direkt extrapolieren, was im $^{40}\text{Ar}^*/^{37}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ -Diagramm nicht so einfach möglich ist.

Mit einer Simulation der Entgasungsspektren läßt sich ein mit den obigen Diagrammen entwickeltes Modell für eine Zweiphasenmischung bestätigen. Dies konnte anhand des Präparates 31-3-Pl (s. UAb. 3.4.3.1.3) gezeigt werden. Eine Variation der verschiedenen Parameter könnte eine Eingrenzung z.B. der Alterswerte der beteiligten Minerale ermöglichen. Dies ist jedoch schwierig durchzuführen, da neben den Alterswerten der Minerale die Diffusionsparameter variiert werden müßten und ein Kriterium für die Stimmigkeit der Simulation schwer zu finden ist. Zudem sind einige Randparameter wie K- und Ca-Gehalt der untersuchten Präparate nicht oder nur ungenau vorhanden, so daß die durchgeführten Simulationen nur Annäherungen an die realen Gegebenheiten sein können.

Aus genannten Gründen wurden die Daten all derjeniger Präparate für die Auftragung in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm ausgewählt, bei denen in der Arbeit von KIRSCH (1989) eine Extrapolation in einem t vs. 1/K-Diagramm durchgeführt wurde (s. Abb. 3.15), um die Übereinstimmungen bzw. Differenzen der beiden Auswertungsmethoden zu zeigen.

In Tab. 3.2 sind die extrapolierten Alterswerte aus Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen

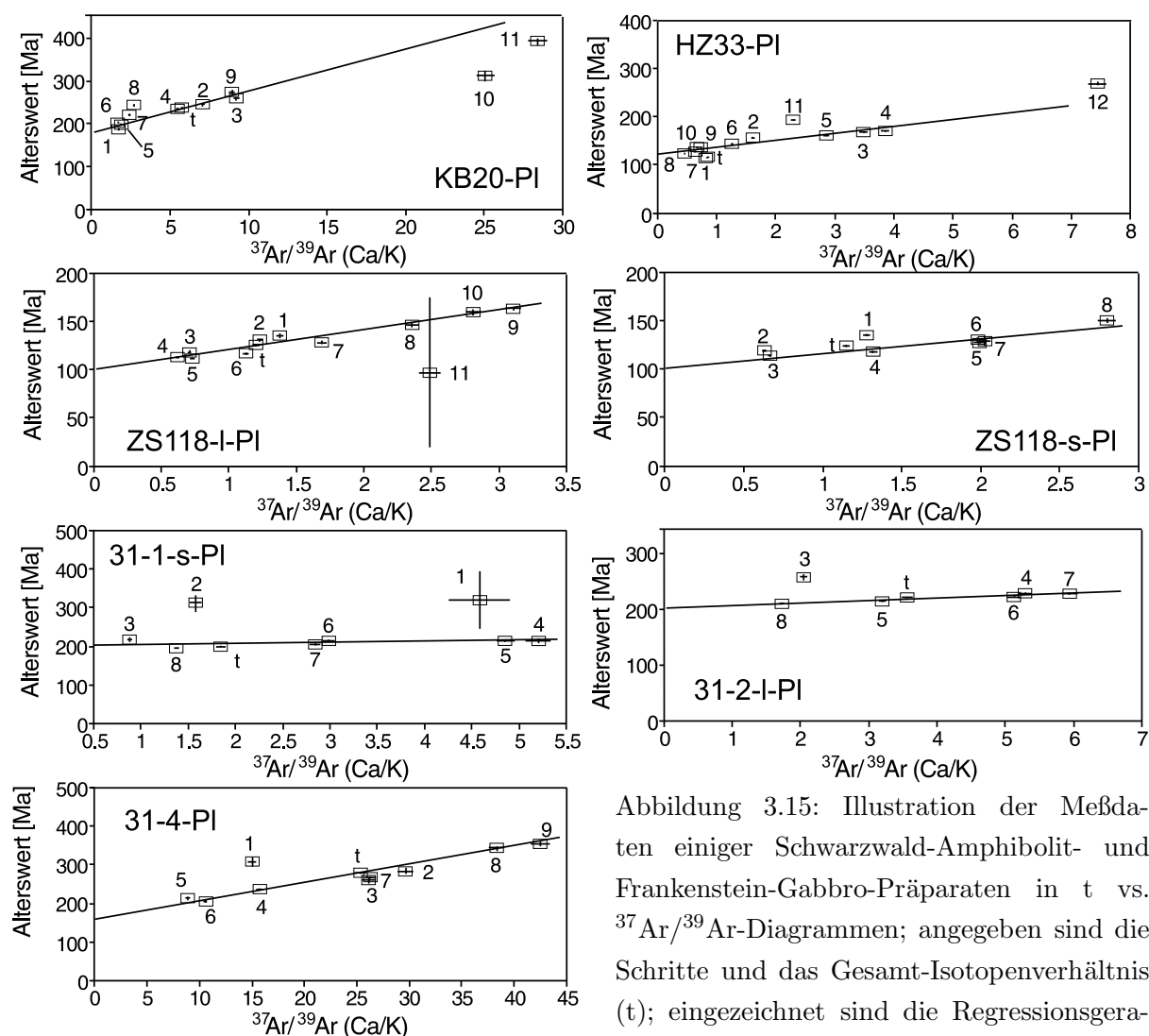


Abbildung 3.15: Illustration der Meßdaten einiger Schwarzwald-Amphibolit- und Frankenstein-Gabbro-Präparaten in t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen; angegeben sind die Schritte und das Gesamt-Isotopenverhältnis (t); eingezeichnet sind die Regressionsgeraden über die Meßpunkte (Daten aus KIRSCH 1989)

für die Serizite unter der Annahme angegeben, daß die Serizite kein Ca enthalten. Daneben sind zum Vergleich die Alterswerte aufgelistet, die über ein t vs. $1/\text{K}$ -Mischungsdiagramm ermittelt wurden. Eine Extrapolation auf den Alterswert der Plagioklase ist nur möglich, wenn die genauen K- und Ca-Gehalte bekannt sind. Diese wurden in der Arbeit von KIRSCH (1989) nicht ermittelt und sind somit nicht angegeben.

In den meisten Fällen gibt es Abweichungen der Alterswerte des Serizits die über die beiden Verfahren ermittelt wurden (s. Tab. 3.2). Die größten dieser Unterschiede wurden bei Präparaten (Probenpaaren) gefunden, bei denen der Verdacht besteht, daß sie entweder Überschuß-Argon oder eine zusätzliche Argon-Komponente enthalten. Diese konnten allerdings erst nach Auswertung der Stufenentgasungsdaten in den hier vorgestellten Isotopenkorrelationsdiagrammen identifiziert werden.

Welche der beiden Auswertungsmethoden nun den Serizitiseirungszeitpunkt bzw. Zeitraum

Tabelle 3.2: Vergleich der Alterswerte der Serzite, berechnet über den Mischungsansatz (t vs. 1/K) bzw. das Isotopenkorrelationsdiagramm (Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$); OW = Odenwald/Frankenstein-Gabbro, SA = Schwarzwald-Amphibolite; in Klammern (letzte Spalte): Zur Berechnung herangezogenen Entgasungsschritte

Gebiet	Probe	K[%]	Ca[%]	Alterswerte	
				Mischungsl. (t vs. 1/K) $K_{Ser} = 8\%$	Extrapolation (t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) auf 0% Ca
O	31-1-l-P1	0.25	2.7	176 ± 15	270 ± 8 (2-5)
	31-1-s-P1	1.2	4.1	dto.	204 ± 8 (4-8)
	31-2-l-P1	0.86	5.9	150 ± 13	202 ± 3 (4-8)
W	31-3-P1	0.41	11	n.b.	157 ± 10 (2-9)
	31-4-P1	0.28	14	108 ± 16	160 ± 12 (2-9)
S	HZ33-P1	3.8	8.3	130 ± 2	125 ± 6 (2-10)
	KB20-P1	0.82	9.1	149 ± 8	185 ± 9 (1-7)
	OP112-P1	1.4	5.3	145 ± 15	154 ± 3 (2-10)
	TB134-P1	1.3	4.6	146 ± 6	167 ± 5 (2-10)
A				180 ± 11 (2-12)	
	ZS118-l-P1	1.7	3.9	109 ± 2	96 ± 3 (1-10)
	ZS118-s-P1	2.0	4.4	112 ± 3	99 ± 4 (2-8)

genauer widerspiegelt, kann an dieser Stelle nicht definitiv geklärt werden. Die Differenzen der beiden Alterswerte sind bei den Frankenstein-Gabbro-Präparaten tendenziell so, daß die über das t vs. 1/K-Diagramm ermittelten Alterswerte niedriger sind als die über ein t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm. Bei den Schwarzwald-Amphiboliten ist diese Tendenz aber nicht so eindeutig gegeben, da einige Mischungslinien-Alter höher, andere niedriger liegen als die entsprechenden Extrapolationswerte.

Bei allen Präparaten, die im Verdacht stehen, Überschuß-Argon oder eine zusätzliche Argon-Komponente (z.B. alter Serzite oder teilweise nachgewiesene Kalifeldspetbeimengungen) zu enthalten, sind diese Differenzen am größten. Eine Abweichung der Meßpunkte in Isotopenkorrelationsdiagrammen kann allerdings auch durch Argon-Umverteilung verursacht sein. Welche Schritte einer Stufenentgasung evtl. davon betroffen sind kann aus den Daten von KIRSCH (1989) nicht genau ermittelt werden. Dies führt, zusammen mit einer zu geringen Schrittzahl, zu einer zusätzlichen Verfälschung der Extrapolation in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm und kann je nach Zusammensetzung der Mischphase zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Alterswerte führen.

Je nach Beschaffenheit des Probenmaterials und dem gewünschten Ergebnis (Bestimmung des Serzitisierungszeitpunktes bzw. der Intrusion/Metamorphose) ist dem einen oder anderen Diagramm der Vorzug zu geben. Im Falle von Verunreinigungen ist in einem t vs. 1/K-

Diagramm noch eine ungefähre Aussage über den Serizitisierungszeitpunkt möglich. In einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm lassen sich aus einer Stufenentgasung einer idealen Mischung der Serizitisierungszeitpunkt und das Abkühlalter des Gesteins bestimmen. Eine Verunreinigung des Meßpräparates führt in diesem Diagramm zu einer größeren Abweichung der Endglieder der Extrapolation als in einem t vs. $1/\text{K}$ -Diagramm (vgl. UAb. 3.4.3.1.2).

3.5.2 Chronologische Folgerungen

Anhand der erneuten Auswertung der Daten von KIRSCH (1989) konnten die dort ermittelten Ergebnisse nur teilweise bestätigt werden. Die Auswertungen mittels verschiedener Diagramme machen in einigen Präparaten mindestens eine zusätzliche Argon-Komponente (z.B. Überschuß-Argon oder dritte Mineralkomponente oder beides) wahrscheinlich. Diese zusätzlichen Komponenten haben Auswirkungen auf die Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt.

Der Effekt ist bei einigen Präparaten stärker als bei anderen, somit die Differenz der ermittelten Alterswerte unterschiedlich groß (s. Tab. 3.1, 3.2). Bei denjenigen Präparaten, bei denen eine zusätzliche Komponente vermutet wird (31-1- x , 31-2- x , KB20-P1, TB134-P1), ist diese Abweichung der über verschiedene Auswertungsverfahren ermittelten Serizitisierungszeitpunkte am größten.

Bei den anderen Präparaten stimmen die über ein t vs. $1/\text{K}$ - und t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm ermittelten Alterswerte innerhalb ihrer Fehler nahezu überein. Einzige Ausnahme bildet das Präparat 31-4-P1, bei dem aber die Abweichung des t vs. $1/\text{K}$ -Alters von dem postulierten mesozoischen Alterationszeitpunkt am größten ist. Bei diesem Präparat stimmt der aus dem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm extrapolierte Alterswert mit einem von KIRSCH (1989) postulierten mesozoischen Serizitisierungszeitpunkt besser überein.

Eine Extrapolation auf das Endglied Plagioklas ist aufgrund der dafür notwendigen Kenntnis der K- und Ca-Gehalte nur sehr schwer möglich. Dies gilt sowohl für den Frankenstein-Gabbro als auch die Schwarzwald-Amphibolite, für die bei KIRSCH (1989) aufgrund anderer Zielsetzungen keine ausreichende Datengrundlage (K-, Ca-Gehalt) vorhanden ist.

3.5.3 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -chronometrische Konsequenzen und Schlußfolgerungen für die vorliegende Arbeit

Die Resultate der verschiedenen Datenauftragungen stimmen relativ gut überein. Teilweise bestehen aber signifikante Unterschiede. Die Alterswerte der Serizitisierungszeitpunkte nach KIRSCH (1989) sind für jede Probe jeweils nur an einem einzigen Punktpaar aufgehängt, was bei der Extrapolation auf die Endglieder bei nur geringer Abweichung der Meßdaten von einer idealen Mischung leicht zu einer Verfälschung der Daten führen kann. Aus diesem Grund wäre eine Überprüfung dieser Extrapolations-Alterswerte mittels mehrerer Meßpunkte, die sich bei idealer Mischung entlang einer Geraden aufreihen sollten, wünschenswert. Dazu müssen Proben gewählt werden, die ein bestimmtes Mischungsverhältnis von Plagioklas zu Serizit, enthalten um einen möglichst großen Bereich von K-Gehalten der aus der Probe gewonnenen Präparate

zu ermöglichen. Dies ist notwendig, um die Fehler bei der Regression und damit Extrapolation zu minimieren.

Eine Extrapolation auf den Plagioklas und auf den Serizit ist im Endeffekt nur möglich, wenn die genaue chemische Zusammensetzung der beteiligten Minerale bekannt ist. Deswegen sind exakte chemische Analysen (mittels Mikrosonde o.ä.) für eine genaue Interpretation der Daten notwendig.

Um die Umverteilungseffekte bei einer Neutronenaktivierung genauer bestimmen zu können und die von dieser Umverteilung betroffenen Schritte zu erkennen, muß das gemessene Spektrum einer solchen Mischung höher aufgelöst werden. Es sollte ein- und dieselbe Probe systematisch untersucht werden, weil die Veränderung des Chemismus der Gesamtprobe (Anteil Plagioklas zu Serizit) einen Einfluß auf die Umverteilung hat. Hierbei spielt die Geometrie, d.h. der Durchdringungsgrad der Serizitisierung eine Rolle. Dies sollte durch optische bzw. elektronenmikroskopische Methoden bestimmt werden.

Da in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm die Verteilung der Meßpunkte entscheidend ist, hat sich die Anzahl der Schritte (7-13) bei KIRSCH (1989) für eine detaillierte Betrachtung in einem solchen Diagramm als zu gering erwiesen. Eine höhere Auflösung der Spektren muß angestrebt werden. Um eine gute Verteilung der Meßpunkte in einem solchen t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm zu erhalten, muß bei der Auswahl der Probe bzw. daraus gewonnener Präparate auf das Verhältnis von Plagioklas zu Serizit in der Mischung geachtet werden.

Da die Proben der Meßserie von KIRSCH (1989) nicht mehr in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen, wurde eine erneute Probennahme vorgenommen. Sie beschränkte sich aus den oben genannten Gründen (Systematik/Vielfalt der vorhandenen Daten) auf eine einzige Lokation: Steinbruch Nieder-Beerbach, Frankenstein-Gabbro, Odenwald (die von KIRSCH (1989) entnommenen Proben hatten die Bezeichnung 31-x).

Kapitel 4

Das Untersuchungsmaterial

4.1 Entstehung und Mineralogie des Untersuchungsmaterials

4.1.1 Minerale aus postmagmatischen Fluiden

4.1.1.1 Entstehung

Zeolithe entstehen spätmagmatisch-hydrothermal in Drusen und Mandeln, d.h. in Gesteins-Hohlräumen. Sie sind meist Bildungen in jungvulkanischer Gesteine (z.B. Basalte, Phonolithe), kommen aber ebenso auf Klüften und Drusen in Plutoniten oder in hydrothermalen Erzgängen vor (vgl. u.a. RÖSLER 1981, GOTTARDI & GALLI 1985).

Häufig sind sie hydrothermale Umwandlungsprodukte von Feldspäten. In für Wässer und Fluide offenen Systemen können Gläser in Tonminerale und, in größeren Tiefen, in Zeolithe umgewandelt werden, darunter zum Beispiel Faujasit, Phillipsit, Gismondit, Chabasit, Gonnardit, Natrolit bzw. Analcim (s. z.B. WALTON 1975). In hydrologisch geschlossenen Systemen (z.B. Seen) bilden sich Zeolithe wie Phillipsit, Clinoptilolit oder Erionit. Zeolithe finden sich auch in marinen Sedimenten und in Gesteinen die unter niedrig-metamorphen Bedingungen verändert wurden. Einige Zeolithe wie Analcim, können sich auch unter magmatischen Bedingungen bilden (s. z.B. GOTTARDI 1989).

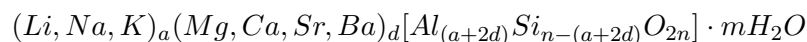
Das in dieser Arbeit untersuchte Mineral Chabasit entsteht hydrothermal neben Phillipsit und Calcit in Mandeln und Drusen blasiger Basalte, Phonolite und anderer Effusivgesteine. Harmotom, eine Varietät des Phillipsits, entsteht wie Chabasit meist in Effusivgesteinen und auf hydrothermalen Gängen, insbesondere in Alkaligesteinen (vgl. u.a. SAND & MUMPTON 1978, RÖSLER 1981, GOTTARDI & GALLI 1985). Analcim bildet sich meist unter hydrothermalen, z.T. schwach-metamorphen, magmatischen und sedimentären Bedingungen, sowohl kontinental als auch marin, bei Temperaturen bis zu 650°C und entsprechendem Druck (ROUX & HAMILTON 1976, MAZZI & GALLI 1978, RÖSLER 1981, TEERTSTRA et al. 1994).

Prehnit bildet sich unter hydrothermalen Bedingungen bei bis zu 400°C in Hohlräumen basischer Effusivgesteine. Zumeist kommt er zusammen mit Zeolithen und Calciten vor. Gelegentlich findet er sich aber auch in plutonischen Gesteinen oder als Pseudomorphose nach Laumonit oder

Clinozoisit. Er kann unter ähnlichen Bedingungen leicht zu Zeolithen, Chlorit oder zu Grossular bzw. Zoisit und Quarz alterieren (vgl. u.a. RÖSLER 1981, DEER et al. 1992). Turmaline entstehen u.a. in hochthermalen (ca. 400 - 700°C) Erzlagerstätten sowie in pneumatolytisch veränderten Gesteinen jeglicher Art, vor allem auch in Graniten (als sehr eisenreicher Schörl).

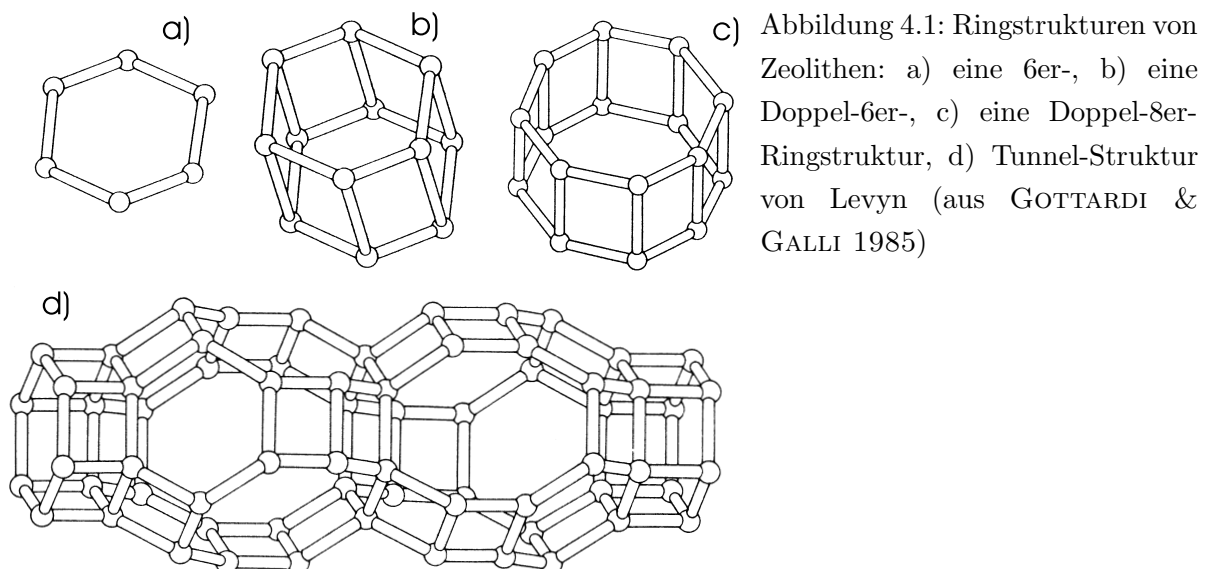
4.1.1.2 Zeolithe

Bei den Zeolithen handelt sich um Tektosilikate mit gerüstartiger Struktur. Ihre allgemeine chemische Formel lautet



(aus GOTTARDI & GALLI 1985). Zumeist sind Zeolithe sehr wasserreich (Zeolithwasser) und enthalten im Wasser gelöst Ionen wie z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Ba^{2+} (vgl. u.a. MATTHES 1983).

Aufgebaut sind die Zeolithe aus 4-, 5- oder 6er-Ringsystemen ($[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraeder). Darüber hinaus existieren auch Zeolithe mit größeren 8er-, 10er-, und 12er-Ringstrukturen. Im Normalfall sind verschiedenartige Ringstrukturen am Aufbau eines Zeolithes beteiligt, wodurch großräumige, z.T. tunnelartige Strukturen entstehen. Beispiele dafür sind in der Abb. 4.1 zu sehen.



Zeolithe sind farblos bis weiß und besitzen für ein Silikat eine relativ geringe Dichte (2.0 - 2.4 g/cm³) (vgl. u.a. MATTHES 1983). Ihre chemische Variationsbreite ist in Abb. 4.2 in einem Dreiecksdiagramm dargestellt.

Nach dem *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association* (COOMBS et al. 1998) ist ein Zeolith wie folgt definiert:

“A zeolite mineral is a crystalline substance with a structure characterized by a framework of linked tetrahedra, each consisting of four O atoms surrounding a cation. This framework contains

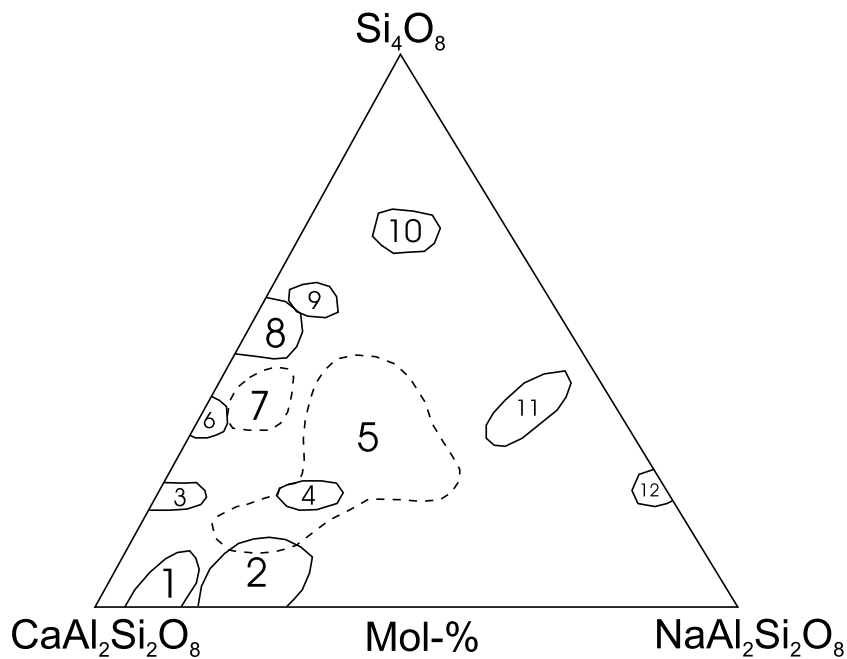


Abbildung 4.2: Chemische Variation von Zeolithen (aus RÖSLER 1981)

1	Gismondin	4	Mesolith	7	Chabasit	10	Morendit
2	Thomsonit	5	Phillipsit	8	Stilbit	11	Gmelinit
3	Skolezit	6	Laumontit	9	Heulandit	12	Nathrolith

open cavities in the form of channels and cages. These are usually occupied by H_2O molecules and extra-framework cations that are commonly exchangeable. The channels are large enough to allow the passage of guest species. In the hydrate phases, dehydration occurs at temperatures mostly below about $400^\circ C$ and is largely reversible. The framework may be interrupted by (OH,F) groups; these occupy a tetrahedron apex that is not shared with adjacent tetrahedra."

Aufgrund ihrer Gitterstruktur (den unterschiedlichen Ringsystemen und deren Zusammensetzungen) und der chemischen Zusammensetzung werden die Zeolithe in verschiedenen Klassen und Serien (s. Tab. 4.1, vgl. COOMBS et al. 1998) eingeteilt. Ausnahmen von der Nomenklatur bilden z.B. der Heulandit, der Clinoptilolit oder der Harmotom, der eine bariumreiche Varietät des Phillipsits darstellt.

Tabelle 4.1: Zeolith-Serien nach COOMBS et al. 1998

Brewsterit	Erionit	Gmelinit	Paulingit
Chabasit	Faujasit	Heulandit	Phillipsit
Clinoptilolit	Ferrierit	Levyn	Stilbit
Dachiardit			

4.1.1.2.1 Chabasit

Chabasit wird nach COOMBS et al. 1998 in drei Varietäten eingeteilt: Ca-reich, Na-reich und K-reich. Die allgemeine chemische Summenformel lautet:



Chabasite sind trigonal mit einem pseudo-kubischen (würfelförmigen) Gitter und Gitterparametern um 15 Å mit Variationen zur Triklinität. Die Anzahl der an der Gitterstruktur beteiligten Tetraeder-Ringe beträgt 4, 6 und 8 (vgl. Abb. 4.3). Die Durchmesser der größte Tunnel- bzw. Kanalstrukturen betragen ca. 3.1 - 4.6 Å (vgl. u.a. DENT & SMITH 1958, SMITH 1962, SMITH et al. 1963, 1964, GOTTARDI 1978, MAZZI & GALLI 1983, GOTTARDI & GALLI 1985, DEER et al. 1992).

Die unterschiedlichen Varietäten der Chabasite, die sich in der Gitterstruktur und der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, wobei die enthaltenen Kationen jeweils innerhalb der Käfigstrukturen angeordnet sind (vgl. u.a. CALLIGRAIS et al. 1982).

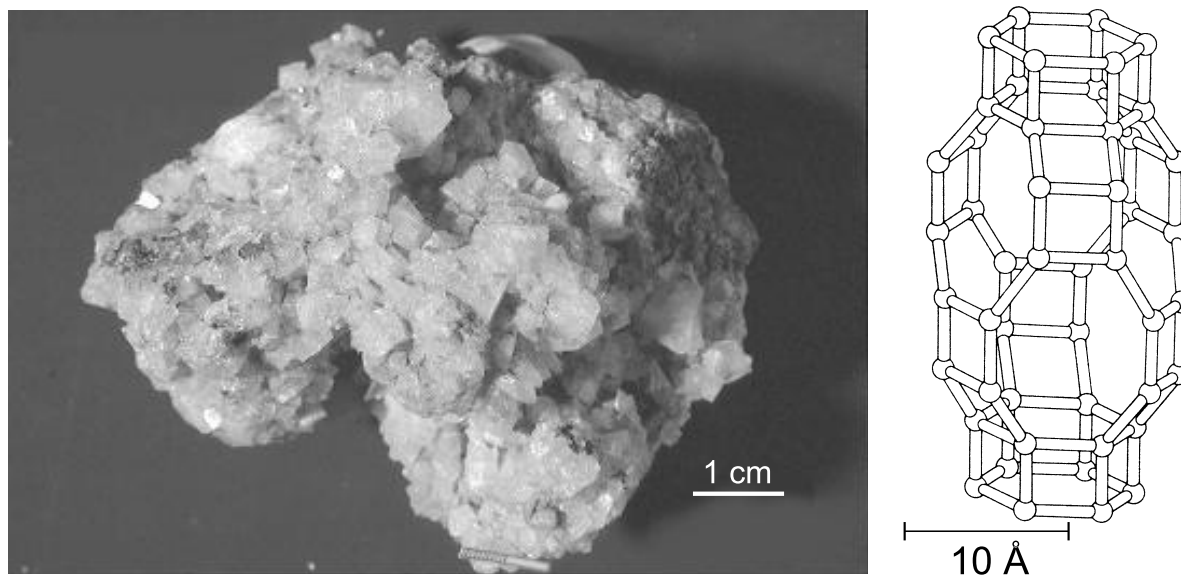


Abbildung 4.3: Links: Chabasit (Probe CHA6) aus Freisen (Saarland) - Rechts: Gitterstruktur von Chabasit (dargestellt sind jeweils die Schwerpunkte der SiO_4 -Tetraeder) (s. GOTTARDI & GALLI 1985)

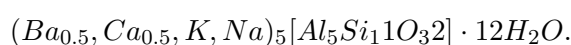
Die Austauschfähigkeit der Kationen innerhalb von Chabasiten zeigt die Reihenfolge $Tl > K > Ag > Rb > NH_4 > Pb > Na > Ba > Sr > Ca$. Die Absorption von Gasen ist abhängig vom Ionen-Austausch und unterscheidet sich je nach Varietät. Die Reihenfolge bei der Absorption von Gasen ist im wesentlichen $CO_2 > CO > N_2 > O_2 > Ar > H_2$. (vgl. u.a. RABINOWITSCH & WOOD 1933, AMES 1964a, b, 1965, BARRER et al. 1969b, BARRER 1978, BRECK 1974, DUFFY & REES 1974, 1975, VAUGHAN 1978, PASSAGLIA et al. 1978, 1978b, 1990, SCHMITZ et al. 1997).

Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zeigen die meisten Chabasite wenig oder keinerlei

Gitterparameteränderungen. Oberhalb von 400°C treten erste Gitterveränderungen auf und ab ca. 800°C ergibt sich ein vollständiger Zusammenbruch der Struktur. Dies gilt insbesondere für die Varietät Chabasit-Ca. Die meisten anderen Chabasit-Varietäten zeigen mehr oder weniger fließende Übergänge in den oben genannten Temperaturbereichen (vgl. u.a. PASSAGLIA 1970, GOTTARDI & GALLI 1985).

4.1.1.2.2 Harmotom

Harmotom, die bariumreiche Varität des Phillipsits, besitzt die mit der chemischen Summenformel:



Die K-reiche Variante des Harmotoms wird als Wellsit bezeichnet. Die Gitterstruktur ist pseudorhombisch, non-zentrosymmetrisch und triklin. Die Weite der Tunnelstrukturen beträgt in a-Richtung ca. 4 x 4 Å sonst 3 x 4 Å (SADANGA et al. 1961, STEINFINK 1962, RINALDI et al. 1974, GOTTARDI 1978, RÖSLER 1981, GOTTARDI & GALLI 1985, STUCKENSCHMIDT et al. 1990, DEER et al. 1992). Strukturbestimmend sind 4er- und 8er-SiO₄-Tetraederringe (s. Abb. 4.4).

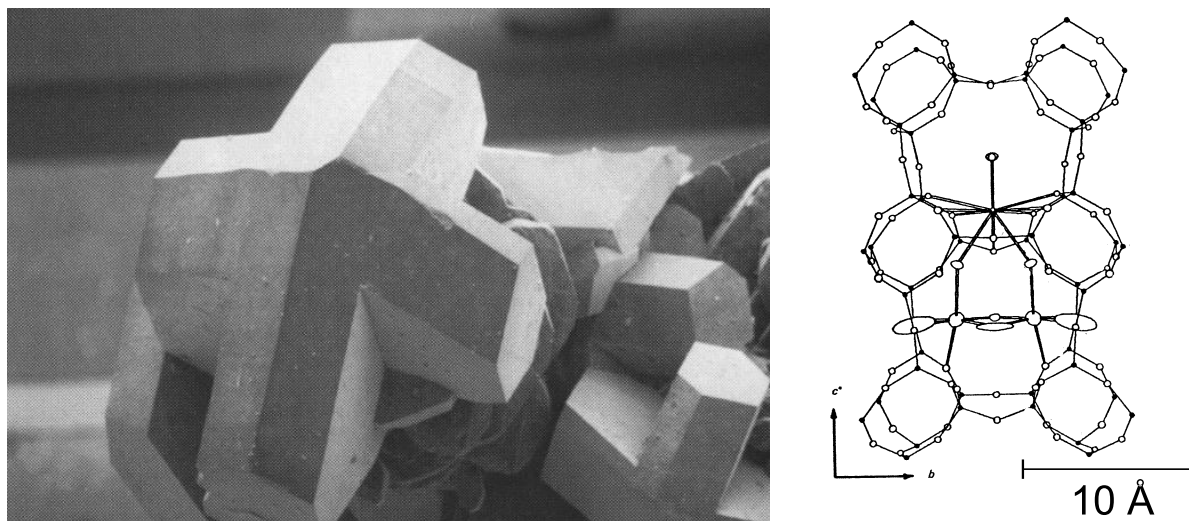


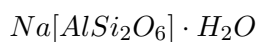
Abbildung 4.4: Links: REM-Bild eines Harmotoms aus St. Andreasberg (Harz) (GOTTARDI & GALLI 1985; Bildbreite ca. 1mm) Rechts: Aufbau des Harmotom-Gitters, dargestellt sind die Schwerpunkte der SiO₄-Tetraeder (nach RINALDI et al. 1974)

Die Reihenfolge der Austauschfähigkeit bzw. Affinität von Harmotom/Phillipsit gegenüber Kationen ist Ba > Cs ~ Rb ~ K > Na ≫ Li (vgl. u.a. AMES 1964a, b, 1965, BARRER & MUNDAY 1971, VAUGHAN 1978, SHIBUE 1981). Harmotom ist relativ instabil bei Temperaturerhöhung. Er verliert schrittweise Wasser bei 50°C, 120°C, 230°C und 320°C, bis bei ca. 400°C dieser Vorgang abgeschlossen ist. Zugleich erfolgt der Zusammenbruch der Gitterstruktur (GOTTARDI & GALLI 1985).

4.1.1.3 Analcim, Prehnit und Turmalin

Analcim

Bei Analcim handelt es sich um ein Mineral, welches mit den Zeolithen eng verwandt ist. Die allgemeine chemische Summenformel von Analcim lautet:

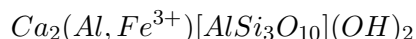


Das Natrium-Atom kann hierbei durch verschiedene Alkalimetalle, u.a. durch Kalium (bis zu 5.5%) ersetzt werden.

Analcim besitzt eine kubische Gitterstruktur (vgl. u.a. TAYLOR 1930, FERRAIS et al. 1972), die im Vergleich zu den Zeolithen als dicht zu bezeichnen ist. Er besteht aus 4er-, 6er- und 8er-Ringen, die insgesamt 16 große Käfigstrukturen bilden. Das Absorptionsvermögen von Analcim beschränkt sich auf Atome kleiner als 3 Å. Nach BARRER (1930) kann er He, H₂, N₂ und Ar in gewissen Mengen aufnehmen. Ein Ionenaustausch findet bei Zimmertemperatur nicht statt, bei höheren Temperaturen kann allerdings Na durch andere Alkalimetalle ersetzt werden. Bei Temperaturerhöhung erfolgt Dehydrierung, die bei ca. 350°C abgeschlossen ist (vgl. VAUGHAN 1978, GOTTARDI & GALLI 1985).

Prehnit

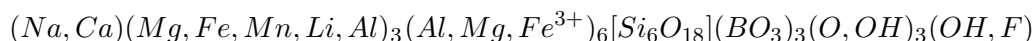
Bei Prehnit handelt es sich um ein Sorosilikat der Epidot-Vesuvian-Gruppe. Seine allgemeine Strukturformel ist



Die Gitterstruktur ist orthorhombisch, der Habitus kurzsäulig bis tafelig und weitaus kompakter als bei den Zeolithen. Häufig sind nierenförmige Aggregate mit radialfaserigem Aufbau. Im Gegensatz zu den Zeolithen, die spätestens bei 400°C ihr Wasser verlieren, tritt der Wasserverlust hier erst bei 600 - 750°C ein. Er zeigt keinen Elementaustausch bei niedrigen Temperaturen.

Turmalin

Beim Turmalin handelt es sich um einen Vertreter der Cyclosilikate. Varietäten sind Elbait, Dravit, Schörl und Uvit. Der Chemismus und damit auch die Gittersruktur ist sehr variabel, mit etwa 30 - 44% SiO₂, 8 - 12% B₂O₃, 18 - 44% Al₂O₃, 0 - 38% FeO + Fe₂O₃, 0 - 25% MgO, 0 - 6% Na₂O, 0 - 4% CaO, 0 - 2.5% K₂O, 0 - 1.3% Li₂O, 0 - 3.5% MnO, - 17% Cr₂O₃, 0 - 1.2% F sowie 1 - 4% H₂O (RÖSLER 1981). Ihre allgemeine chemische Strukturformel lautet



Die Gitterstruktur der Turmaline ist die kompakteste und die Temperaturstabilste der bisher vorgestellten Minerale (vgl. u.a. DEER et al. 1992).

4.1.2 Minerale aus Alterationsprozessen und Plagioklas

4.1.2.1 Plagioklasumwandlung und Serizitisierung

Verglichen mit anderen Mineralen können bei Plagioklasen eine Vielzahl von Umwandlungsreaktionen auftreten. Voraussetzung für solche Umwandlungsprozesse sind physikalisch-chemische Ungleichgewichte, z.B. zwischen Gesteinen und fluiden Phasen. Die daraus resultierenden Umwandlungsreaktionen sind von verschiedenen Parametern abhängig.

Je nach chemischer Zusammensetzung des Plagioklases bzw. des umgebenden Gesteins sowie abhängig von den unterschiedlichen Druck-Temperatur-Bedingungen finden spezifische Umwandlungsprozesse statt. Die Stabilität der Plagioklase im Verlauf derartiger Prozesse variiert mit ihrem Ca- bzw. K-Gehalt: Ca-reiche Plagioklase sind z.B. gegenüber Verwitterung oder hydrothermalen Alteration anfälliger als Na-reiche.

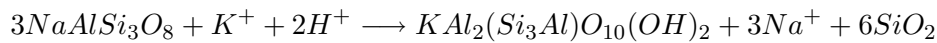
Die wichtigsten Reaktionen unter epizonal-metamorphen, hydrothermalen und Verwitterungsbedingungen sind in Tabelle 4.2 dargestellt (vgl. u.a. TRÖGER 1979, MÖLLER 1986).

Tabelle 4.2: Alterationen von Feldspäten, speziell von Plagioklas

Vorgang	Bedingungen	Endprodukte
Alunitisierung	hydrothermal	Alunit
Karbonatisierung	hydrothermal oder Verwitterung	Nontronit (+Fe), Illit, Montmorillonit, Karbonat
Epidotisierung	Verwitterung	Epidot, Zoisit
Saussuritisierung	epizonal-metamorph	Epidot, Zoisit, Serizit
Kaolinitisierung	hydrothermal oder Verwitterung	Kaolinit
Zeolithisierung	hydrothermal oder Verwitterung	Zeolithe
Albitisierung	hydrothermal	Albit
Serizitisierung	hydrothermal oder epizonal-metamorph	Serizit

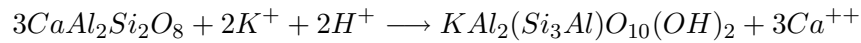
In diesem Zusammenhang stellt die Serizitisierung einen sehr häufig vorkommenden Alterationsprozeß dar. Da im Rahmen dieser Arbeit die Serizitisierung von Plagioklas schwerpunktmäßig untersucht wird, soll im Folgenden näher darauf eingegangen werden.

Ausgangsmaterial für eine Serizitisierung können alle Vertreter der Feldspäte sein – sowohl Alkalifeldspäte als auch Plagioklase. Die Serizitisierungsgeschwindigkeit und Anfälligkeit für die Serizitisierung ist abhängig vom Typ des Feldspates: saure Plagioklase serizitisieren z.B. eher als Kalifeldspäte und innerhalb der Plagioklasreihe werden Anorthit-reiche Plagioklase eher serizitiert als Albit-reiche. Die Umwandlung erfolgt in sauren alkaliarmen Lösungen, normalerweise unter K-Zufuhr. Plagioklas bildet eine Mischreihe von Albit zu Anorthit (vgl. UAb. 4.1.2.2), und wird nach den zwei folgenden stofflichen Reaktionen umgewandelt:



Albit

Serizit



Anorthit

Serizit

Die Serizitisierung ist meist unvollständig und zum Teil an bestimmte Bereiche des Plagioklases, wie Randbereiche oder Risse, geknüpft (s. Abb. 4.5). Die Randbedingungen (Druck, Temperatur etc.) unter denen eine solche Serizitisierung stattfindet sind meist unbekannt. Oben genannte Reaktionen können unter hydrischen, hydrothermalen oder maximal anchimetamorphen Bedingungen, synintrusiv oder epigenetisch ablaufen. Je nach Umwandlungsbedingungen entstehen unterschiedliche Polytypen des Serizits (vgl. u.a. WINKLER 1957, BURNHAM 1962, ERNST 1963, VELDE 1965). Es werden auch autometasomatische Entstehungsprozesse von Serizit in Plagioklas diskutiert (vgl. u.a. ANDRETTA 1954), wobei allerdings das im Plagioklas vorhandene Kalium für die Bildung von nur sehr wenig Serizit ausreichen würde.

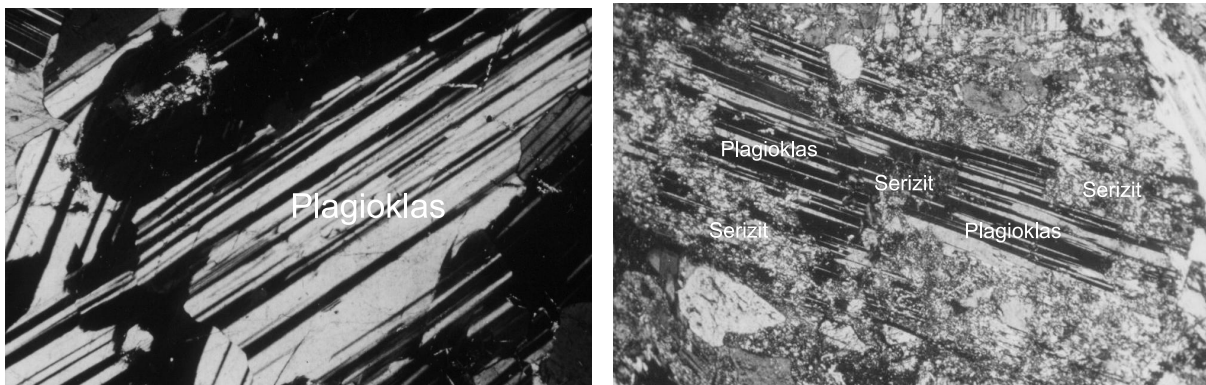


Abbildung 4.5: Beispiele eines nicht serizitierten und eines serizitierten Plagioklases. Dünnschliffaufnahmen bei polarisiertem Licht, Bildbreite jeweils 2.5mm

Im Falle einer autometasomatischen oder synintrusiven Bildung des Serizits müßte man also den Zeitpunkt der Umwandlung in die zeitliche Nähe der magmatischen Aktivität setzen, bei einer epigenetischen Bildung bzw. bei einer Verwitterung kämen beliebig spätere Zeitpunkte in Frage. Es ist denkbar, daß mehrere Prozesse nacheinander stattgefunden haben. D.h. es ist möglich, daß z.B. infolge tektonischen Ereignisse über einen längeren geologischen Zeitraum mehrfach Umwandlungen variabler Intensität und Dauer stattgefunden haben.

4.1.2.2 Plagioklas

Bei den Plagioklasen handelt es sich um Vertreter der Feldspatgruppe. Sie bilden eine Mischkristallreihe von Albit (Ab, $Na[AlSi_3O_8]$) über Oligoklas, Andesin, Labradorit, Bytownit zu Anorthit (An, $Ca[Al_2Si_2O_8]$). In Abbildung 4.6 ist ein Zustandsdiagramm für die Alkalifeldspäte

bzw. die Plagioklasreihe dargestellt. Gezeigt sind auch die für unterschiedliche Entstehungen charakteristischen Mischungslücken.

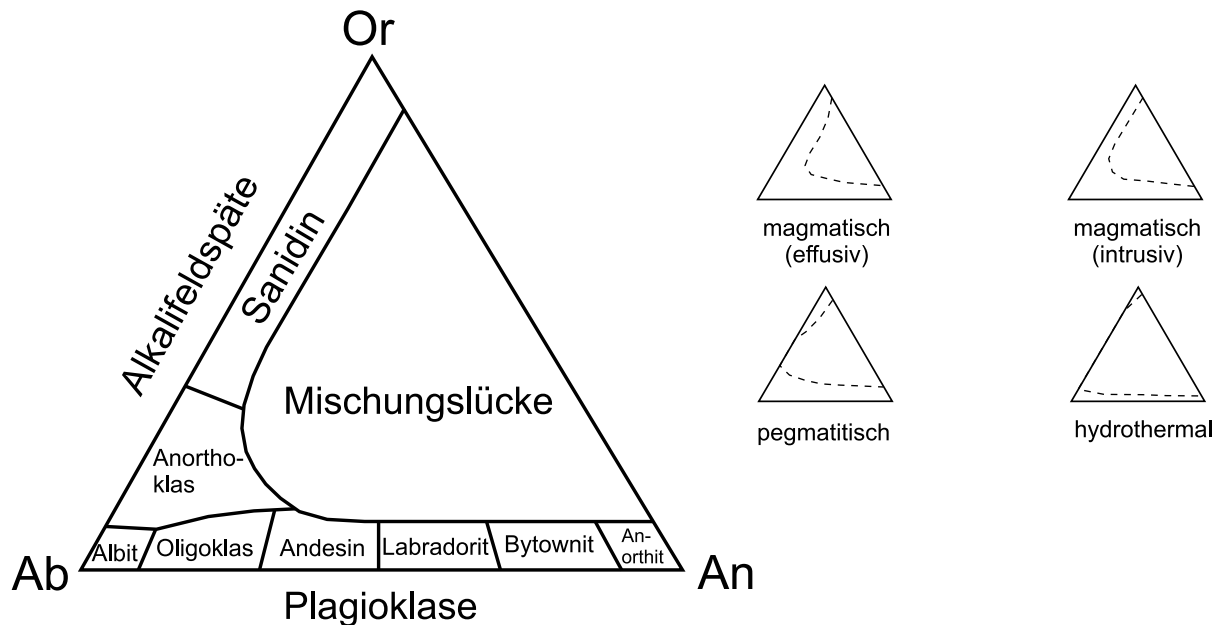


Abbildung 4.6: Links: Ternäres Diagramm der Feldspäte; Rechts: Mischungslücken bei unterschiedlicher Genese (aus RÖSLER 1981)

Die verschiedenen Plagioklasen werden anhand des Anorthit-Anteils (Mol-%) wie folgt unterschieden:

0 bis 10% An Albit	50 bis 70% An Labradorit
10 bis 30% An Oligoklas	70 bis 90% An Bytownit
30 bis 50% An Andesin	90 bis 100% An Anorthit

Plagioklasen sind Tektosilikate und ihre Gitterstruktur ist triklin. Bei Anorthit löst sich die hohe Ordnung der Gitterstruktur erst bei ca. 1100° auf und der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1550°C. Bei Albit ändern sich die Gitterstruktur ebenso kontinuierlich und es existiert eine Phasenveränderung bei ca. 950° von triklin zu monoklin, und der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1100°C. Über die Zwischenglieder gibt es weit weniger Erkenntnisse als zu den beiden Endgliedern der Plagioklasereihe (vgl. u.a. FERGUSON et al. 1958, PREWITT et al. 1976, WINTER et al. 1979, SMITH et al. 1986, ANGEL 1988, ARMBRUSTER & KUNZ 1990, DEER et al. 1992, PARSONS 1994).

Plagioklasen zeigen je nach Albit- und Anorthitgehalt unterschiedliche optische Eigenschaften. Sie bilden polysynthetische Zwillinge, die unter dem Polarisationsmikroskop deutlich zu erkennen sind (vgl. Abb. 4.5). Manchmal tritt eine Zonierung der Plagioklasen auf (vgl. Abb. 4.7), die auf unterschiedlichen Chemismus beim Kristallwachstum bei schneller Abkühlung zurückzuführen sein können.

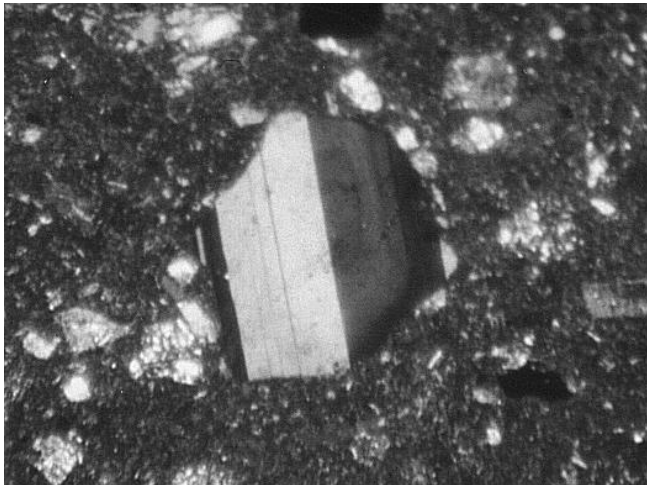


Abbildung 4.7: Beispiel eines zonierten Plagioklases (Probe MO4), Bildbreite ca. 0.5mm

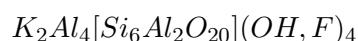
Zonierte Plagioklase sind charakteristisch für basische Eruptivgesteine, ihr Anorthitgehalt liegt zwischen 50 - 75 mol-%. Plutonische Plagioklase zeigen allgemein keine Zonierung und ihre Anorthitgehalte liegen in der Regel zwischen 30 - 85 mol-%. In metamorphen Gesteinen können sämtliche Vertreter der Plagioklasreihe auftreten.

Je nach Bildungsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Modifikationen der Plagioklase. Die Hochtemperaturform der Plagioklase, insbesondere die des Albits, kommt zumeist nur in schnell abgekühlten vulkanischen Gesteinen vor. Sie besitzen eine relativ ungeordnete, metastabile Gitterstruktur. Unter hydrothermalen Bedingungen kann sich die Hochtemperaturform in die Tieftemperaturform umwandeln. Die Tieftemperaturform ist kennzeichnend für plutonische oder metamorphe Gesteine und zeigt, durch die langsame Abkühlung bedingt, ein geordnetere Gitterstruktur als die Hochtemperaturform (vgl. u.a. TRÖGER 1979, RÖSLER 1981, DEER et al. 1992, BROWN & PARSONS 1994).

Die Unterscheidung zwischen den beiden Modifikationen kann anhand ihrer unterschiedlichen Triklinität über den 2θ -Abstand zweier $\text{CuK}\alpha$ -Linien in einem Röntgendiffraktogramm getroffen werden. Hierzu werden die Linien der Reflexe 131 und $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ bzw. $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$ und $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$ verwendet: Ist z.B. der 2θ -Abstand der Linien 131 und $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ größer als 2° , dann besitzt der Plagioklas einen Hochtemperatur-, andernfalls einen Tieftemperaturcharakter. Ab einem Anorthitgehalt von ca. 80 mol-% ist eine solche Unterscheidung nahezu nicht mehr möglich (vgl. BAMBAUER et al. 1967).

4.1.2.3 Serizit (Muskovit)

Als Serizit bezeichnet man einen feinkörnigen ($< 10\mu\text{m}$) Hellglimmer (Muskovit oder Paragonit). Seine chemische Zusammensetzung entspricht im allgemeinen der von Muskoviten:



Häufig zeigen sich jedoch höhere Anteile von SiO_2 , MgO bzw. H_2O bei erniedrigten K_2O -Gehalten. Serizite und ihre Verwandten, die Illite, treten in unterschiedlichen Varietäten auf und

besitzen eine Schichtstruktur. Zwischen den Schichten befinden sich Kationen (z.B. Natrium, Kalium etc.). Der Basisabstand beträgt für Serizite 9.5 - 10.2 Å, deren Basisschichten können jeweils um die Winkel 0°, 60°, 120°, 180°, 240° und 300° verdreht sein. Diese Verdrehung ist auf die unterschiedlichen Ionenradien der Zwischengitteratome zurückzuführen.

Je nach Lage der Basisschichten können die Serizite als ein- oder zweischichtige monokline Polytypen (1M, 2M₁(60°)) vorliegen, als leicht differierender Polytyp (1M_d(fehlgeordnet), als 2M₂(120°)) oder als dreischichtig trigonaler Polytyp (3T) (vgl. u.a. RAMSDELL 1947, YODER & EUGSTER 1954, 1955, REYNOLDS 1963, BERNER 1981, DEER et al. 1992).

1M und 1M_d-Polymorphe sind metastabil und wandeln sich bei ca. 200 - 350°C irreversibel in 2M₁-Muskovite um (1M_d → 1M → 2M). Die Morphologie ist im allgemeinen abhängig von den bei der Entstehung bzw. Veränderung vorherrschenden Bedingungen. So sind rundliche Formen bei Muskovit, Serizit und Illit meist ein Hinweis auf hydrothermale bis diagenetische Bildung (1M_d, 1M, < 300°C). Eine kantige, hexagonale Ausbildung tritt meist nur bei höher temperiert entstandenen Varietäten auf (2M), (vgl. u.a. YODER & EUGSTER 1954, 1955, VELDE 1965, MOORE & REYNOLDS 1989, 1997).

4.2 Probeninventar (Probenbeschreibung & Auswahlkriterien)

4.2.1 Fluidgenerierte Proben - Inventar, Herkunft und geologischer Bezug

4.2.1.1 Zeolithe

Für die Untersuchungen an Zeolithen wurden zwei unterschiedliche Mineraltypen ausgewählt: Chabasit und Harmotom. Die verwendeten Chabasite stammen von der bekannten Mineralfungdstelle Freisen (Saarland), die ca. 10 km nordöstlich von St. Wendel im Saar-Nahe-Becken liegt (s. Tab. 4.3). Bei den dortigen Gesteinen handelt es sich um Vulkanite des Unter-Perm (sog. Grenzlagergruppe, s. u.a. JUNG 1991). Die effusiv geförderten Lavaströme enthalten Gasblasen, die häufig mineralisiert sind. Neben den Zeolithen finden sich u.a. Chalcopyrit, Fluorit, Quarz, Amethyst, Opal, Hämatit, Goethit, Siderit, Calcit, Dolomit, Aragonit, Baryt, Smektit, Ferrierit und Hisingerit (vgl. u.a. MÜLLER 1988, 1990). Die vermutete Paragenese-Abfolge ist in Abb. 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.3: Überblick über die Zeolith-Proben

Probe	Typ	Herkunft	Probe	Typ	Herkunft
CHA5	Chabasit-Ca	Freisen (Saarland)	HAR4	Harmotom	Oberstein/Nahe (Pfalz)
CHA6	Chabasit-Ca	Freisen (Saarland)	HAR5	dto.	St. Andreasberg (Harz)
			HAR8	dto.	Strontian (Schottland)
			HAR10	dto.	St. Andreasberg (Harz)

Die Chabasite sind hier auf basaltischen Gesteinen aufgewachsen und besitzen die für sie typische Würfelform. Abb. 4.9 zeigt ein Korn der Probe CHA6 unter dem Rasterelektronenmi-

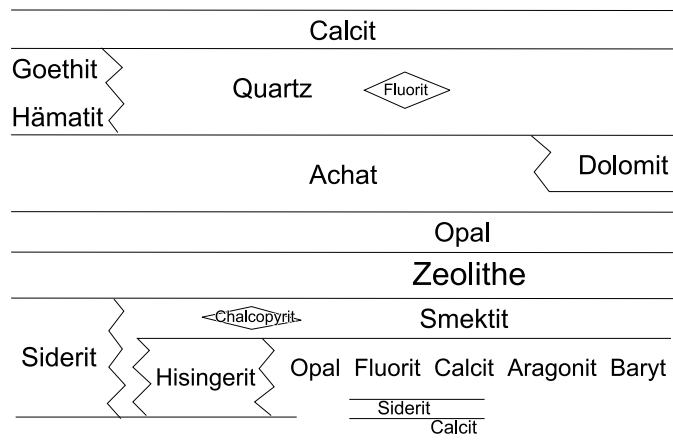


Abbildung 4.8: Parageneseschema der Mineralisation im Gebiet um Freisen (aus MÜLLER 1990); älteste Bildungen unten, jüngste oben

kroskop. Die Harmotom-Proben stammen aus verschiedenen Gegenden Europas (s. Tab. 4.3), wobei aus der Lokalität St. Andreasberg (Harz, s. Abb. 4.10) zwei Proben stammen. Zum Vergleich wurden zusätzlich je eine Probe aus Strontian (Schottland) und Oberstein/Nahe (Pfalz) untersucht.

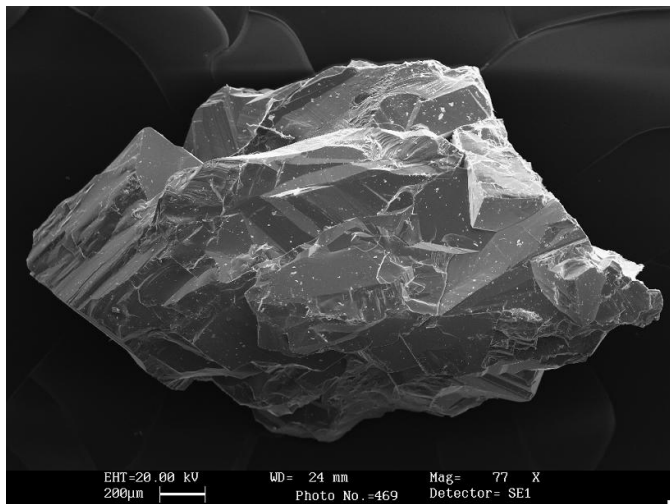


Abbildung 4.9: Elektronenmikroskopaufnahme eines Chabasits (CHA6); deutlich zu erkennen die typisch würfelförmigen, zum Teil angebrochenen Kristalle eines Chabasits

Das St. Andreasberger Gangerzrevier ist die bedeutendste Erzlagerstätte des Mittelharzes. Das Grubensystem, aus dem die Harmotom-Proben stammen ist sehr weit verzweigt. Die dortigen Mineralisationen stehen im engen Zusammenhang mit dem Tiefenmagmatismus und damit assoziierten tektonischen Geschehen. Hierbei wurden in verschiedenen Phasen unter unterschiedlichen Bedingungen Minerale gebildet (z.B. Granat, Quarz, Erze, etc.). Hier besonders interessierende Phasen wie Desmin, Heulandit, Chabasit, Analcim, Epidot und Turmalin wurden ebenso wie der hier explizit untersuchte Harmotom unter hoch- bis hydrothermalen Bedingungen gebildet. Die Vielfalt der Mineralisationen ist auf ein wiederholtes Aufreißen von Gängen und auf die geringe Mächtigkeit des Deckgebirges zurückzuführen (vgl. u.a. MOHR 1993). Sie fanden vorwiegend mesozoisch statt (vgl. u.a. MERTZ et al. 1989, HAGEDORN 1992). Paragenesen und Mineralisationsstadien sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es sich bei den Zeolithen meist um in Drusen oder auf

Tabelle 4.4: Paragenesen und Mineralisationen in den Mittelharzer Gangrevieren (s. u.a. MOHR 1993)

Phase	Bildung	Paragenesen
Vor-	pneumatolithisch-kata- bis epithermal	Braunspat, Granat, Eisenglanz, Arsenkies, Quarz
Haupt-	hochthermal	Bleiglanz, Zinkblende, Quarz, Silber u.a. Erze
Nach-	hoch- bis hydrothermal	Granat, Quarz, <i>Zeolithe</i> , Antimonit, Selenerze
Umlagerung		Erzbildung und Anreicherung

basaltischen Gesteinen gewachsene würfelförmige Chabasite (vgl. Abb. 4.3) und radialfaserige Harmotomen handelt, die ebenso auf basaltischem Gestein aufgewachsen sind. Die Größe der Chabasit- und Harmotom-Kristalle betrug bis zu 5mm.

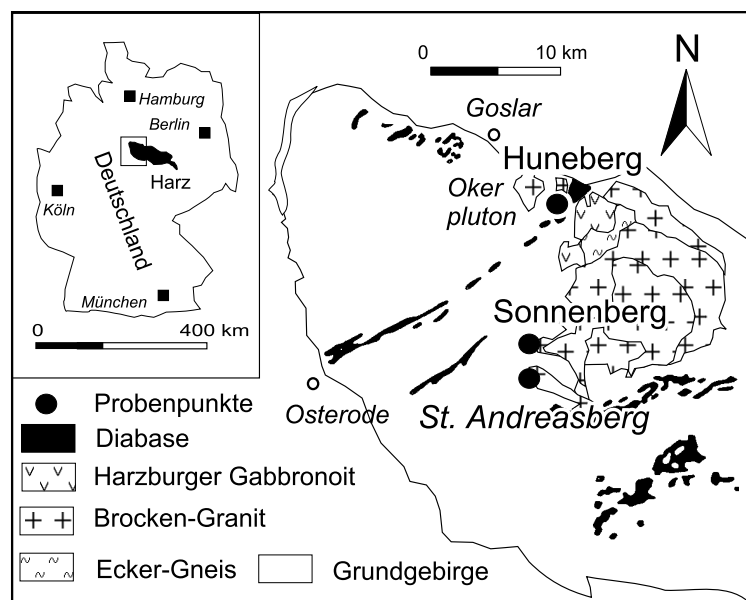


Abbildung 4.10: Übersichtskarte des West-Harzes; eingetragen sind jeweils die Probenlokationen für die Fundpunkte der Harmotome (St. Andreasberg), Prehnite (Huneberg) und des Turmalins (Sonnenberg)

4.2.1.2 Analcim, Prehnit und Turmalin

Bei der Analcim-Probe (ANA4) handelt es sich um eine auf einer Toneisenstein-Geode in der typischen Form aufgewachsenes Mineral. Er stammt aus Duingen (Niedersachsen) aus dem Steinbruchgebiet des Weenzer Bruches. Dieser gehört dem jurassischen Gebirgszug des Ith an, der ca. 50 km südlich von Hannover. Der Toneisenstein ist marinen Ursprungs und zusammen mit den Analcimen sind in den Brüchen u.a. Siderit, Markasit, Pyrit, Zinkblende, Kupferkies und Dolomit zu finden.

Bei den Prehnit-Proben handelt es sich einmal um die weiße, faserige bzw. zum anderen für Prehnite eigentlich typische radialfaserige, blumenkohlartige weißlich-grüne Varietät. Als Turmalin stand nur eine Probe, Varietät Schörl, zur Verfügung. Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die bearbeiteten Prehnit- und Turmalin-Proben.

Tabelle 4.5: Überblick über die Prehnit- und Turmalin-Proben

Probe	Farbe / Typ	Herkunft
ANA4	–	Duingen (Niedersachsen)
PRE3	grün	Diabas-Stbr. Huneberg, Bad Harzburg (Harz)
PRE2021	weiß	Diabas-Stbr. Huneberg, Bad Harzburg (Harz)
SONTUR	schwarz / Schörl	Sonnenberg (Harz)

Die Diabase des Hunebergs sind basaltische Gesteine, die durch eine Ozeanboden-Metamorphose und/oder eine hydrothermale Metamorphose alteriert wurden (WEDEPOHL et al. 1983). Hierbei erfolgte bei ca. 200 - 400°C und Drücken < 3kbar die Bildung der Paragenese Prehnit, Pumpellyit, Epidot und Aktinolith (s. u.a. MÜLLER & STRAUSS 1985). Die Probe PRE3 besitzt die für Prehnit typische Blumenkohlform und ist grünlich. Der Fundort der Proben ist in Abb. 4.10 eingetragen.

Der Schörl lag als reine Kristalle mit dem für ihn typischen säulenförmigen, faserigen Habitus vor. Er stammt aus dem Randbereich des Brockengranits, 3.5 km nördlich von St. Andreasberg (s. Abb. 4.10) und soll vor 290 Ma in der letzten Phase des Magmatismus unter hochthermalen Bedingungen (> 350°C) entstanden sein (vgl. u.a. BAUMANN et al. 1992).

4.2.2 Plagioklas-Serizit-Mischungen – Inventar, Herkunft und geol. Bezug

4.2.2.1 Frankenstein-Gabbro (Odenwald)

Ein Teil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben stammen aus dem nördlichsten Teil des kristallinen Bergsträsser Odenwaldes, der ein Teil der Mitteldeutschen Kristallinschwelle ist. Die Probennahme erfolgte im Gabbro-Massiv des Frankensteins, und zwar aus systematischen Gründen nur innerhalb des Steinbruchs Nieder-Beerbach.

Zur Überprüfung einiger Meßdaten wurden einige bereits von KIRSCH (1989) bearbeitete Proben erneut analysiert (Proben 15-1, 17-4 und 19-6). Tabelle 4.6 und Abb. 4.11 informieren über die Herkunft, Zusammensetzung und Beschaffenheit des Probenmaterials.

Zwischen den Städten Bensheim und Darmstadt erstreckt sich der Frankenstein-Gabbro über ein ca. 20km² großen Gebiet, am westlichen Gebirgsrand. Der Steinbruch Nieder-Beerbach ist im mittleren Teil des Gabbro-Massivs zu finden (vgl. Abb 4.11).

Der Gabbro intrudierte vor ca. 360 Ma (KIRSCH et al. 1988) in einer Tiefe von ca. 3-4 km (MAGETTI 1975). Umgeben ist er von Metamorphiten bzw. Amphiboliten die dieselben Überprägungsalter aufweisen (SCHUBERT et al. 2001) In der Folgezeit intrudierten die jüngeren Granite (ca. 330 Ma) des restlichen Odenwaldes in ca. 9 km Tiefe (SCHUBERT et al. 2001, LEYK et al. 2001). Zu einem späteren Zeitpunkt, wahrscheinlich im Jura vor ca. 140 Ma, erfolgte eine intensive Mineralisation (s. u.a. MERTZ 1987), die den Gabbro bzw. seinen Mineralbestand mehr oder weniger stark angriff und veränderte. (vgl. u.a. LIPPOLT & KIRSCH 1994a).

Für systematische Untersuchungen des alterierten Gesteins wurden die Proben nur aus einer

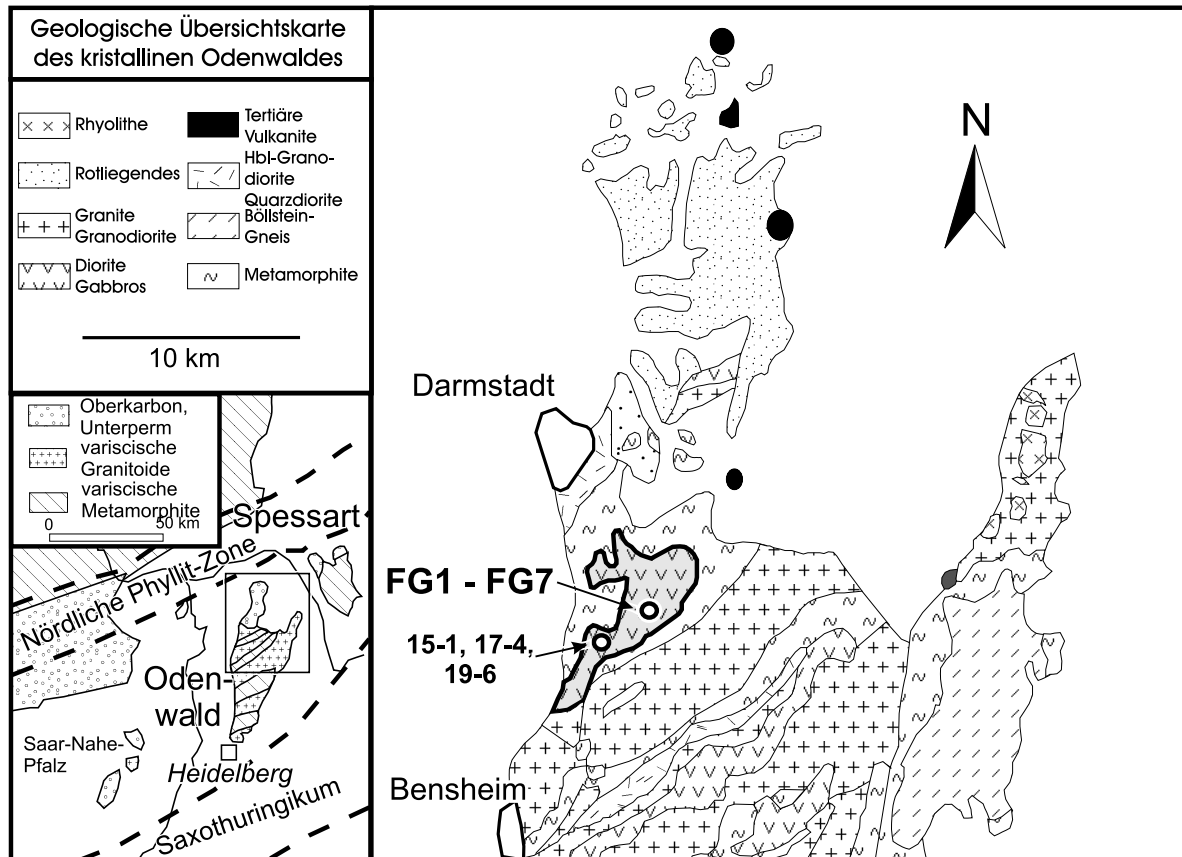


Abbildung 4.11: Übersichtskarte des nördlichen Odenwaldes mit Probenahmeorten im Frankenstein-Gabbro (dick umrandet); Neben-Karte: Übersicht über das Umfeld des Odenwaldes

speziell ausgewählten Lokation des Frankenstein-Gabbros entnommen. Zur Auswahl im Steinbruch kamen optisch an ihrer spezifischen Färbung zu erkennenden, unterschiedlich stark serizitisierte Plagioklase. Insgesamt wurden sieben Proben von unserizitisiertem bis zu sehr stark serizitisiertem Plagioklas entnommen. Die Probenahme erfolgte im Abstand von einigen hundert Metern. Um eine möglichst große Bandbreite des Serizitisierungsgrades, abzudecken wurden Proben ausgewählt, die sich in ihrem Umwandlungsgrad stark unterschieden.

Bei der Probe FG1 handelt es sich um einen Gabbro mit im Handstück deutlich erkennbaren mm-großen frischen Plagioklaskristallen. Dies bestätigte sich im Gesteinsdünnschliff unter polarisiertem Licht. In Abb. 4.12 erkennt man deutlich die großen, völlig frischen Plagioklase.

Zwischen den Plagioklasen zeigen sich im Dünnschliff des weiteren braune Hornblende sowie uralitisierte Pyroxene. Akzessorisch tritt Olivin auf. Innerhalb der gesamten Probensuite stellt FG1 am wenigsten alterierte Material dar.

Aus systematischen Gründen wurden zwei weitere, unterschiedlich stark und auch auf unterschiedliche Weise serizitisierte Plagioklase ausgewählt: FG3 (mittel serizitisiert) und FG2 (stark serizitisiert). Abb. 4.13 zeigt jeweils ein Dünnschliffbild unter polarisiertem Licht.

Beide Proben bestehen aus dem für einen Gabbro typischen Verband von ca. 70% Plagioklas

Tabelle 4.6: Proben aus dem Frankentein-Gabbro (Odenwald); Kontrollmessungen (KIRSCH 1989): 15-1, 17-4, 19-6; neue Beprobung: FG1 - FG7 (Stbr. Nieder-Beerbach)

Probe	Gestein	Position
15-1	Olivineukrit	r 347610 h 551663
17-4	Gabbro	r 347597 h 551675
19-6	Gabbro	r 347618 h 551737
Probe	Typ	Position
FG1	frischer Plag.	r 347810 h 551790
FG2	ser. Plag	dto.
FG3	ser. Plag	dto.
FG4	ser. Plag mit Kluft	dto.
FG5	ser. Plag	dto.
FG6	ser. Plag	dto.
FG7	ser. Plag	dto.

und ca. 30% Pyroxen. Der Plagioklas der Probe FG2 ist generell sehr stark alteriert, enthält z.T. aber auch relativ frische Körner. Die Größe der Plagioklase beträgt bis zu einigen Millimetern, wobei der Alterationsgrad von der Mineralkorngröße unabhängig ist. Die Pyroxene besitzen einen Durchmesser von ca. $200\mu\text{m}$ und sind nahezu vollständig in Uralit, Epidot und Klinozoisit umgewandelt, die auch entlang von feinen Rissen vorkommen. Zudem enthalten diese Risse Calcit, die möglicherweise aus einer anderen, davon unabhängigen Alterationsphase stammen können.

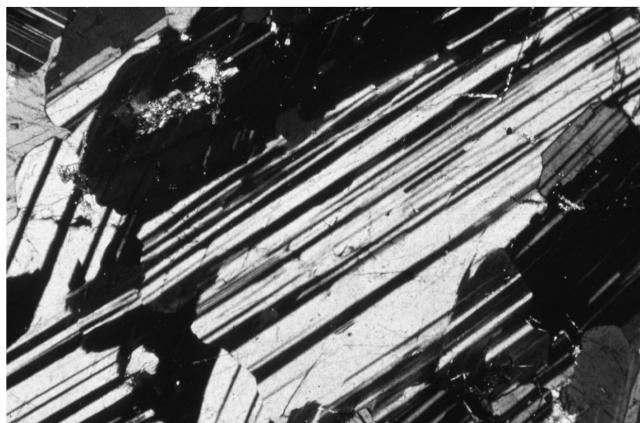


Abbildung 4.12: Dünnschliff der Probe FG1 unter polarisiertem Licht; Bildbreite 2.5 mm

Die Probe FG3 unterscheidet sich von der Probe FG2 nur durch ihren geringeren Alterationsgrad: der Plagioklas ist im allgemeinen weniger stark serizitisiert. Der Pyroxen ist ebenfalls nahezu vollständig umgewandelt. Das Gestein wird von Rissen und Spalten durchsetzt, auf denen es zur Ausscheidung von Epidot, Klinozoisit und Calcit kam.

Die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Proben FG4 - FG7 ähneln der von FG1, FG2 und FG3. Der Serizitierungsgrad liegt im Bereich der drei für die weiteren Untersuchungen

ausgewählten Proben. Auf weitere Bearbeitung dieser Proben wurde deswegen verzichtet.

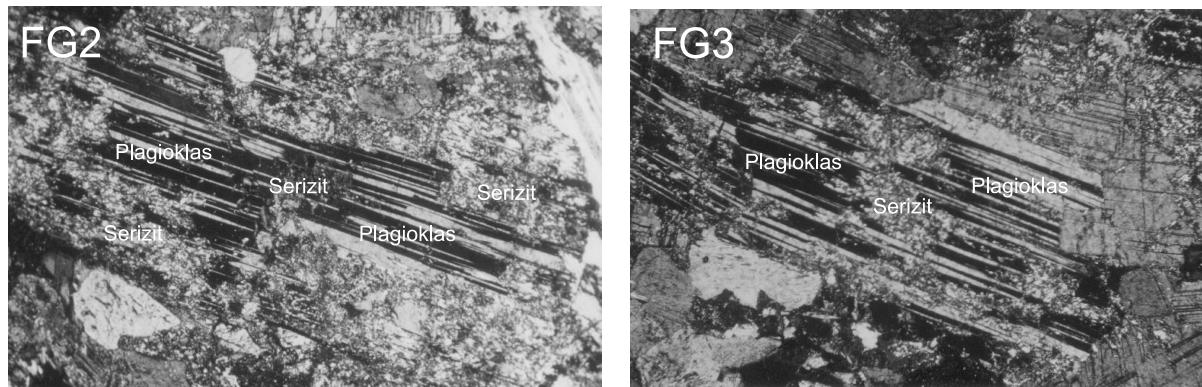


Abbildung 4.13: Dünnschliffbild der Proben FG2 und FG3 unter polarisiertem Licht; Bildbreite jeweils 2.5 mm

4.2.2.2 Bande-Médiane-Andesit (Vogesen)

Das untersuchte Probenmaterial entstammt dem nordöstlichen Teil der Vogesen, der dem Saxothuringikum zugeordnet wird. Die Proben wurden dem Andesit des Bande-Médiane entnommen, das sich von West nach Ost ca. 5km nördlich der Lalaye-Lubine Zone über eine Länge von ca. 15km erstreckt. Den Rahmen bilden intermediäre bis saure variscische Plutonite. Das Bande-Médiane wird von Graniten durchschlagen und die Granite enthalten Einschlüsse der Vulkanite (vgl. Abb. 4.14).

Diese Granite besitzen allesamt Alterswerte von ca. 330 Ma (MONTIGNY et al. 1983, EDEL et al. 1986, MONTIGNY & THUZAT 1989, HESS & LIPPOLT 1995, BOUTIN et al. 1995), während die Altersstellung der Vulkanite nahezu ungeklärt ist. Die geschilderten Verbandsverhältnisse deuten aber darauf hin, daß die Vulkanite im Zuge von tektonischen Aktivitäten und der dabei erfolgten magmatischen Intrusionen in ihre jetzige Position kamen. Es kann also angenommen werden, daß die Vulkanite älter als die umgebenden Granite sind.

Die Nord-Vogesen sind nach v. ELLER (1970) von mehreren Störungssystemen geprägt. Ein System, das der Überschiebung der Steiger und Weiler Schiefer, ist variscisch. Einige Plutonite und das Bande-Médiane weisen ebenfalls dieses variscisches Störungssystem auf. Postvariscisch (Jura bis Tertiär) treten überall in den Vogesen Störungssysteme unterschiedlicher Orientierung auf. Diese Störungen können unter Beteiligung von Fluidbewegungen maßgeblichen Einfluß auf die Entwicklung der Gesteine und deren Minerale haben.

In Tabelle 4.7 sind die Fundorte und eine kurze Beschreibung der optischen Beschaffenheit der Andesit-Proben aufgelistet. Bei der Probenauswahl wurde auf verschiedene Aspekte, insbesondere das Vorkommen von nicht, teilweise oder augenscheinlich total serizitisiertem Plagioklas Wert gelegt.

Die Probe MO4 besitzt neben völlig frischem (ca. 5%) auch total serizitisierten (ca. 50%)

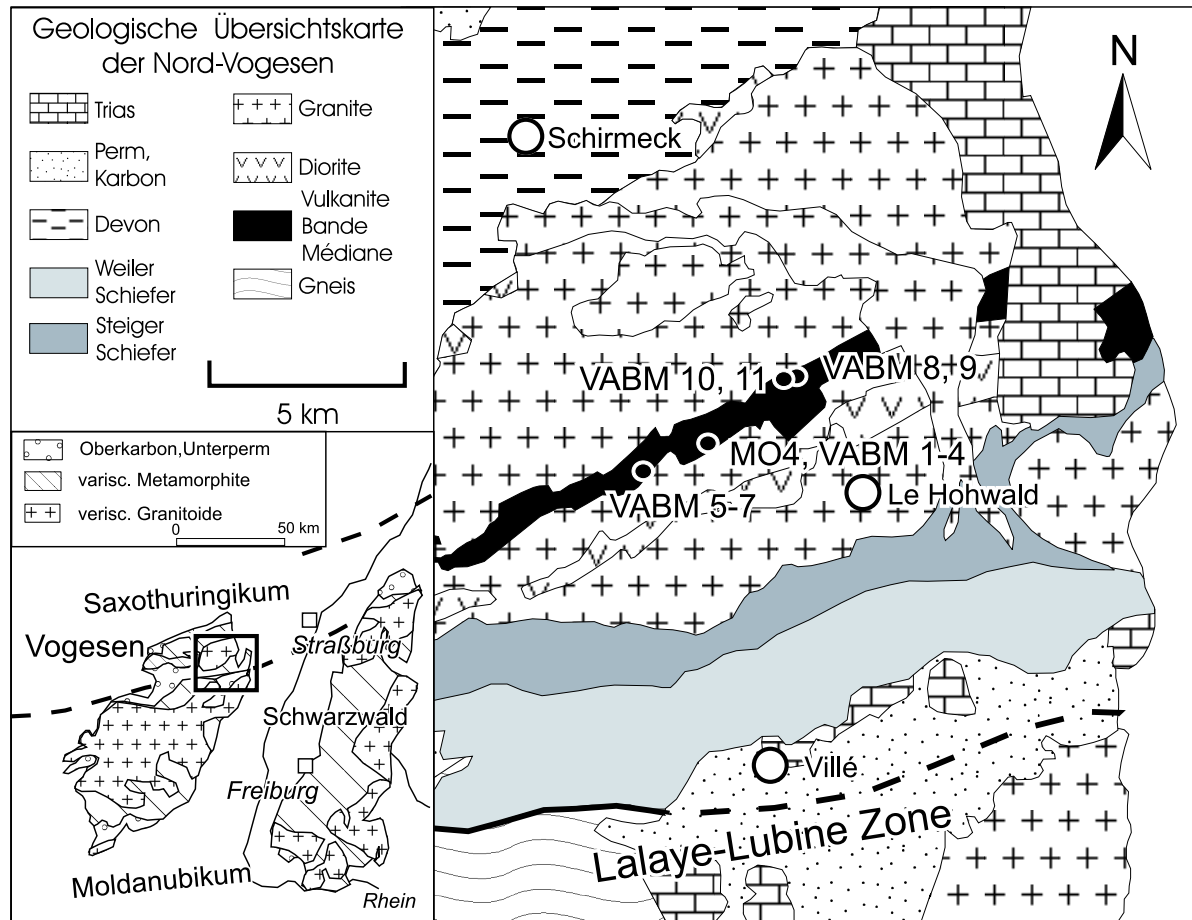


Abbildung 4.14: Übersichtskarte der östlichen Nordvogesen mit Probennahmepunkten
Neben-Karte: Übersicht Vogesen-Schwarzwald, mit Lage des Untersuchungsgebietes

Plagioklas (vgl. Abb. 4.15). Sie besitzt ein porphyrisches Gefüge mit einer feinkörnigen Matrix, in der die erwähnten (serizitisierten) Plagioklas als Einsprenglinge auftreten. Daneben enthält die Probe nahezu vollständig in Uralit umgewandelten Pyroxen (ca. 10%) und eine nicht näher



Abbildung 4.15: Dünnschliffbild der Probe MO4 unter polarisiertem Licht, Bildbreite 2.5 mm

Tabelle 4.7: Überblick über die Andesit-Proben des Bande-Médiane (Vogesen)

Probe	opt. Ansicht	Herkunft
MO4	grau	La Serva (994) Waldweg nach Westen
VABM1	grünlich	dto.
VABM2	grau	dto.
VABM3	grau-violett	dto.
VABM4	grün	dto.
VABM5	grau (große hbl)	östl. Belfosse, Straßenaufschluß a.d. D657
VABM6	schwarz-violett	dto.
VABM7	grünlich	dto.
VABM8	rot (Dazit)	La Rothlach nach Le Howald, Straßenaufschluß
VABM9	schwarz	dto.
VABM10	schwarz	Stbr. westlich von La Rothlach
VABM11	schwarz (große fsp)	dto.

bestimmte Erzphase (ca. 5%). Im Dünnschliff sind eindeutig Risse zu erkennen, in denen sich Epidot abgelagert hat. Dies deutet ebenso wie bei den Frankenstein-Proben auf eine hydrothermale oder metamorphe Überprägung hin. Teilweise weisen die Plagioklase eine Zonierung auf (vgl. Abb. 4.15).

Die Probe VABM3 besitzt ebenso wie die Probe MO4 frischen und total serizitisierten Plagioklas (vgl. Abb. 4.16 links). Die Probe besitzt in ihrem porphyrischen mit einer feinen Matrix versehenen Gefüge auch partiell serizitisierte Plagioklase, bei denen die Alteration an die Zonierung gebunden ist (vgl. Abb. 4.16 rechts). Die Probe enthält sehr wenig Pyroxen und damit auch Uralit und andere Umwandlungsprodukte. Die Pyroxene sind von bei der Umwandlung entstandenen Eisenoxiden umgeben.

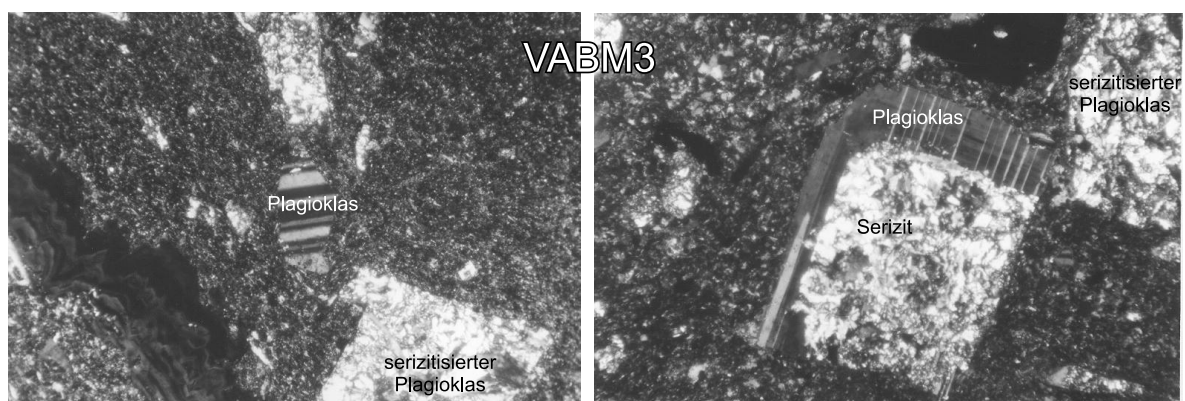


Abbildung 4.16: Dünnschliffbilder der Probe VABM3 unter polarisiertem Licht, Bildbreite jeweils 1 mm

Die Probe VABM5 hat eine etwas größeren Matrix und unterscheidet sich damit von den

vorherigen Proben. Er besitzt sowohl frische als auch teilweise und total serizitisierte Plagioklase. In Abb. 4.17 ist der variable Erhaltungsgrad der Plagioklase zu sehen.

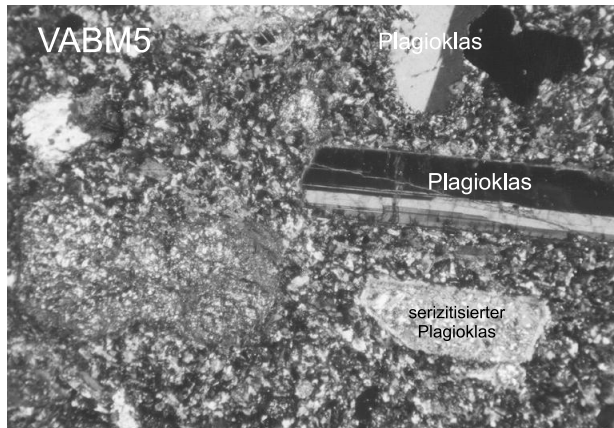


Abbildung 4.17: Dünnschliffbild der Probe VABM5 unter polarisiertem Licht, Bildbreite 2.5 mm

Pyroxen ist wie bei den anderen Proben in Uralit und andere Zersetzungsprodukte wie Epidot und Klinozoisit umgewandelt. Zudem enthält die Probe braune Hornblende, so daß die grüne Hornblende häufig nicht eindeutig als Umwandlungsprodukt identifiziert werden kann. Die vorhandenen relativ breiten Risse sind mit Sekundärmineralen (u.a. Epidot) gefüllt. Alles in allem deutet dies ebenso auf zumindest eine hydrothermale Überprägung des Gesteins hin. Zusätzlich befinden sich in der Probe noch geringe Mengen an Apatit.

Die Probe VABM6 enthält die meisten frischen Plagioklase (Korngrößen ca. 50-100 μ m, vgl. Abb. 4.18).

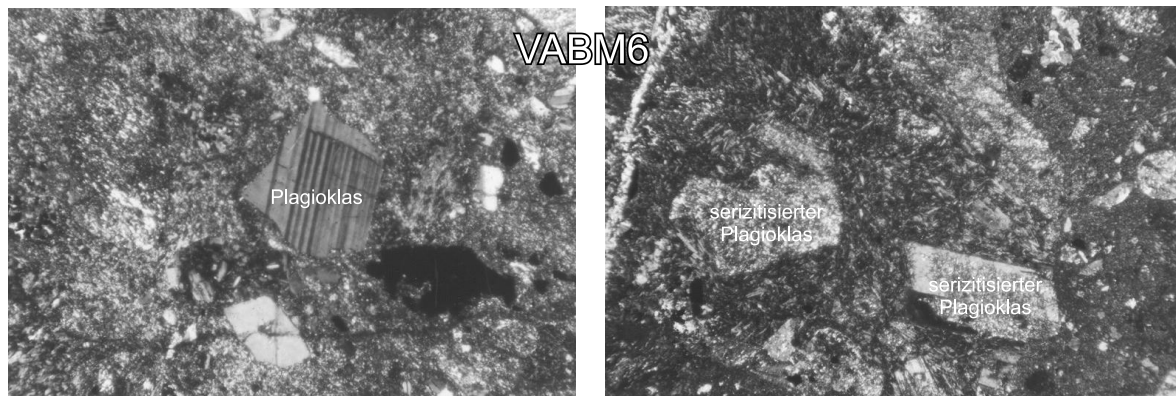


Abbildung 4.18: Dünnschliffbild der Probe VABM6 unter polarisiertem Licht, Bildbreite links: 1 mm, rechts: 2.5 mm

Daneben finden sich in der grobkörnigen Matrix aber auch wieder vollständig serizitisierte Plagioklase (Korngröße bis 1mm). Das Gestein durchziehende Risse sind mit Epidot und Klinozoisit gefüllt. Der spärlich vorhandene Pyroxen ist vollständig zersetzt. Der Anteil der grünen Hornblende übersteigt den Anteil des Pyroxens und den der braunen Hornblende. Deutlich zu erkennen sind hier Schmelznester die eine feinere oder gröbere Matrix besitzen. Diese Befunde

deuten auf wenigstens eine hydrothermale Alteration, möglicherweise aber auch auf eine bei sehr viel höheren Temperaturen stattgefundene Metamorphose hin.

Die restlichen Proben besitzen ähnliche Zusammensetzungen, weisen aber zum Teil nur vollständig serizitisierte Plagioklase auf. Teilweise ist die Korngröße der Plagioklase zu gering, um für eine Abtrennung geeignet zu sein. Aus diesen Gründen wurden nur die oben näher beschriebenen Proben für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

4.3 Aufbereitung der Proben

4.3.1 Zeolithe, Analcim, Prehnit und Turmalin

Bei den Zeolithen, Prehniten und Turmalinen wurde das zu bearbeitende Mineral zunächst vorsichtig mittels Meißel und Pinzette vom übrigen Gestein getrennt. Anschließend erfolgte die Zerkleinerung in einem Mörser. Danach wurde das Material in Kornfraktionen gesiebt ($<100\ \mu\text{m}$, $100\text{-}200\ \mu\text{m}$, $200\text{-}315\ \mu\text{m}$, $>315\ \mu\text{m}$), gereinigt und schließlich, falls notwendig, per Handauslese unter dem Binokular von vorhandene Verunreinigungen und Verwachsungen getrennt.

Bei den Turmalinen und Prehniten konnte auf weitere Maßnahmen verzichtet werden, da sich auf die geschilderte Weise sehr gute Kristallkonzentrate herstellen ließen. Bei den Zeolithen wurde bewußt auf Schwereretrennung verzichtet, um eine Kontamination der Tunnelstrukturen mit organischen Lösungen zu vermeiden. Dies hätte bei der massenspektrometrischen Analyse Probleme bereiten können (z.B. Kontamination der Ionenquelle). Alle Zeolith- und Prehnit-Meßpräparate wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) auf ihre Reinheit hin überprüft (vgl. UKap. 5.1). Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die Korngrößen der für die Messungen ausgewählten Proben und Präparate.

Tabelle 4.8: Korngrößen der Zeolith-, Analcim-, Prehnit- und Turmalinmeßpräparate

Probe	Korngröße [μm]	Probe	Korngröße [μm]
CHA5/1/S1/S2/I1/B1	200-315	HAR4/1	100-200
CHA6/1/2/S1/S2/I1/B1	200-315	HAR5/S1/I1	100-200
ANA4/B1	200-315	HAR8/1/2/S1/B1	100-200
PRE3/S1/S2/B1	200-315	HAR10/1/2/S1/I1/B1	100-200
PRE2021/S1/B1	100-200	SONTUR	200-400

4.3.2 Serizitisierter Plagioklas

Die Frankensetin- und die Bande Médiante-Proben wurden zunächst mittels Backenbrecher und Schwingscheibenmühle zerkleinert. Im Anschluß daran wurden die dadurch erzeugten Gesteinspartikel siebend in verschiedene Fraktionen geteilt, jeweils abhängig von der im Dünnschliff bestimmten Plagioklaskorngröße (normalerweise <100 , $100\text{-}200$, $200\text{-}315$, $315\text{-}500$ und $125\text{-}250\ \mu\text{m}$).

Zur Beseitigung des bei der Aufbereitung entstandenen Staubes wurden die jeweils zur Weiterverarbeitung vorgesehenen Fraktionen gewaschen und wieder getrocknet.

Tabelle 4.9: Plagioklas/Serizit-Meßpräparate des Frankenstein-Gabbros und des Bande-Médiane-Andesits

Probe	Korngröße [μm]	Magnetscheider ¹ [A]/[°]/[°]	Dichtebereich [g/cm ³]	Bemerkung
FG1a, b, s	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	reiner Plag.
FG2A	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	
FG2B	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.74 - 2.76	
FG2C	315 - 500	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	
FG2T	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.72 - 2.74	
FG2UII	200 - 315	1.5 / 5 / 5	2.67 - 2.70	
FG2UIIp	200 - 315	1.5 / 5 / 5	2.70 - 2.74	gleiche Separate
FG2UIIs	200 - 315	1.5 / 5 / 5	2.70 - 2.74	p: optisch sauber
FG3A	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.74 - 2.76	
FG3B	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.61 - 2.63	
FG3C	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	
FG3E	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	
FG3F	315 - 500	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.74	
FG3/2A	100 - 200	1.5 / 25 / 2	2.67 - 2.74	
FG3/4BIII	100 - 200	1 / 25 / 5	2.68 - 2.70	
FG3/4BIIIp	100 - 200	1 / 25 / 5	2.70 - 2.71	gleiche Separate
FG3/4BIIIIs	100 - 200	1 / 25 / 5	2.70 - 2.71	p: optisch sauber
FG3/4BIV	100 - 200	1 / 25 / 5	2.71 - 2.72	
MO4	100 - 200	–	–	
VABM3	100 - 200	1.5 / 25 / 10	2.67 - 2.70	
VABM5A	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.61 - 2.63	
VABM5B	200 - 315	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.70	
VABM6A	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.70 - 2.74	gleiche Separate
VABM6A2	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.70 - 2.74	A: optisch sauber
VABM6B	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.70	gleiche Separate
VABM6B2	100 - 200	1.5 / 25 / 5	2.67 - 2.70	B: optisch sauber

¹ Magnetscheider (FRANTZ)-Einstellungen: Magnetstrom / Neigung vorne / Neigung seitlich

Anschließend wurden die gewonnen Kornfraktionen in einem Magnetscheider (FRANTZ) nach ihrer magnetischen Suszeptibilität getrennt. Dabei wurden unterschiedlich stark magnetische Zwischenfraktionen zur Voranreicherung verschieden stark serizitisierter Plagioklase erzeugt. Diese wurden danach in Schwerelösungen aus Dibromethan, Tetrabromethan und Dijod-

methan nach ihrer Dichte getrennt, um Quarz, Kalifeldspäte und andere potentielle Verunreinigungen zu entfernen. Für die Plagioklase wurde der Dichtebereich zwischen 2.61 und 2.76 g/cm³ gewählt. Das Quarzintervall von 2.63 - 2.67 g/cm³ (DEER et al. 1992) wurde ausgeschlossen. Um unterschiedlich stark serizitisierte Plagioklasseparate zu erhalten, wurden Separate in verschiedenen Dichtebereichen hergestellt.

Schließlich wurden diese Präparate mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und mit Essigsäure behandelt, um Verwachsungen mit z.B. Calcit wegzulösen. Nach einer nochmaligen Reinigung mit dest. Wasser wurden gegebenenfalls noch vorhandene Verunreinigungen unter einem Binokular per Hand ausgelesen. Das Vorliegen von ausschließlich Plagioklas und Serizit wurde mittels XRD-Aufnahmen überprüft (vgl. Ab. 6.1.2). Für die Messungen wurden die in Tabelle 4.9 aufgelisteten Plagioklas-Separate ausgewählt.

Kapitel 5

Messungen und Ergebnisse hydrothermal gebildeter Minerale (Zeolithe u.a.)

5.1 Mineralogie und Mineralchemie

Zur näheren Klassifizierung dieser Minerale waren einige Voruntersuchungen im Hinblick auf ihre chemische und mineralogische Zusammensetzung notwendig. Bei den Zeolithen ist die Erkennung des Typs wichtig, da sich Temperaturverhalten und damit einhergehende Gitterparameter- bzw. Mineralveränderungen von Zeolith zu Zeolith deutlich unterscheiden (vgl. UAb. 4.1.1.2).

In Abb. 5.1 und Abb. 5.2 sind die Diffraktometerdaten der Chabasit-, Harmotom-, Analcim und Prehnit-Proben dargestellt. Sie wurden mit Standardproben verglichen, die im Auswertungsprogramm der Firma SIEMENS (DIFFRAC V 3.3) enthalten waren. Die untersuchten Präparate zeigten Spektren, die mit denen der Vergleichsstandards übereinstimmten.

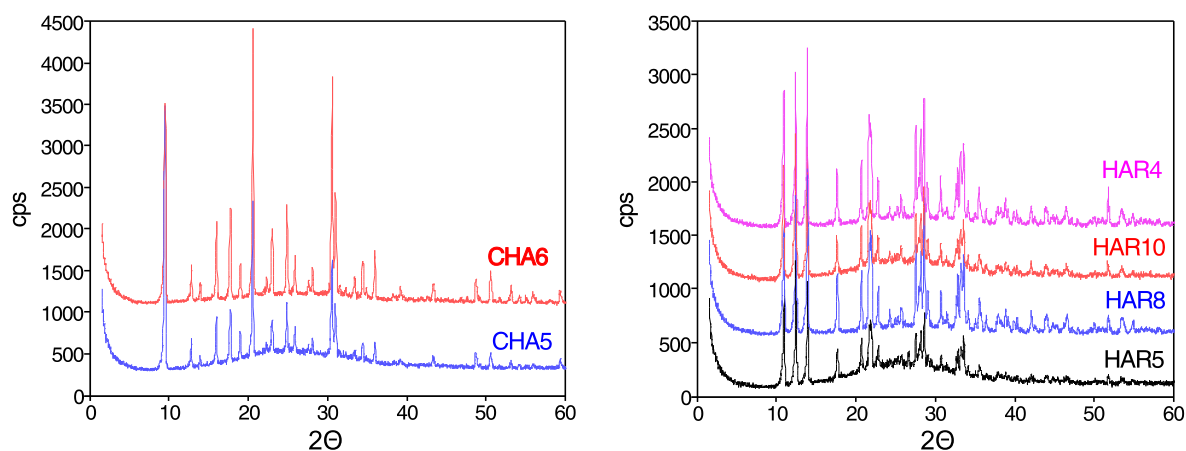


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktometerspektren der Zeolithe CHA5, CHA6, HAR4, HAR5, HAR8, HAR10

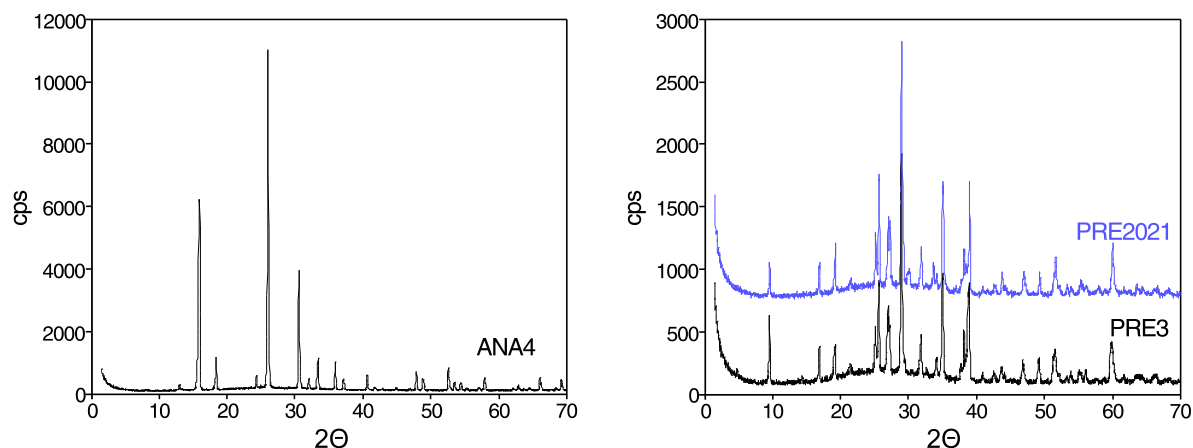


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme des Analcims ANA4 und der Prehnite PRE3 und PRE2021

Ergänzend wurden mittels REM, Mikrosonde, Flammenphotometrie und Neutronenaktivierung der Chemismus einiger Zeolithe bestimmt (s. Tab. 5.1). Hierbei wurden insbesondere der K- und gegebenenfalls die Ca- und Cl-Gehalte der Präparate untersucht. Alle Minerale besitzen die für sie typischen Elementgehalte: Chabasit mehr Ca (ca. 5.5%) als K (ca. 0.5%), Harmotom je nach Varität zwischen 0.5 und 1.5% K und deutlich weniger Ca (ca. 0.1%) als Chabasit. Analcim kann sehr viel K enthalten, hier liegt allerdings eine K- und Ca-arme Varität des Analcims vor. Die Prehnite enthalten für sie typisch sehr wenig K (< 0.1%) und sehr viel Ca (14 - 19%). Der untersuchte Turmalin enthält sehr wenig K und Ca. Der ermittelte K-Gehalt ist aber mit einer großen Unsicherheit behaftet, da der Turmalin für die flammenphotometrische Messung nur schwer in Lösung gebracht werden konnte. Zudem war die Meßempfindlichkeit des Flammenphotometers für Kalium (kleiner als 0.01%) erreicht und die so ermittelten K-Gehalte sind deswegen nur Näherungswerte.

Tabelle 5.1: Elementgehalte einiger ausgewählter Zeolithe (K-Gehalte flammenphotometrisch bestimmt, Ca- und Cl-Gehalte mittels REM, EMS bzw. NA)

Probe	K [%]	Ca [%]	Cl [%]	Probe	K [%]	Ca [%]	Cl [%]
CHA5	1.50	5.21	37	HAR4	1.36	–	–
CHA6	1.42	5.71	25	HAR5	0.45	–	–
ANA4	0.045	0.0062	22	HAR8	0.50	0.12	10
PRE3	0.0075	18.5	39	HAR10	0.50	0.13	9.7
PRE2021	0.0030	14.8	15	SONTUR	0.062	0.25	6.6

Bei den untersuchten Chabasiten handelte es sich also eindeutig um Chabasit-Ca, die Ca-reiche Varität dieses Zeolithes (vgl. COOMBS et al., 1998). Die Harmotome repräsentieren die Ba-reiche Varität des Phillipsits, die ebenfalls Kalium in ihre Gitterstruktur aufnehmen kann.

Ebenso ist die Analcim-Probe eindeutig als solche im Diffraktogramm identifizierbar (s. Abb. 5.2 links). Bei den Prehniten waren wie bei den Zeolithen keinerlei Verunreinigungen durch andere Mineralphasen zu erkennen. Alle Präparate können als mehr als 99% rein angesehen werden.

5.2 Apparative Voruntersuchungen (Argon-Leeraufschlußbeitrag etc.)

Um eine aussagekräftige Argon-Analytik zu gewährleisten, ist es unabdingbar sämtliche außerhalb der Meßpräparate liegenden Argon-Quellen zu kennen. Das wichtigste dieser externen Argon-Reservoirs ist der Leeraufschlußbeitrag der Apparatur, der möglichst klein bzw. in seiner Menge und Zusammensetzung bekannt sein sollte.

Es wurden deswegen während aller Meßperioden zwischen den einzelnen Messungen Leeraufschlußmengen bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Entgasungszeiten gemessen. Dies mußte bei verschiedenen Temperaturen geschehen, da einige Präparate stufenweise in Temperaturschritten unterschiedlich lang entgast wurden. Ein möglicherweise nicht-lineares Ansteigen des Ofenuntergrundes bei verschiedenen Entgasungszeiten ist für eine eventuell notwendige Korrektur wichtig.

Abb. 5.3 zeigt links die Zunahme des Ofenleeraufschlusses mit steigender Temperatur. Rechts ist der nahezu lineare Anstieg des Leeraufschlusses bei einer Temperatur von 1200°C mit unterschiedlichen Entgasungszeiten aufgetragen. Die leichte Abweichung bei diesem Diagramm von einem linearen Anstieg kann von einem tatsächlichen Unterschied des Leeraufschlusses herrühren, kann aber auch durch die zunehmende Entfernung von Argon aus der Ofenwandung (nach längerer Ausheizzeit) bestimmt sein.

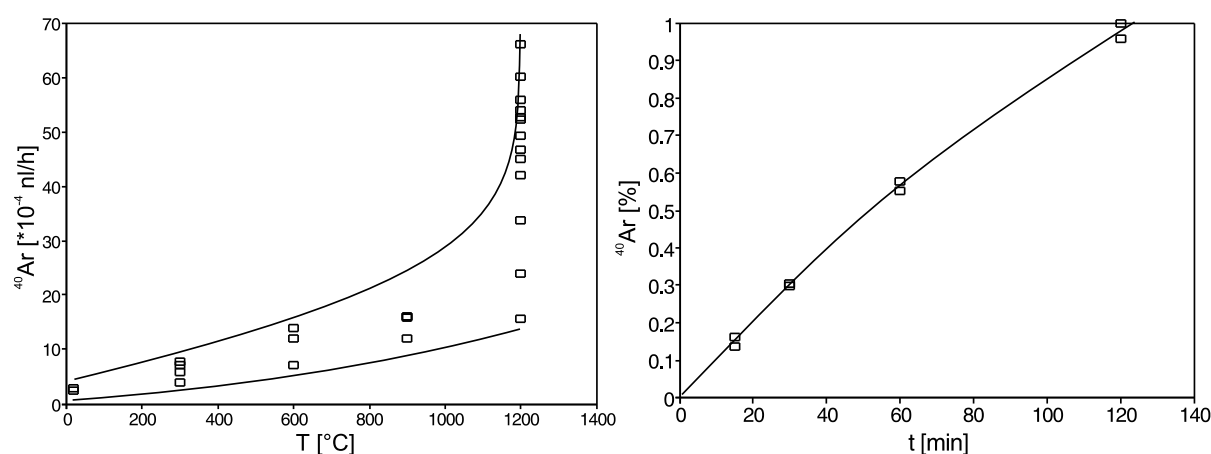


Abbildung 5.3: links: Darstellung der Beiträge des Ohmschen Ofens zur Leeraufschlußmenge bei verschiedenen Temperaturen – bestimmt über die gesamte Meßperiode; rechts: zeitabhängige Leeraufschlußmenge des Ohmschen Ofens bei $T = 1200^\circ\text{C}$ (normiert)

Die Verhältnisse der gemessenen drei stabilen Argon-Isotope des Leeraufschlußbeitrags sind

meist, aber nicht immer innerhalb ihrer Fehler identisch mit denen des atmosphärischen Argons, was eine Korrektur zusätzlich erschweren kann.

Eine Korrektur der Meßdaten mit dem Ofenuntergrund-Argon ist dann notwendig, wenn sich eine signifikante Abweichung der korrigierten und nicht korrigierten Daten ergibt. Ist das nicht der Fall, kann darauf verzichtet werden. Die Frage der Leeraufschlußkorrektur kann an dieser Stelle nicht pauschal beantwortet werden, sie muß für jedes Meßpräparat separat behandelt werden. Allerdings war der Ofenuntergrund bei Temperaturen kleiner 1000°C in den meisten Fällen vernachlässigbar.

Eine kritische Größe eines Massenspektrometers ist die Diskriminierung der verschiedenen Massen (s. Ab. 2.3.5 und UKap. 2.6). Sie wird üblicherweise über eine standardisierte Luftpipette überprüft, deren Argon das von NIER (1950) angegebene $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnis von 295.5 besitzt. Die Diskriminierung ist abhängig von der Einstellung der Ionenquellenparameter und eventuell von der gemessenen Gasmenge. Bei beiden verwendeten Massenspektrometern wurden die Gasmengenabhängigkeit und die Massendiskriminierung kontinuierlich überprüft (s. UKap. 2.6). Sämtliche Präparat-Meßwerte sind mit den in Anhang B für jede Messung angegebenen Diskriminierungsfaktoren ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnissen der Luftpipette) in nicht diskriminierte Werte umgerechnet.

Eine weitere wichtige Größe, vor allem bei konventionellen Messungen, die ohne Vergleichsindikatoren wie z.B. einen Spike vorgenommen werden ist die Konstanz der Meßempfindlichkeit. Sie ist für die Berechnung der absoluten Argon-Gasmengen und die Vergleichbarkeit der verschiedenen Messungen untereinander unabdingbar. Die Empfindlichkeit kann über Messung eines Mineralstandards mit bekannter ^{40}Ar -Gasmenge berechnet werden (s. UKap. 2.6). Während der einzelnen Meßperioden und der einzelnen Stufenentgasungen lagen die Schwankungen der Empfindlichkeit unter 1%. Nach zwischenzeitlich notwendigen Neukalibrierungen der Massenspektrometer wichen die Empfindlichkeiten um max. 5% von den vorherigen Werten ab.

Eine weitere mögliche Quelle für Veränderungen der Argon-Isotopie ist die Ionenquelle des Gasmassenspektrometers. Durch den *Memory*-Effekt kann durch Entgasung der Ionenquellenwandung die Isotopie des Meßgases verändert werden. Dies wird durch das verwendete Meßverfahren aber nahezu ausgeschlossen und wurde vor den Messungen überprüft (s. UKap. 2.6).

Beim Transport von Argon durch die Kapillaren der Ventile und sonstige Engstellen der Apparatur kann es zu einer Fraktionierung der Isotope kommen. Dies wird im allgemeinen dadurch vermieden, daß ausreichend lange Transportzeiten gewählt werden. Deren Dauer wurde vor den Untersuchungen für beide verwendeten Massenspektrometer in vorangegangenen Arbeiten überprüft (s. z.B. KOHLMANN 1996).

5.3 Argon-Isotopie- und Gasmengen-Messungen

5.3.1 Gesamt- und Stufenentgasungen von unbestrahlten Präparaten

Wegen ihres technischen Anwendungspotentials als Molekularsiebe, Ionentauscher, Getter etc. ist zu erwarten, daß Zeolithe in der Lage sind, enorme Mengen an Gasen und wässrigen Lösungen aufzunehmen (vgl. UAb. 4.1.1.2). Zu rechnen war also mit dem Anfallen großer Argonmengen bei der thermischen Entgasung der Präparate. Deswegen wurden zu Beginn der Untersuchungen zunächst Gesamtentgasungen mit Messung der drei stabilen Argon-Isotope (^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar) an einigen Chabasiten und Harmotomen durchgeführt. Um nähere Informationen über die Verteilung der Argon-Isotope in diesen Mineralen zu erhalten, wurden einzelne Proben erst danach zur stufenweisen Entgasung ausgewählt.

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick aller gemessenen Zeolith- und Prehmit-Gesamt- und Stufenentgasungen. Angegeben sind jeweils K-Gehalt (flammenphotometrisch bestimmt), Einwaage, Evakuierungszeit nach Schließung der Probenkammer, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis der Gesamt- bzw. Stufenentgasung (hier ist das maximale, das minimale und das Gesamt-Verhältnis angegeben) und ^{40}Ar -Gasmenge jedes Präparates.

5.3.1.1 Zeolithe (Chabasit und Harmotom)

Untersucht wurden die Zeolith-Typen Chabasit und Harmotom. An ihnen wurden systematische Argon-Isotopie-Messungen ohne Verwendung einer Eichgasmenge vorgenommen. Nach den Gesamtentgasungen wurden an je zwei Harmotom- und Chabasitproben Stufenentgasungen durchgeführt, um Entgasungsverhalten und Verteilung der Argon-Isotope innerhalb der Minerale zu untersuchen.

Die Gesamtentgasungen erfolgten im allgemeinen bei einer Temperatur von ca. 1200°C mit einer Entgasungsdauer von ca. 60 min, die Stufenentgasungen bei Temperaturen zwischen 200 und 1200°C mit Entgasungsdauern von ca. 30 bis 45 min pro Schritt.

Chabasit

Bei den Gesamtentgasungen der beiden Chabasite wurden ^{40}Ar -Gasmengen von 1.1 (CHA5) bzw. 0.85 und 0.48 nl/g (CHA6) gemessen. Die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse lagen bei 291.8 ± 3.8 bzw. 285.3 ± 3.4 und 291.8 ± 0.7 . Ihre K-Gehalte, die mittels Flammenphotometrie an mehreren Aliquoten bestimmt wurden, betragen 1.50 und 1.42% (s. Tab. 5.2). Die Gasmengen sind nicht leeraufschlußkorrigiert, da die im Leeraufschluß gemessenen ^{40}Ar -Beiträge (bei ca. $1200^\circ\text{C}/30\text{min}$ ca. $4 \cdot 10^{-3}\text{nl}$, s. Abb. 5.3) nur maximal 1% des Gesamt-Argon-Anteils jedes Präparates ausmachen.

Bei den beiden Aliquoten der Probe CHA6 ergeben sich Unterschiede sowohl in den Gasmengen als auch in den $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen. Beide Proben weisen aber niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse auf, die unterhalb des atmosphärischen Verhältnisses liegen. Es liegt also entweder ein ^{36}Ar -Überschuß oder ein ^{40}Ar -Defizit vor. Ob sich in den Proben radiogenes $^{40}\text{Ar}^*$ befindet, was bei den gemessenen K-Gehalten und unter der Annahme eines gewissen Alters der Proben

zu erwarten wäre, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden, da die Ausgangs-Isotopie unbekannt ist.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Argon-Isotopie-Untersuchungen an unbestrahlten Zeolithen (CHA = Chabasit, HAR = Harmotom) und Prehniten (PRE); /S*x* bezeichnet die Stufenentgasungen

Probe	Präp.	Fundort	K ¹ [%]	Einwaage [mg]	Zeit im Vakuum [d]	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar- Verhältnis Gesamtentg.	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar-Verh. Stufenentg. Max/Min/Ges	⁴⁰ Ar [nl/g]
CHA5	/1	Freisen (Saarland)	1.50	86	20	291.8 ± 3.8		1.1
	/S1						305 ± 7	10
				320	7	294.5 ± 0.7	295.5 ± 0.4	Schritte
	/S2					321 ± 6	300 ± 9	2-6: 0.6
CHA6	/1	Freisen (Saarland)	1.42	103	20	285.3 ± 3.4		0.85
	/2						311 ± 2	
	/S1			66	50	291.8 ± 0.8	250 ± 7	0.67
				558	20	295 ± 2	303 ± 12	
	/S2			273	80	240 ± 7	283 ± 7	0.40
HAR4	/1	Oberstein/Nahe	1.36	64	20	287.8 ± 2.4		2.5
HAR5	/S1	St.Andreasberg (Harz)	0.45				481 ± 65	
				190	20	278 ± 15	0.58	
							329 ± 11	
HAR8	/1	Strontian (Schottland)	0.50	72	20	294.5 ± 0.8		1.5
	/2						277.2 ± 1.3	2.2
	/S1			282	90	306 ± 19	206 ± 12	0.27
						275 ± 7		
HAR10	/1	St.Andreasberg (Harz)	0.50	134	20	278.1 ± 2.4		1.1
	/2						283.6 ± 0.8	2.5
	/S1			300	15	309.1 ± 2.2	257 ± 4	1.5
						284.3 ± 1.4		
PRE3	/S1	Huneberg (Harz)	0.0075				349.5 ± 1.7	
				326	40	290 ± 4	2.5	
PRE3	/S2						324.3 ± 1.3	
				136	60	361.1 ± 1.6	309.7 ± 1.5	3.4
						333.1 ± 1.3		
PRE2021	/S1	Huneberg (Harz)	0.0030				713 ± 8	
				348	60	302 ± 32	1.0	
							519 ± 8	

¹ K-Gehalt über Flammenphotometrie

Um nun zu sehen, ob der Isotopie-Effekt über den Kristall gleichmäßig verteilt ist, wurden mit beiden Chabasiten jeweils zwei Stufenentgasungen durchgeführt. Da Zeolithe bekannt dafür sind, Gase und Flüssigkeiten sehr leicht auszutauschen, wurden die beiden Stufenentgasungs-

Aliquote der Probe CHA5 nach unterschiedlich langen Evakuierungszeiten der Probenkammer gemessen. Eine wurde nach bereits sieben Tagen (CHA5/S1), die zweite erst nach 60 Tagen (CHA5/S2) stufenentgast (s. Tab. 5.2). Abb. 5.4 zeigt die gemessenen Isotopien der drei stabilen Argon-Isotope (^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar) der beiden Aliquote in je einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ - und einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm.

Beide Stufenentgasungen ergeben signifikant unterschiedliche Werte in ihren Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen (10 zu 0.5 nl/g) und ihren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen (295.5 ± 0.4 zu 316 ± 4). Berücksichtigt man bei der ersten Stufenentgasung (CHA5/S1) nur die Schritte 2-6, so erhält man bei beiden Messungen übereinstimmende ^{40}Ar -Gasmengen von 0.6 und 0.5 nl/g bzw. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse von 311 ± 4 zu 316 ± 4 (s. Tab. 5.2). Verglichen mit der Gesamtentgasung bestehen Abweichungen bei der Gesamt- ^{40}Ar -Gasmenge mit 1.1 nl/g und im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von 292 ± 4 . Die Zeit in der Probenkammer lag mit 20 Tagen zwischen der der beiden Stufenentgasungen, wie die der Gesamt- ^{40}Ar -Gasmenge.

Beide CHA5-Stufenentgasungen lieferten sukzessive ansteigende Spektren, deren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse über dem des atmosphärischen Argons liegen. Dies ist bei einem Ar-retentiven Mineral, das Kalium und ein gewisses Alter besitzt, zu erwarten.

In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen ist zu sehen, daß alle Meßpunkte unterhalb des Luft-Argonverhältnis-Punktes liegen. Dies ist analog zu der Auftragung im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ -Diagramm, da in einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm die Kehrwerte der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse aufgetragen werden und sich daraus die Anordnung der Punkte entlang der y-Achse ergibt. Bei einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm kommt das dritte stabile Argon-Isotop hinzu und läßt Rückschlüsse auf die Gesamt-Argon-Isotopie zu.

Bei dem Präparat /S2 weichen einige der Meßpunkte vom Luftpunkt nach rechts ab. Wenn radiogenes Argon in den Präparaten vorhanden ist, müßten sich die Meßpunkte nach links an der Geraden verschieben, die ein $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnis von 5.32 repräsentiert, was die Zunahme von radiogenem Argon bedeutet. Dies ist in beiden Stufenentgasungen meist nur innerhalb der teilweise relativ großen Fehler der Fall und Dies erfordert eine weitergehende Betrachtung der Meßdaten (s. UKap. 5.4).

Abb. 5.5 zeigt die Argon-Isotopien für CHA6 analog den Diagrammen für die Probe CHA5. Bei den beiden Präparaten der Probe CHA6 ergeben sich völlig andere Isotopien als bei den Präparaten der Probe CHA5. Bei beiden stufenentgasten CHA6-Präparaten fallen die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse bis auf Werte um 250 ab, um zum Ende hin wieder leicht anzusteigen.

Die mit den Gesamt-Entgasungen erzielten Argon-Gehalte liegen in derselben Größenordnung wie die der Stufenentgasungen (0.85 und 0.48 nl/g bzw. 0.67 und 0.40 nl/g), es ergaben sich aber Abweichungen. Ebenso verhält es sich bei den $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen. Diese betragen für die Gesamt-Entgasungen 285 ± 3 und 292 ± 1 und für die Stufenentgasungen 295 ± 2 und 283 ± 7 .

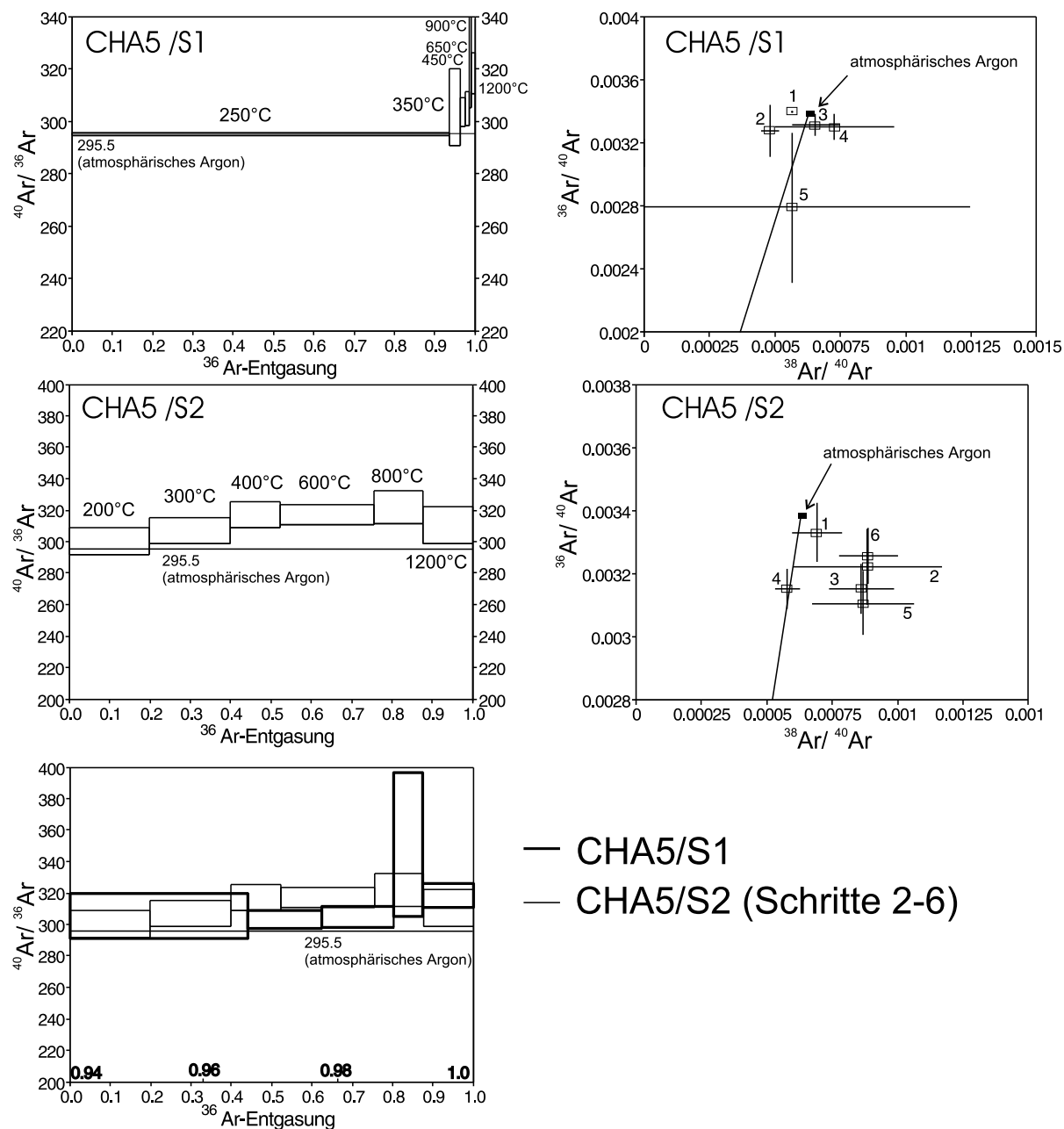


Abbildung 5.4: CHA5-Stufenentgasungsergebnisse:

oben: Stufenentgasungsdiagramm von CHA5/S1, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$, $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$
 in der Mitte: Stufenentgasungsdiagramm von CHA5/S2, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$, $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$

unten: Stufenentgasungsdiagramm der Probe CHA5/S2 zusammen mit den Schritten 2-6 der Stufenentgasung von CHA5/S1

Angegeben sind jeweils noch die Werte für atmosphärisches Argon – links für $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$, rechts die Koordinaten für $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} = 6.35 \cdot 10^{-4}$ und $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} = 3.38 \cdot 10^{-3}$; die eingetragene Gerade ist $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} = 5.32$ (NIER 1950)

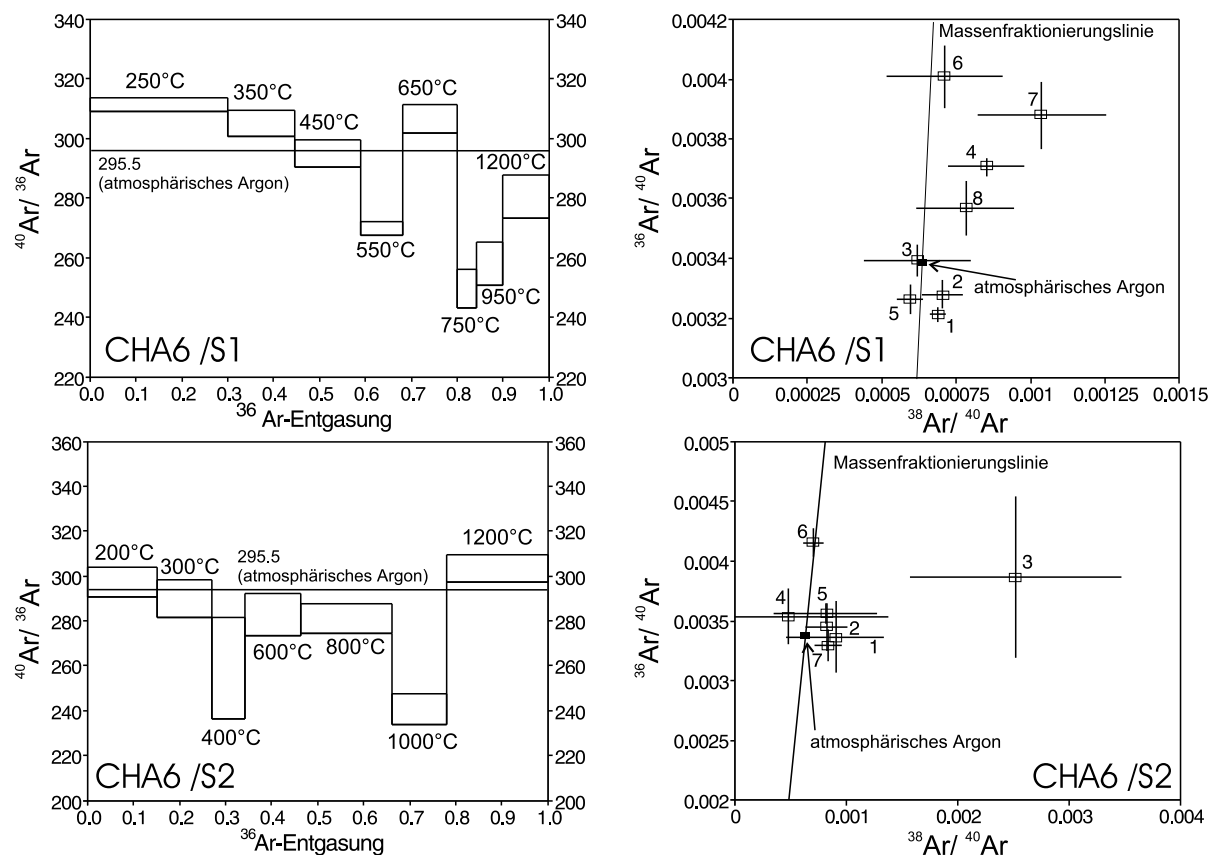


Abbildung 5.5: Stufenentgasungsspektren der Aliquote des Chabasits CHA6 (/S1 und /S2) in $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$, sowie $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen; angegeben sind jeweils die Werte für atmosphärisches Argon (s. Abb. 5.4)

In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen liegen die Meßpunkte der Schritte mit niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen erwartungsgemäß rechts oben im Diagramm. Die eingezeichnete Linie entspricht einer Massenfraktionierung der Argon-Isotope (s. UKap. 5.4), und bei einer Fraktionierung der Argon-Isotope (durch welchen Prozeß auch immer) müßten sich die Meßwerte entlang dieser Geraden anordnen. Es liegen aber jeweils nur die Meßpunkte mit den niedrigsten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen auf dieser Geraden, alle anderen weichen davon nach rechts ab.

Eindeutig zu sehen ist, daß die Präparate der Probe CHA6 Argon-Anteile enthalten, die ein Isotopenverhältnis von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ kleiner als das der Atmosphäre haben, bei den Präparaten der Probe CHA5 besitzen alle $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse einen Wert der über dem atmosphärischen liegt. Die Isotopie-Befunde sind bei den beiden Proben uneinheitlich und bedürfen einer genaueren Betrachtung und Interpretation (s. UKap. 5.4).

Harmotom

An drei der vier Harmotome wurden Gesamtentgasungen vorgenommen: HAR4, HAR8 (Doppelmessung) und HAR10 (Doppelmessung). Sie ergaben jeweils ^{40}Ar -Gasmengen im Bereich von 1.1 bis 2.5 nl/g. Ihre $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse lagen zwischen 277 und 295. Bei der Doppelmessung

sung der Probe HAR8 ergab sich ein signifikanter Unterschied dieses Verhältnisses (277 zu 295, s. Tab. 5.2).

Insgesamt liegen die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse aller Gesamtentgasungen der Proben und deren Aliquoten unterhalb oder bei dem des atmosphärischen Verhältnisses. Die Argon-Gasmengen sind nicht leeraufschlußkorrigiert, da der Anteil des Leeraufschlusses bei allen Messungen unter 0.5% der Präparat-Argon-Gasmenge lag. Die Proben enthalten nach flammenphotometrischen Bestimmungen K-Gehalte zwischen 0.45 und 1.36% (nähere Angaben in Tabelle 5.2).

Wie bei den Chabasiten wurden drei der vier Harmotom-Präparate einer Stufenentgasung unterzogen (HAR5, HAR8 und HAR10). Die Auftragungen der Argon-Isotope erfolgt in analoger Weise (s. Abb. 5.6 - 5.8).

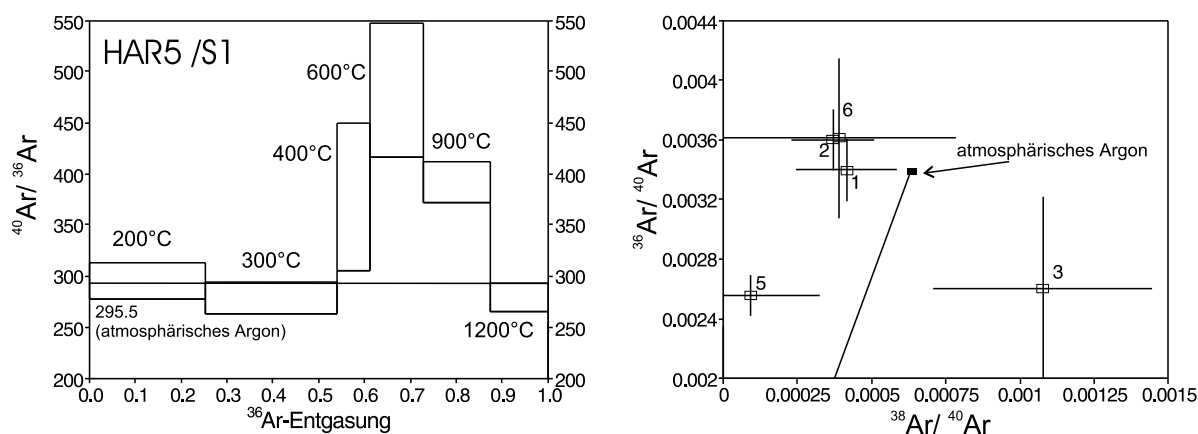


Abbildung 5.6: Stufenentgasungsspektrum des Harmotoms HAR5(/S1) in einer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ - sowie einer $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellung; angegeben sind jeweils die Werte für atmosphärisches Argon – links für $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$, rechts die Koordinaten für $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} = 6.35 \cdot 10^{-4}$ und $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} = 3.38 \cdot 10^{-3}$; die eingetragene Gerade ist die Linie des Zuwachses von radiogenem Argon ($^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} = 5.32$); nicht dargestellte Meßdaten besitzen Null-Werte

Die ^{40}Ar -Gasmengen betragen 0.58 (HAR5), 0.27 (HAR8) und 1.5 nl/g (HAR10). Die Gasmengen der Aliquote der Probe HAR8 unterscheiden sich stark: 1.5 und 2.2 nl/g für die Gesamt- und 0.27 nl/g für die Stufenentgasung. Für die Präparate der Probe HAR10 (1.5 nl/g) stimmen hingegen die beiden Gasmengen (1.1 und 2.5 nl/g) relativ gut überein.

Die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der Präparate der Probe HAR10 besitzen innerhalb ihrer Fehler nahezu denselben Wert (Gesamt: 278 ± 3 bzw. 284 ± 1 ; Stufen: 284 ± 2). Die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der Gesamtentgasungen der Probe HAR8 sind verschieden (295 zu 277), allerdings sind der Gesamt-Wert der Stufen- und der der zweiten Gesamtentgasung innerhalb ihrer Fehler identisch (275 ± 7 und 277 ± 1). Die Probe, bei der nur eine Stufenentgasung durchgeführt wurde (HAR5), hatte ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von 329 ± 11 , was weit über dem aller anderen Harmotom-Proben lag. Nähere Angaben zu den einzelnen Messungen sind in Tab. 5.2 angegeben.

Der Spektrenverlauf ist bei den drei Proben sehr unterschiedlich. Bei der Probe HAR5 steigt das Spektrum an, um am Ende wieder abzufallen. Bei der Probe HAR8 ist der Verlauf genau

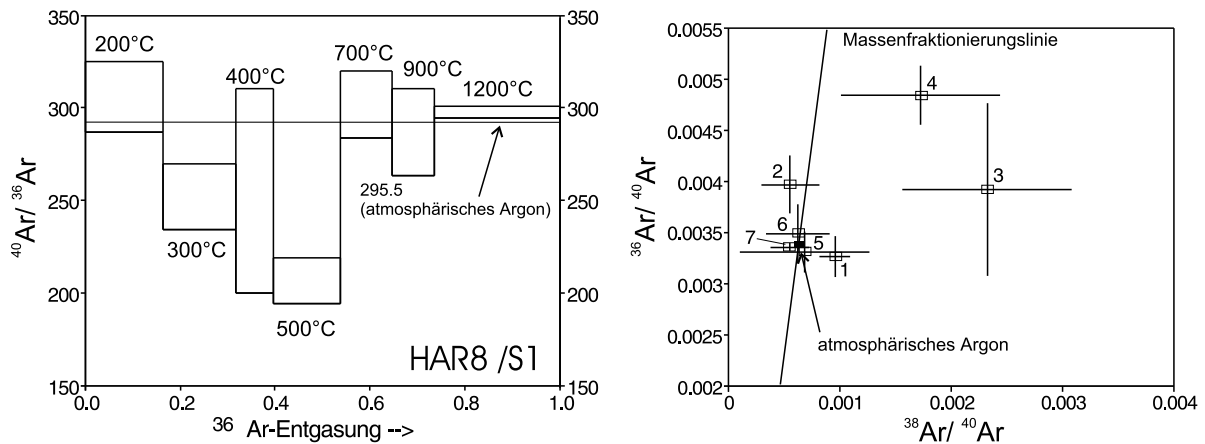


Abbildung 5.7: Stufenentgasungsspektrum des Harmotoms HAR8(/S1) in einer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ - sowie einer $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellung; Werte für atm. Argon wie in Abb. 5.6; zusätzlich eingezeichnet: Massenfraktionierungslinie

umgekehrt: erst Abfall, dann Anstieg des Spektrums. Das Spektrum der Probe HAR10 ist keinem dieser beiden Spektrformen zuzuordnen, es gleicht eher einer Kurbelwelle, mit teilweise über, teilweise unter dem atmosphärischen Verhältnis liegenden $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Werten.

Wie bei den Chabasiten sind die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse meist niedriger als das der Atmosphäre, ausgenommen Probe HAR5. Ob und in welchen Mengen bei dieser Probe das Argon dem Mineral oder dem radiogenen in-situ-Zerfall von Kalium zuzuordnen ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

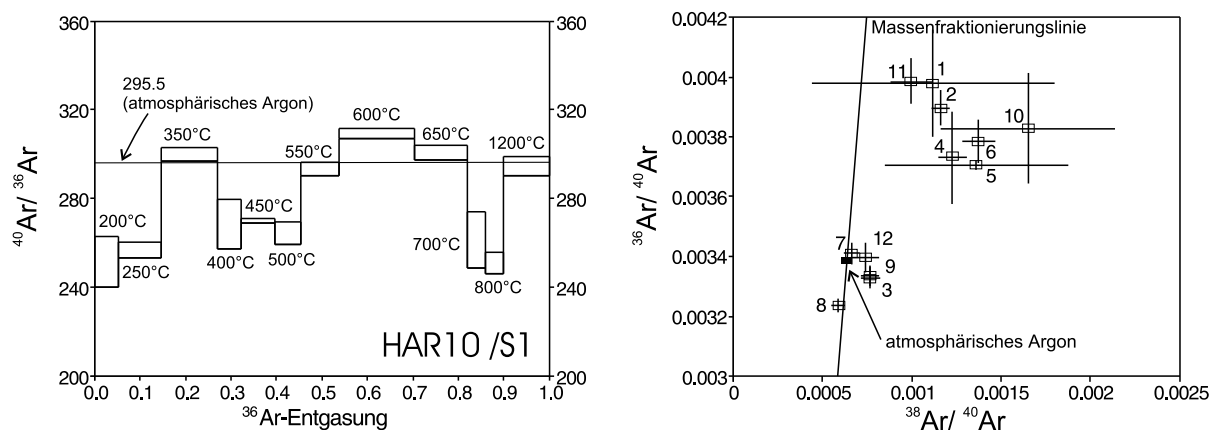


Abbildung 5.8: Stufenentgasungsspektrum des Harmotoms HAR10(/S1) in einer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ - sowie einer $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellung; Werte für atm. Argon wie in Abb. 5.6; zusätzlich eingezeichnet: Massenfraktionierungslinie

In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen weichen die meisten Meßpunkte zum einen von der Linie des radiogenen Argon-Zuwachses und zum anderen von der Massenfraktionierungslinie ab. Bei HAR5/S1 weichen alle Punkte von der eingezeichneten Argon-Zuwachs-Geraden ab (s.

Abb. 5.6), wobei die Meßfehler hier relativ groß sind. Bei HAR8/S1 liegen nur einige Punkte auf der Massenfraktionierungslinie (2 und 6) und zwei rechts daneben. Allerdings besitzen die beiden letzten Meßwerte relativ große Fehler (Abb. 5.7). Bei HAR10/S1 weichen wiederum alle gemessenen Punkte von der eingezeichneten Massenfraktionierungslinie ab (s. Abb. 5.8), bei allerdings meist großen Meßunsicherheiten.

Ebenso wie bei den Chabasiten verlangen diese Befunde, die Meßdaten einer näheren Betrachtung und Interpretation zu unterziehen (s. UKap. 5.4).

5.3.1.2 Prehnit

Neben den Zeolithen wurden einige weitere Minerale untersucht, die ebenfalls unter hydrothermalen Bedingungen entstehen können. Hierzu zählen Prehnite, von denen zwei Proben aus dem Diabas-Steinbruch Huneberg (Harz) analysiert wurden. Im Gegensatz zu den Zeolithen wurden an den Präparaten nur Stufenentgasungen an unbestrahltem Material durchgeführt, da aufgrund der kompakteren Gitterstruktur der Prehnite keine enorm großen Argonmengen zu erwarten waren, die eine Voranalyse verlangten.

Von der einen Probe wurden Stufenentgasungen an zwei Aliquoten durchgeführt, an der zweiten Probe wurde nur eine einzige Stufenentgasung vorgenommen. Die Daten der stabilen Argon-Isotope, sind wie bei den Zeolithen jeweils in ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ -Diagramm und ein $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm eingetragen (s. Abb. 5.9).

Die Gesamt- ^{40}Ar -Gehalte liegen bei den drei Präparaten zwischen 1.0 und 3.4 nl/g. Die flammenphotometrisch ermittelten K-Gehalte betragen für die beiden Proben ca. 0.0075 bzw. 0.0030%, was für Prehnite nicht ungewöhnlich ist.

Die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der drei Messungen liegen zwischen 324 und 519. Die Verhältnisse der beiden Präparate der Probe PRE3 differieren leicht (324 ± 1 und 333 ± 1). Alle Schritte der drei Meßreihen haben im Gegensatz zu den meisten Zeolithen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse größer als das atmosphärische Verhältnis (näheres s. Tab. 5.2).

In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen liegen alle Meßpunkte im wesentlichen unterhalb des Punktes für atmosphärische Argon-Verhältnisse. Die einzige Ausnahme (Punkt 6, PRE3/S1) besitzt in beide Richtungen relativ große Fehler. Bei allen Messungen ergeben sich wieder Abweichungen von der Geraden des radiogenen Argon-Zuwachses. Die abweichenden Werte besitzen im allgemeinen auch die größten Meßunsicherheiten.

Die Spektrenform konnte bei den beiden Messungen der Probe PRE3 gut reproduziert werden. Das Spektrum der Probe PRE2021 fällt zum Ende hin auf das Luftargonverhältnis ab. In allen Temperaturschritten wurde generell auf eine Leeraufschlußkorrektur verzichtet, da der Anteil an der Gesamt-Argon-Menge bis 1000°C weit unter 1% lag.

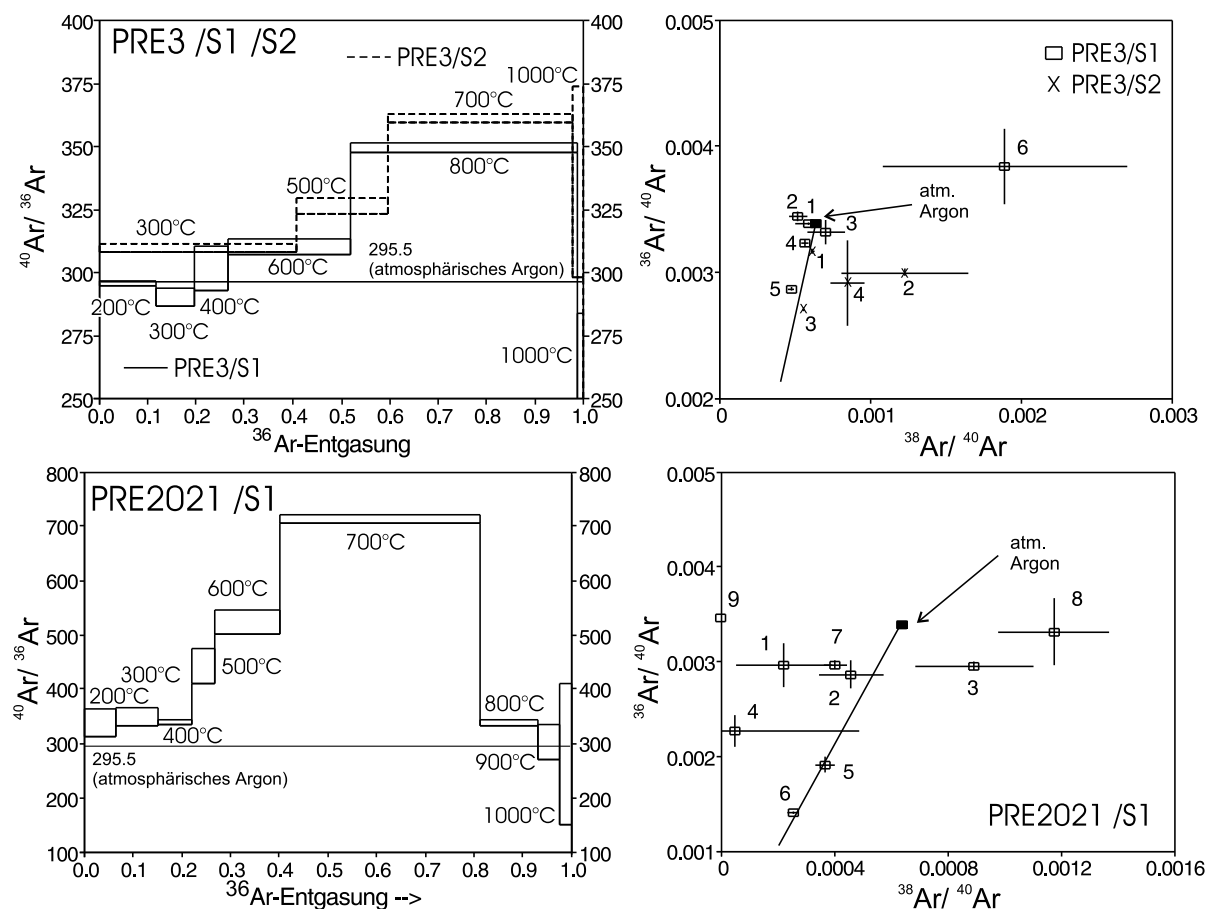


Abbildung 5.9: Argon-Isotopien der stufenentgasten Prehnite PRE3 (/S1, /S2) und PRE2021 (/S1) in einer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ und einer $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellung; angegeben sind jeweils die Werte für atmosphärisches Argon – links für $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$, rechts die Koordinaten des Luftargons analog Abb. 5.4; die eingetragene Gerade ist die Linie des radiogenen Argon-Zuwachses

5.3.1.3 Zusammenfassung

Die Argon-Isotopie-Messungen an unbestrahlten Chabasiten, Harmotomen und Prehniten zeigen, daß die meisten Präparate der Zeolithe ungewöhnliche Argon-Zusammensetzungen aufweisen. Bei den Zeolithen lagen bis auf zwei Präparate (CHA5 und HAR5) alle $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse niedriger als das des atmosphärischen Argons. Einzelne Schritte von Stufenentgasungen haben Verhältnisse von ca. 250, was einer Abweichung von 15% vom Luft-Wert entspricht. Es kann hier noch nicht entschieden werden, ob und in welcher Zusammensetzung das Argon gewöhnlich oder radiogen ist oder ob Fraktionierungen eine Rolle spielen. Auch die $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisse weichen vom Atmosphärenwert ab. Die maximale Abweichung betrug hier ebenfalls ca. 15%, wobei die Unsicherheit der ^{38}Ar -Meßwerte allerdings größer ist als bei den $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen. Bei einer massenabhängigen Fraktionierung müßte die Abweichung des $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses doppelt so groß sein wie die des $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisses.

Bei den Prehniten zeigen nahezu alle Schritte der gemessenen Präparate ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis, welches über dem der Atmosphäre liegt. Welchen Ursprung das Argon hat, ist aus den Stufenentgasungen an den unbestrahlten Proben allein nicht festzustellen. In den $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Diagrammen ergeben sich Abweichungen von der erwarteten Punktverteilung, die aber innerhalb der Meßfehler meist nicht signifikant sind.

Tabelle 5.3 enthält die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - und $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisse aller gemessenen unbestrahlten Präparate (Zeolithe und Prehnite). Insbesondere die Verhältnisse von ^{36}Ar und ^{38}Ar zeigen innerhalb einzelner Proben-Suiten zum Teil große Abweichungen, die innerhalb der Fehler aber meist nicht signifikant sind.

Tabelle 5.3: Überblick über die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - und $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisse der unbestrahlten Zeolithe und Prehnite

Präparat	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	Präparat	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$
CHA5/1	291.8 ± 3.8	4.0 ± 0.3	HAR4/1	287.8 ± 2.4	5.9 ± 0.9
CHA5/S1	295.5 ± 0.4	6.0 ± 0.1	HAR5/S1	329 ± 11	9.2 ± 2.5
CHA5/S2	316 ± 4	4.1 ± 0.3	HAR8/1	294.5 ± 8	4.9 ± 0.3
CHA6/1	285.3 ± 1.4	5.0 ± 0.6	HAR8/2	277.2 ± 1.3	5.6 ± 0.2
CHA6/2	291.8 ± 0.8	5.3 ± 0.1	HAR8/S1	275 ± 7	4.0 ± 0.6
CHA6/S1	295 ± 2	4.8 ± 0.3	HAR10/1	278.1 ± 2.4	4.8 ± 0.5
CAH6/S2	283 ± 7	3.9 ± 0.9	HAR10/2	283.6 ± 0.8	5.4 ± 0.1
			HAR10/S1	284.3 ± 1.4	3.9 ± 0.3
PRE3/S1	324.3 ± 1.3	5.7 ± 0.3	PRE3/S2	333.1 ± 1.3	4.3 ± 0.7
PRE2021/S1	519 ± 8	5.8 ± 0.5			

Die unterschiedlichen Gasmengen und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, die sich insbesondere bei einigen Zeolith-Aliquoten ergeben, sind größer als die nach der Meßpräzision und den resultierenden Fehlern erwarteten Schwankungen. Die gefundenen Diskrepanzen müssen, apparative Effekte ausgeschlossen, mineralspezifisch sein. Gleiches gilt für die $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisse. Dies erfordert eine genauere Betrachtung der mittels unbestrahlter Minerale ermittelter Meßdaten (s. UKap. 5.4).

5.3.2 Stufenentgasungen mit Isothermalzwichenschritten an Zeolithen

Um zusätzliche Informationen über die Entgasung des Argons aus den Zeolithen zu gewinnen, wurden neben den normalen Stufenentgasungen Isothermalzwichenschritten (analog Ab. 5.3.1) angesetzt. Dabei wird die Stufenentgasung mit einer Isothermalentgasung kombiniert. Es werden bei mehreren, jeweils konstant gehaltenen Temperaturen Messungen mit unterschiedlich langen Entgasungszeiten durchgeführt. Durch ein solches Vorgehen können unter Umständen wertvolle Hinweise auf die physikalischen Transportprozesse und die Verteilung und Fraktionierung des

Argons in den Mineralen gewonnen werden.

Derartige Experimente wurden an je zwei Proben der beiden untersuchten Zeolith-Arten Chabasit und Harmotom (CHA5, CHA6, HAR5, HAR10) vorgenommen (Namenszusatz /I). Bei den Chabasiten wurden aufgrund der Ergebnisse der vorher durchgeführten Stufenentgasungen die Temperaturschritte 300 - 600 - 900 - 1200°C und bei den Harmotomen solche von 200 - 500 - 800 - 1200°C gewählt. Die niedrigere Anfangstemperatur bei den Harmotomen stellt die geringere Stabilität der Gitterstruktur in Rechnung (s. UAb. 4.1.1.2.2). Die freigesetzten Argon-Gasmengen wurden in der Regel nach 30, 60 und 120 Minuten Temperung gemessen.

Die Ergebnisse der Kombination Isothermal- und Stufenentgasung sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 zu sehen. Es erfolgte keine Leeraufschlußkorrektur der gemessenen Gasmenge, da sich der Ofenbeitrag im Laufe der Zeit ändern kann und darüberhinaus bis ca. 1000° vernachlässigbar ist. Bei den höheren Temperaturen und bei den 2h-Schritten kann er allerdings auf bis zu 40% ansteigen, was dann zu einer Veränderung der Isotopie führen könnte.

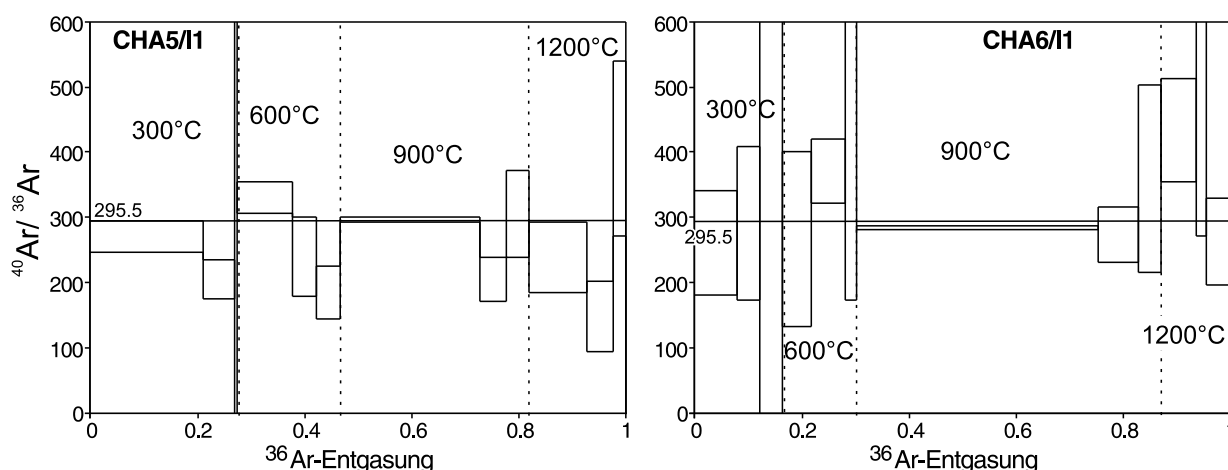


Abbildung 5.10: Stufenentgasungsspektren mit Isothermalentgasungszwischenschritten der Proben CHA5 und CHA6 in $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ -Darstellungen

Aufgrund apparativer Probleme und daraus resultierender niedriger Meßpräzision in dieser Meßserie konnte eine eventuelle Fraktionierung der drei stabilen Isotope des Argons in einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm nicht untersucht werden, da die ^{38}Ar -Gasmenge meist nicht oder nur sehr unpräzise zu messen war (s. Anhang B.2.1.1). Die Untersuchung der Argon-Isotope mußte in diesem Fall auf die beiden anderen stabilen Isotope ^{36}Ar und ^{40}Ar beschränkt bleiben.

In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse der Stufenentgasung mit Isothermalzwichenschritten aufgelistet. Die gemessenen Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen stimmen für die Präparate CHA6/I1 und HAR5/I1 mit den im vorigen Abschnitt präsentierten relativ gut überein. Die ^{40}Ar -Menge des Präparates der zweiten Chabasitprobe (CHA5/I1) liegt zwar in derselben Größenordnung wie die zuvor bestimmten Gasmengen, weicht nichtsdestoweniger jedoch leicht davon ab. Die größte Diskrepanz ist bei dem Präparat HAR10/I1 festzustellen. Hier weicht die ^{40}Ar -Gasmenge um den Faktor 4 - 10 gegenüber den vorherigen Messungen ab. Insgesamt sind die Fehler der Iso-

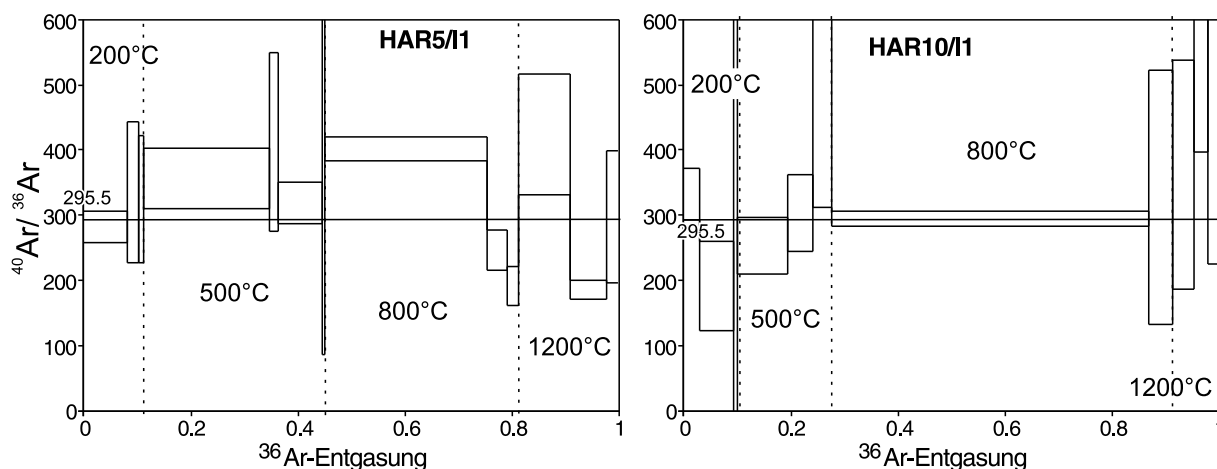


Abbildung 5.11: Stufenentgasungsspektren mit Isothermalentgasungszwischenschritten der Proben HAR5 und HAR10 in $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ -Darstellungen

thermalschritte im Vergleich zu den bisherigen Messungen verhältnismäßig groß.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Argon-Isotopie-Untersuchungen mittels Stufenentgasung mit Isothermalentgasungsschritten an unbestrahlten Zeolithen (CHA = Chabasit, HAR = Harmotom)

Probe	Präp.	Fundort	K ¹ [%]	Einwaage [mg]	Zeit im Vakuum [d]	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verh. Stufenentg. Max/Min/Ges	^{40}Ar [nl/g]
CHA5	/I1	Freisen (Saarland)	1.50	249.50	70	331 ± 24	0.25
						205 ± 40	
						272 ± 30	
CHA6	/I1	Freisen (Saarland)	1.42	96.00	60	371 ± 25	0.46
						283 ± 3	
						327 ± 25	
HAR5	/I1	St.Andreasberg (Harz)	0.45	190.10	20	402 ± 19	0.56
						247 ± 31	
						348 ± 15	
HAR10	/I1	St.Andreasberg (Harz)	0.50	253.60	30	510 ± 90	0.21
						253 ± 44	
						341 ± 25	

¹ K-Gehalt über Flammenphotometrie

Wegen der geringen Präzision dieser Meßserie ist eine Interpretation analog zu den normalen Stufenentgasungsspektren schwierig. Die Spektren der beiden Chabasite weichen von denen zuvor durchgeführten Stufenentgasungen ab, was evtl. auf die unterschiedlichen Entgasungssche-

mata zurückzuführen ist.

Die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der beiden Chabasite sind im Vergleich zu den Werten der Voruntersuchungen vertauscht, CHA5 besitzt ein Verhältnis von 272 ± 30 und CHA6 von 325 ± 27 . Zieht man allerdings die großen Fehler in Betracht, so ergeben sich dennoch Übereinstimmungen mit den bisherigen Beobachtungen.

Betrachtet man die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Minima bzw. Maxima dieser beiden Präparate, so ergeben sich Übereinstimmungen mit den in UAb. 5.3.1.1 vorgestellten Werten: CHA5 besitzt ein Maximum von 331 ± 24 (gegenüber ca. 310 - 320), CHA6 besitzt ein Minimum von 283 ± 3 (gegenüber 240 - 260).

Präparat HAR5/I1 zeigte die beste Übereinstimmung zwischen den normalen Stufenentgasungen und den Stufenentgasungen mit Isothermalzwichenschritten (s. Tab. 5.2 und 5.4). Das Präparat der Probe HAR10 weicht dagegen im Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis deutlich von den zuvor durchgeführten Messungen ab, wobei die Extremwerte der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse zum Teil ebenfalls abweichend sind.

Die Präparate der Proben CHA5 und HAR5 zeigen bei einigen Isothermalschritten abfallende $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, die z.T. unter dem Wert des atmosphärischen Verhältnisses liegen. Die Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse dieser Isothermal-Schritt-Teilerien bleiben dabei aber über dem atmosphärischen Verhältnis oder nähern sich diesem an.

Bei den Präparaten der Proben CHA6 und HAR10 ist dies zum Teil umgekehrt: die Verhältnisse in den Isothermal-Schritten steigen an. Aufgrund der großen Meßunsicherheiten dieser Serie sind die Ergebnisse bis auf einige relativ wenig aussagekräftig. Insgesamt ergibt sich keine einheitliche Abweichung der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse innerhalb der jeweiligen Isothermal-Entgasungsschritt-Serien. Die Spektrenformen werden in UAb. 5.4.2.3 näher betrachtet.

5.3.3 Stufenentgasungen an neutronenaktivierten Präparaten

Bei einer Neutronenaktivierung entstehen aus den Elementen K und Ca zwei weitere Argon-Isotope, ^{39}Ar und ^{37}Ar , die zusätzliche Informationen zur Mineralisotopengeochemie liefern können. Zudem erlauben diese radiogenen Isotope normalerweise eine präzisere Bestimmung der Gasmengen. Dies wird durch einen mitbestrahlten Mineralstandard ermöglicht. Bei den Messungen an den unbestrahlten Präparaten bestand ja die Schwierigkeit, die Gasmengen allein über die Spektrometerempfindlichkeit zu berechnen. Darüber hinaus bietet die Neutronenaktivierung eine präzisere chronometrische Einordnung der Minerale (vgl. Ab. 2.3.3). Erwartet wurden zudem bessere und schlüssigere Informationen über die Argon-Isotopie, die Speicherfähigkeit der Minerale und ihrer Temperaturstabilität.

Untersucht wurden neben je zwei Präparaten der beiden Zeolith-Typen (CHA5, CHA6, HAR8 und HAR10) ein der Zeolith-Gruppe zugehöriger Analcim (ANA4) sowie die beiden Prehnit- (PRE3 und PRE2021) und ein Turmalin-Präparat (SONTUR). Bei einer Neutronenaktivierung kann durch Rückstoß Argon verloren gehen, was aber über ein bestimmtes Verfahren gemessen werden kann (vgl. UAb. 2.3.3.3). Dieses Verfahren wird im folgenden Ampullenexperiment genannt. Um dabei Isotopie und Argon-Gasmengen später möglichst genau bestimmen zu

können, muß der Luftargonbeitrag aus der Ampulle minimiert werden. Hierzu wurden die Ampullen vor der Bestrahlung ca. 48h auf ca. 10^{-5} mbar evakuiert. Danach wird mit den Präparaten genau so verfahren wie bei den normalen Stufenentgasungen.

Die erhaltenen Meßwerte lassen sich in der für Ergebnisse neutronenaktivierter Proben üblichen Form darstellen (z.B. Stufenentgasungsdiagramme gegen integrierte ^{39}Ar -Gasmengen, vgl. UAb. 2.3.4.1). Da die Argon-Isotopien (z.B. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis) zum Teil von der der Atmosphäre abweichen, kann eine Standarddarstellung der Meßdaten in einem $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ ($\sim t$) vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$ -Diagramm normalerweise nicht vorgenommen werden, da hier davon ausgegangen wird, daß das gewöhnliche Argon atmosphärische Zusammensetzung besitzt und die darüber hinausgehende ^{40}Ar -Gasmenge radiogenen Ursprungs ist. Aus diesem Grund werden die Daten in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$ -Diagrammen präsentiert. Im übrigen lassen sich die drei stabilen Isotope analog den in den vorhergehenden Abschnitten verwendeten Diagrammen darstellen.

5.3.3.1 Zeolithe (Chabasit und Harmotom)

Untersucht wurden diejenigen Proben, von denen bereits aus den Stufenentgasungen Informationen über die Argon-Isotopien vorlagen. Die bestrahlten Präparate erhalten als Zusatz die Endung /Bx.

Bei allen Analysen erfolgte die Messung der Argon-Isotopien in zwei Etappen. Der erste Teil der Messungen zielte auf das Argon, das während der Neutronenaktivierung in die Ampulle entwichen war. Der zweite Teil umfaßte die anschließend durchgeführten Stufenentgasungen. Es erwies sich als notwendig, das in die Ampulle freigesetzte Argon in drei Schritten, und zwar nach einer, zweieinhalb und ca. 20 Stunden zu messen, weil alle Präparate nach der ersten Messung des Ampullen-Argons noch weiter Argon verloren.

5.3.3.1.1 Darstellung der Meßdaten aller Argon-Isotope

Aus oben genannten Gründen wurden die Meßdaten in ein $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$ -Diagramm eingetragen. Um die verschiedenen Isotope besser zuordnen zu können, ist zusätzlich das Verhältnis von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ jedes Schrittes eingetragen. Eine Leeraufschlußkorrektur wurde nicht durchgeführt, da, von den 20h-Schritten abgesehen, der Leeraufschlußanteil an der Gesamt-Argon-Menge immer $< 0.5\%$ war. Der 20h-Schritt wurde aufgrund des nicht-linearen Ansteigens der Leeraufschlußmenge sowie der besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Meßdaten nicht korrigiert. Die entsprechenden Diagramme für die vier gemessenen Zeolith-Präparate sind in Abb. 5.12 dargestellt.

In den Ampullen wurde immer ein Bestrahlungsstandard mitbestrahlt (laborinterner Standard-Monitor Bmus/2, s. UAb. 2.3.5.3), über den die Bestrahlungsparameter berechnet werden können. Damit sowie aus den Einwaagen der Präparate lassen sich dann die Isotopen- und Elementgehalte ermitteln.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Für die Präparate der Proben CHA5, CHA6, HAR8 und HAR10 ergaben sich Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen (Ampulle + Stufenentgasung) von 14.8, 5.01, 5.05 und 2.00 nl/g. Dabei ist zu beachten, daß der jeweilige

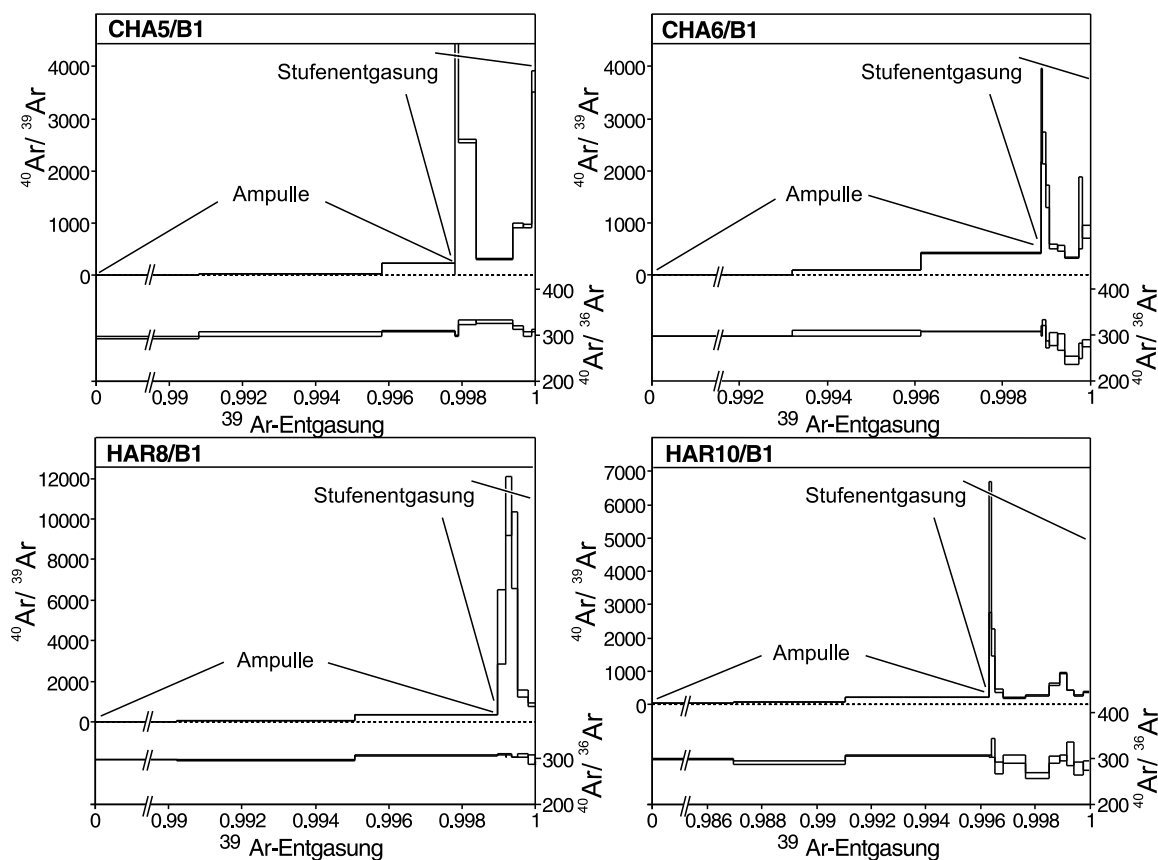


Abbildung 5.12: Stufenentgasungsdiagramme der vier bestrahlten Proben CHA4, CHA5, HAR8 und HAR10 in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ bzw. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{\text{int}}$ -Darstellungen; ^{40}Ar ist nicht Luft-Argon-korrigiert; Ampulle = Anteil der Ampullenentgasung

Anteil von ^{40}Ar , der aus Ampulle und Stufenentgasung freigesetzt wird, unterschiedlich ist. Der Anteil des Stufenentgasungs- ^{40}Ar beträgt für die vier Präparate 83, 9, 47 und 19%.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Argon-Isotopie-Untersuchungen mittels Stufenentgasung bestrahlter Zeolithe (CHA = Chabasit, HAR = Harmotom); in Klammern sind die prozentualen Anteile der Gasmenge aus Ampulle bzw. Stufenentgasung angegeben; K-, Ca- und Cl-Gehalte wurden über die entsprechenden ^{39}Ar -, ^{37}Ar und $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Gasmengen berechnet

Präp	Einwaage [mg]	Zeit in Vak. [d]	^{40}Ar [nl/g]	^{39}Ar [nl/g]	^{37}Ar [nl/g]	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ $\cdot 10^{-3}$ [nl/g]	^{36}Ar $\cdot 10^{-2}$ [nl/g]	K [%]	Ca [%]	Cl [ppm]
CHA5 /B1	674.05	7	14.9 (17/83)	0.590 (99.79/0.21)	1.04 (99.88/0.12)	4.94 (97.6/2.4)	4.96 (17.2/82.8)	1.53	5.21	37
CHA6 /B1	401.30	14	5.01 (91/9)	0.473 (99.89/0.11)	1.14 (89.72/10.28)	3.34 (93.9/6.1)	1.69 (90.3/9.7)	1.23	5.71	25
HAR8 /B1	624.00	10	5.05 (53/47)	0.214 (99.90/0.10)	0.0229 (55.43/44.57)	1.35 (96.7/3.3)	1.68 (53.6/46.4)	0.56	0.12	10
HAR10 /B1	829.50	20	2.00 (81/19)	0.204 (99.63/0.37)	0.0273 (54.18/45.82)	1.34 (96.4/3.6)	0.671 (80.6/19.4)	0.52	0.13	9.7

Die Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen liegen meist über denen, die in den vorausgegangenen Unter-

suchungen festgestellt worden waren (s. Tab. 5.2). Nur bei Präparat CHA5/B1 entspricht die ^{40}Ar -Gasmenge etwa der des Präparates CHA5/S1. Die Gasmenge des Präparates CHA6/B1 liegt ca. 4-10 mal höher als bei allen zuvor durchgeführten Messungen. Bei HAR8/B1 ist die Gasmenge etwa doppelt so hoch. Einzig die Gasmenge des Präparates HAR10/B1 entspricht denen der bisherigen Messungen.

Durch die Bestrahlung wurden 0.590, 0.473, 0.214 und 0.204 nl/g an ^{39}Ar und 1.04, 1.14, $2.29 \cdot 10^{-2}$ und $2.73 \cdot 10^{-2}$ nl/g an ^{37}Ar erzeugt. Die Anteile, die in die Ampulle entgasten bzw. die bei der Stufenentgasung freigesetzt wurden, waren sehr unterschiedlich. In der Ampulle befanden sich jeweils 99.79, 99.89, 99.90 und 99.63% des ^{39}Ar und 99.88, 89.72, 55.43 und 54.18% des ^{37}Ar . Auffallend ist, daß bei den Chabasiten diese beiden Argon-Isotope nahezu vollständig in der Ampulle vorhanden waren, bei den Harmotomen zwar fast alles ^{39}Ar , aber nur die Hälfte des ^{37}Ar .

Mit dem aus Chlor entstandenen Argon-Isotop $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ lassen sich Informationen über den Cl-Gehalt gewinnen (s. UAb. 2.3.3.2). Die $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Gehalte betragen $4.94 \cdot 10^{-3}$, $3.34 \cdot 10^{-3}$, $1.35 \cdot 10^{-3}$ und $1.34 \cdot 10^{-3}$ nl/g. Aus der Ampulle entgasten 97.6, 93.9, 96.7 und 96.4% des $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$. Hier ist der Anteil von Ampullen- zu Stufenentgasungs-Argon von Präparat zu Präparat ähnlich.

An ^{36}Ar (nicht leeraufschlußkorrigiert) wurden $4.96 \cdot 10^{-2}$, $1.69 \cdot 10^{-2}$, $1.68 \cdot 10^{-2}$ und $6.71 \cdot 10^{-3}$ nl/g gemessen. Der in der Ampulle gemessene Anteil an der Gesamt- ^{36}Ar -Gasmenge beträgt unterschiedlich 17.2, 90.4, 53.6 und 80.6%.

Aus den ^{37}Ar -, $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ - und den ^{39}Ar -Gasmengen können die Ca-, Cl und K-Gehalte der Präparate abgeleitet werden. Es ergaben sich für Ca = 5.21, 5.71, 0.12 und 0.13%, Cl = 37, 25, 10 und 9.7 ppm sowie K = 1.53, 1.23, 0.56 und 0.52%. Die über die Argon-Gasmengen bestimmten Elementgehalte sind meist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die über andere Meßverfahren gewonnen wurden (vgl. UKap. 5.1, Tab. 5.1). Die Abweichungen betragen maximal 15 (CHA6) und minimal 2% (CHA5). Diese Abweichungen liegen noch innerhalb der maximalen Fehler, die sich bei der Berechnung der K-Gehalte über die ^{39}Ar -Gasmenge bzw. mittels Flammenphotometrie ergeben (vgl. UAb. 2.3.5.3).

5.3.3.1.2 Darstellung der Meßdaten der drei stabilen Isotope

Um die Daten der drei stabilen Isotope besser mit den in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 vorgestellten Ergebnissen vergleichen zu können, werden sie in analoger Weise dargestellt. Abb. 5.13 zeigt die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ - und die $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramme. Es werden nur die Schritte der Stufenentgasungen berücksichtigt, da das in der Ampulle gemessene Gas immer nahezu atmosphärische Isotopie besaß (s. Tab. 5.6).

Das Spektrum des Präparates CHA5/B1 entspricht dem des Präparates CHA5/S1 (s. Abb. 5.4). CHA6/B1 zeigt dieselbe Struktur wie CHA6/S1 und CHA6/S2 (s. Abb. 5.5). Das Spektrum von HAR10/B1 besitzt denselben ungewöhnlichen Verlauf wie das des Präparates HAR10/S1 (vgl. Abb. 5.8). HAR8/B1 besitzt dagegen fast ausschließlich $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, die oberhalb des atmosphärischen Wertes liegen, wohingegen das Präparat HAR8/S1 meist niedrigere Verhältnisse aufweist (vgl. Abb. 5.7).

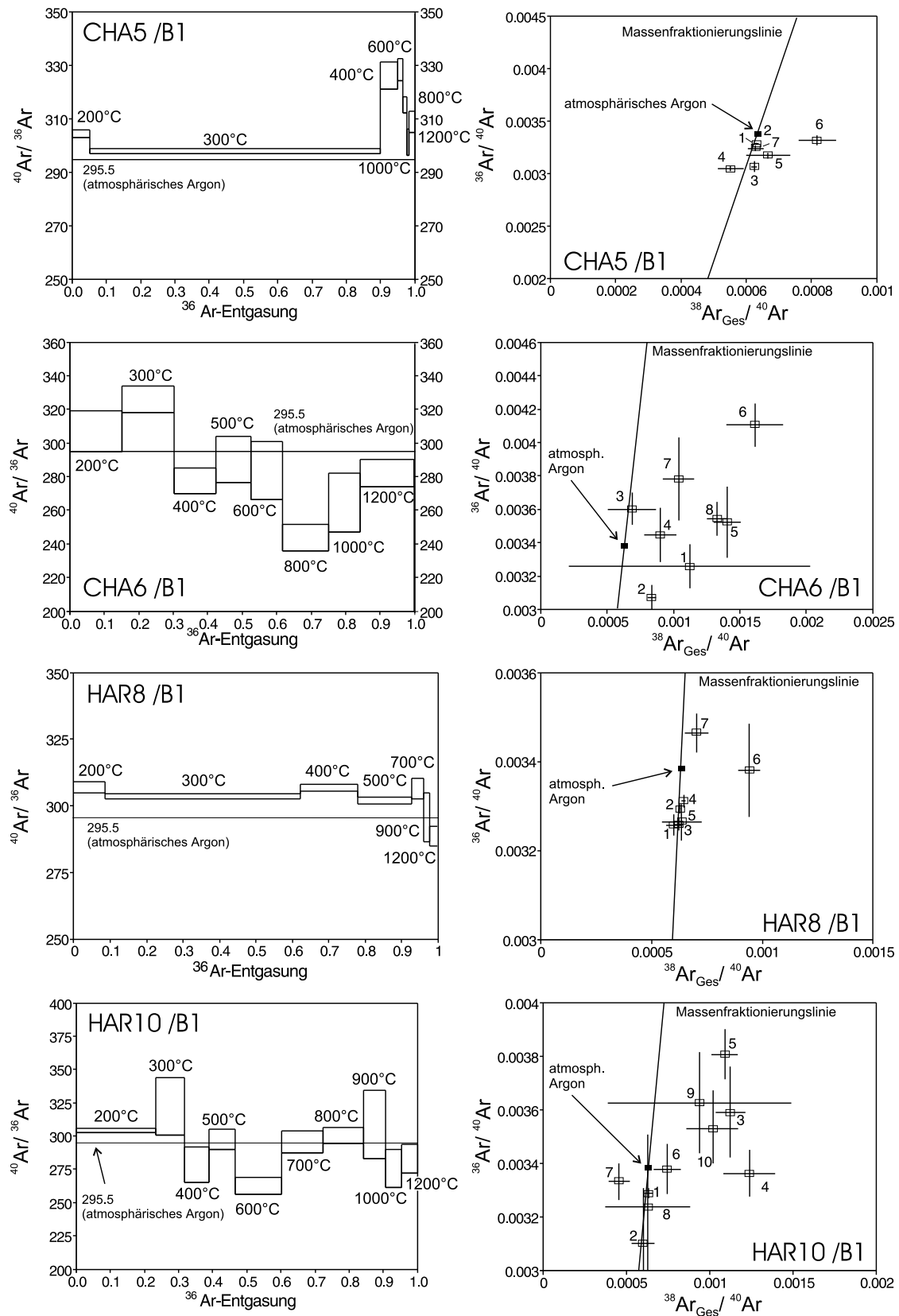


Abbildung 5.13: Darstellung der Ergebnisse der Stufenentgasung bestrahlter Zeolithe in $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ - und $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{\text{Ges}}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellungen; $^{38}\text{Ar}_{\text{Ges}} = ^{38}\text{Ar}_{\text{Gew}} + ^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}} + ^{38}\text{Ar}_{\text{K}}$; näheres siehe Text

Die Isotopenverhältnisse der Stufenentgasungen sind in Tab. 5.6 aufgelistet. Die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse entsprechen für die Proben CHA5 (ohne ersten Stufenentgasungsschritt), CHA6 und HAR10 in etwa denen der unbestrahlten Präparate. Das Präparat HAR8/B1 weicht stark ab (ca. 275 zu 303). Gleiches gilt für die Maxima und die Minima der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Argon-Isotopie-Untersuchungen mittels Stufenentgasung (stabile Isotope) der bestrahlten Zeolithe (CHA = Chabasit, HAR = Harmotom); *Ampulle* bezeichnet das nach der Neutronenaktivierung in der Bestrahlungsamplitude vorhandene Argon

Präparat	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis					
	Maximum/Minimum/Gesamt					
	Ampulle			Stufenentgasung		
CHA5 /B1	308 ± 1	294 ± 2	296 ± 2	329 ± 3	294 ± 2	300.6 ± 0.5 (329±3) ¹
CHA6 /B1	307 ± 1	296 ± 1	297.4 ± 0.3	325 ± 8	244 ± 8	286 ± 4
HAR8 /B1	306 ± 1	295 ± 2	297.4 ± 0.9	307 ± 2	295 ± 1	303.7 ± 0.6
HAR10 /B1	308 ± 1	290 ± 2	298.4 ± 1.2	322 ± 21	263 ± 7	294 ± 3

¹ ohne ersten Stufenentgasungsschritt

Nach einer Neutronenaktivierung kann die ursprüngliche Menge an ^{38}Ar nicht mehr ermittelt werden, so daß hier die Gesamt- ^{38}Ar -Gasmenge aufgetragen wird. Diese setzt sich zusammen aus dem vorhandenen gewöhnlichen Anteil ($^{38}\text{Ar}_{Gew}$) und die beiden durch Bestrahlung entstandenen Anteile aus Chlor ($^{38}\text{Ar}_{Cl}$) und untergeordnet aus ^{39}K ($^{38}\text{Ar}_K$, s. UAb. 2.3.3.2). In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{Ges}/^{40}\text{Ar}$ -Darstellungen sollten die Meßpunkte aufgrund der zusätzlichen, aus K und Cl entstehenden ^{38}Ar -Gasmengen nach rechts von der eingezeichneten Geraden abweichen. Dies ist bei den meisten Präparaten zu beobachten, wobei die Meßfehler aufgrund der Isotopeninterferenz-Korrekturen bzw. -Berechnungen sehr groß sind, so daß diese Abweichungen nicht eindeutig zu bestimmen sind.

5.3.3.1.3 Zusammenfassung

An den bestrahlten Chabasiten konnte gezeigt werden, daß bei den für eine Neutronenaktivierung typischen Temperaturen (ca. 100 - 200°C) und ca. 10 Tagen Bestrahlungsdauer nahezu alles ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar aus den Präparaten verloren geht. Daß keine weiteren K-Träger (z.B. Verunreinigungen) zu den gemessenen Gasmengen beitragen, kann aus der Tatsache geschlossen werden, daß der aus den Gasmengen berechnete K-Gehalt dem der flammenphotometrischen Bestimmung entsprach (s. Tab. 5.2). Bei den Harmotomen ging nahezu alles ^{39}Ar und $^{38}\text{Ar}_{Cl}$, aber nur die Hälfte des ^{37}Ar verloren. Auch hier stimmten die über die ^{39}Ar -Gasmenge und Flammenphotometrie gewonnen K-Werte überein.

Die Auswertung der drei stabilen Isotope zeigt in drei Fällen (CHA5, CHA6 und HAR10) eine gute Übereinstimmung mit Analysen unbestrahlter Aliquoten (Abschnitte 5.3.1 und 5.3.2), einzige Ausnahme bildet das Präparat HAR8/B1.

Die vier Präparate besaßen aber sehr unterschiedliche Anteile von ^{36}Ar und ^{40}Ar , jeweils aus der Ampulle und aus der Stufenentgasung (s. Tab. 5.5). Dies könnte darauf hindeuten, daß die Evakuierung der Meßampullen nicht einheitlich bzw. vollständig erfolgte, so daß jeweils unterschiedliche Restmengen der Isotope ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar verblieben.

Die vorhandenen Übereinstimmungen und Unterschiede der Messungen der bestrahlten und unbestrahlten Präparate werden in UKap. 5.4 einer näheren Betrachtung unterzogen.

5.3.3.2 Analcim, Prehnit und Turmalin

5.3.3.2.1 Analcim

Bei Analcim handelt es sich um ein den Zeolithen eng verwandtes Mineral. Auch am Präparat ANA4/B1 wurde ein Ampullen-Experiment mit anschließender Stufenentgasung durchgeführt. Bei der Neutronenaktivierung verlor der Analcim 79.9% seines ^{39}Ar , 39.6% $^{38}\text{Ar}_{Cl}$, aber kein ^{37}Ar in die Ampulle. In Abb. 5.14 sind die Meßergebnisse in drei Isotopendiagrammen dargestellt.

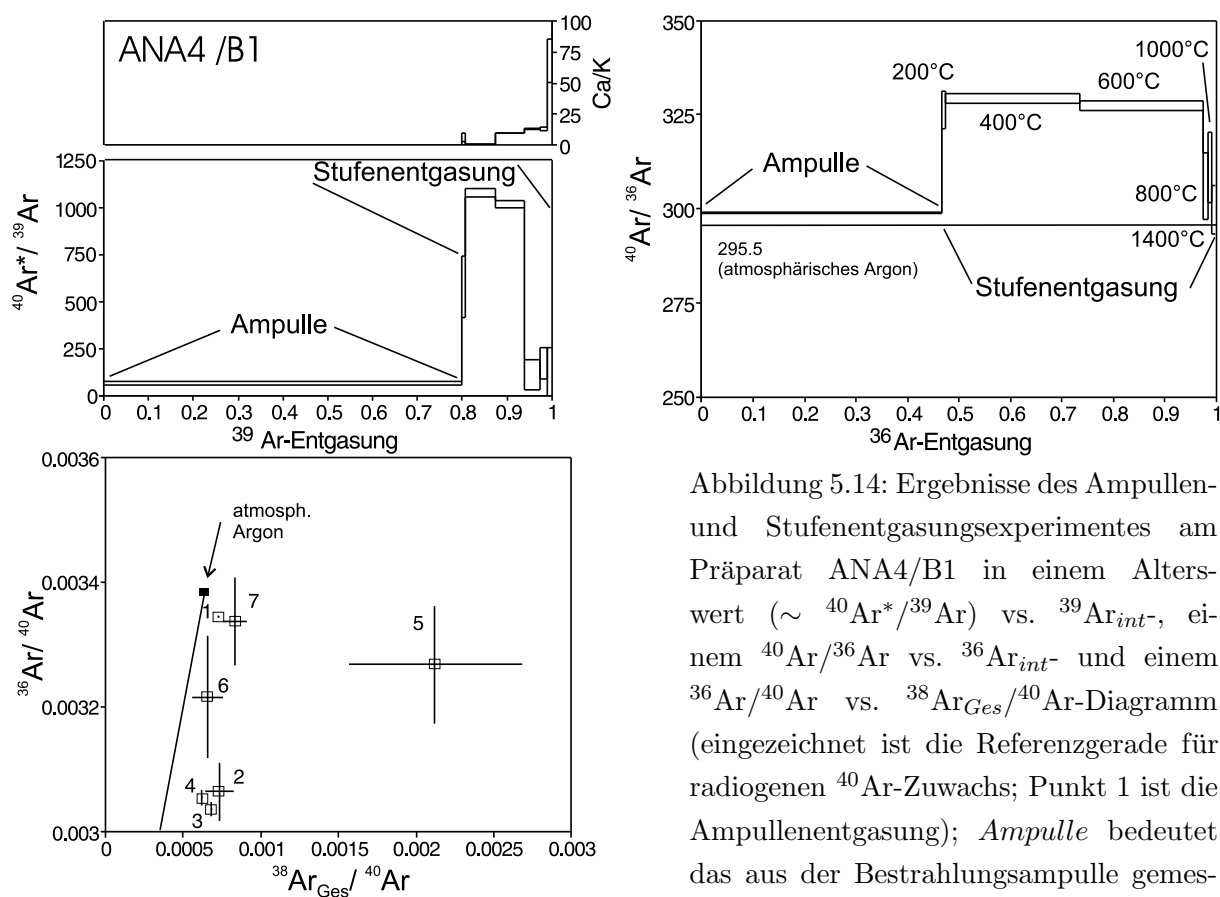


Abbildung 5.14: Ergebnisse des Ampullen- und Stufenentgasungsexperimentes am Präparat ANA4/B1 in einem Alterswert ($\sim {}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$) vs. ${}^{39}\text{Ar}_{int-}$, einem ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ vs. ${}^{36}\text{Ar}_{int-}$ und einem ${}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar}$ vs. ${}^{38}\text{Ar}_{Ges}/{}^{40}\text{Ar}$ -Diagramm (eingezeichnet ist die Referenzgerade für radiogenen ${}^{40}\text{Ar}$ -Zuwachs; Punkt 1 ist die Ampullenentgasung); *Ampulle* bedeutet das aus der Bestrahlungsampulle gemessene Gas

Alle ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse liegen oberhalb des Atmosphärenwertes und das Gesamt-Verhältnis beträgt 314.1 ± 0.5 , mit einem Maximum der Einzelverhältnisse bei ca. 330. Das Gesamt- ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis, nach einer Luftkorrektur (mit ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 295.5$), liegt bei 146 ± 6 . Dies entspräche einer Alterszahl von 1.5 Ga. Im ${}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar}$ vs. ${}^{38}\text{Ar}_{Ges}/{}^{40}\text{Ar}$ -Diagramm liegen

alle Punkte rechts der Referenzgeraden für radiogenen Argon-Zuwachs.

Die Gesamt- ^{40}Ar -, ^{36}Ar -, ^{37}Ar -, $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ - und ^{39}Ar -Gasmengen des Präparates waren 6.93, 0.022, $3.10 \cdot 10^{-3}$, $7.26 \cdot 10^{-4}$ und $2.87 \cdot 10^{-3}$ nl/g. Aus diesen Gasmengen berechnet ergeben sich K-, Ca- und Cl-Gehalte von 0.0030, 0.0062% und 22 ppm. Eine Zusammenfassung aller Meßdaten zeigt Tab. 5.7.

5.3.3.2.2 Prehinit

Auch an den beiden Prehinit-Präparaten PRE3/B1 und PRE2021/B1 wurden analog zu den Zeolithanalysen Ampullen-Experimente durchgeführt. In der Ampulle waren 63 bzw. 84% des ^{39}Ar und 30 bzw. 13% des $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ vorhanden, wohingegen jeweils nur ca. 0.1% des ^{37}Ar aus dem Mineral entwichen.

Die Entgasungsspektren der beiden Minerale zeigen in einer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ -Darstellung jeweils ansteigende und zum Ende hin abfallende Verläufe, mit jeweiligen Maxima des $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses bei 385 ± 30 bzw. 460 ± 5 (s. Abb. 5.15). Die Mittelwerte der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse liegen bei 341 ± 5 und 314 ± 4 (s. Tab. 5.7). Qualitativ stimmen die Verläufe der beiden neutronenaktivierten Spektren mit denen der unbestrahlten Präparate überein (s. UAb. 5.3.1.2). Evtl. Abweichungen können in den unterschiedlichen Entgasungsschemata begründet liegen.

In den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{\text{Ges}}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen weichen die Meßpunkte beider Präparate von der eingezeichneten Referenzlinie des radiogenen Argon-Zuwachses ab, weiter als bei den anderen bislang vorgestellten Mineralen. Sie liegen auch innerhalb ihrer Fehlergrenzen nicht auf dieser Geraden.

Die Gesamt- ^{40}Ar -, ^{36}Ar -, ^{37}Ar -, $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ - und ^{39}Ar -Gehalte (Ampulle + Stufenentgasung) betragen bei PRE3/B1 4.11, 0.012, 2.90, $4.14 \cdot 10^{-3}$ und $7.57 \cdot 10^{-4}$ nl/g. Aus der Ampulle stammten davon jeweils 32, 34, 0.1, 30 sowie 63%. Für das Präparat PRE2021/B1 lagen diese Werte bei 5.50, $1.76 \cdot 10^{-2}$, 4.93, $3.73 \cdot 10^{-3}$ und $2.14 \cdot 10^{-3}$ nl/g, mit Ampullenbeiträgen von 64, 67, 0.1, 13 und 84% des jeweiligen Isotops.

Aus den entsprechenden Gasmengen lassen sich die K-, Ca- und Cl-Gehalte der Präparate zu 0.0025%, 18.50% und 39 ppm (PRE3) bzw. 0.0031%, 14.75% und 15 ppm (PRE2021) berechnen (näheres s. Tab. 5.7). In Abb. 5.15 sind die Meßdaten in $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{\text{int}}$ - und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int}}$ -Diagrammen dargestellt. Die Gesamt- $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse, mit einer entsprechenden Luftkorrektur, liegen bei 1273 ± 700 (PRE3/B1) bzw. 166 ± 36 . Dies entspräche Alterszahlen von 3.5 ± 0.9 bzw. 1.8 ± 0.4 Ga.

Vergleicht man die über die Neutronenaktivierung ermittelten Daten mit den in den vorhergehenden Abschnitten bestimmten Werten, so erhält man bei allen relevanten Daten relativ gute Übereinstimmungen. Ein Problem beim Vergleich der Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen ist, daß die ^{40}Ar -Anteile, die nach der Evakuierung u.U. noch in der Ampulle verblieben sind, nicht genau ermittelt werden können.

Betrachtet man nur die bei der Stufenentgasung entwichene ^{40}Ar -Gasmenge von 2.8 nl/g (mit Ampulle 4.1 nl/g) für die Probe PRE3, stimmt diese mit den zuvor ermittelten Werten

(2.5 bzw. 3.4 nl/g) relativ gut überein. Für die Probe PRE2021 ergeben sich dabei allerdings Unterschiede: 2.0 (5.5 nl/g mit Ampulle) vs. 1.0 nl/g.

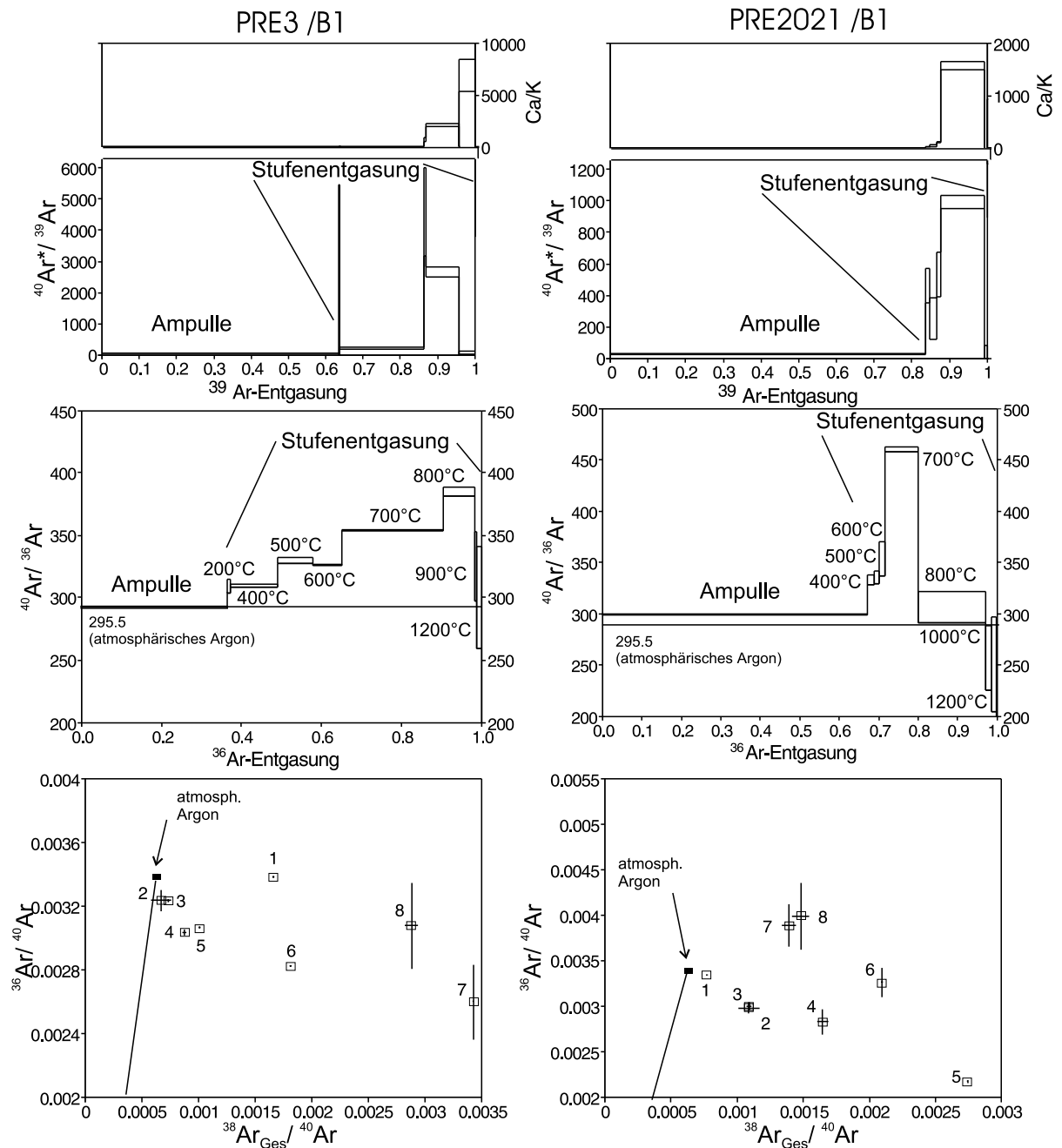


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Stufenentgasungen der beiden Prehnitpräparate PRE3 (links) und PRE2021 (rechts) in $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{\text{int-}}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{\text{int-}}$ bzw. $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{\text{Ges}}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen (eingezeichnet ist die Referenzgerade für radiogenen ^{40}Ar -Zuwachs; Punkt 1 ist die Ampullenentgasung); *Ampulle* steht für das aus der Bestrahlungsampulle gemessenen Gas

Die über die ^{39}Ar -Gasmenge ermittelten K-Gehalte liegen in derselben Größenordnung wie

die flammenphotometrisch bestimmten. Allerdings besitzen beide K-Gehaltsbestimmungen relativ große Unsicherheiten. Grund dafür ist zum einen die Tatsache, daß bei den großen Ca-Gehalten beider Proben die Interferenzkorrektur eine große Rolle spielt und den Fehler der Gasmengen damit entsprechend vergrößert, zum anderen bei so niedrigen K-Gehalten die Nachweisempfindlichkeit des Flammenphotometers erreicht wird. Die Unterschiede sind damit als nicht signifikant anzusehen.

5.3.3.2.3 Turmalin

Auch das Turmalin-Präparat SONTUR wurde analog der Vorgehensweise bei den Zeolithen behandelt (s. Abb. 5.16). In diesem Fall zeigte sich, daß rund 8.5% der Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge und 9.8% des $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ in die Ampulle entwichen waren. ^{37}Ar war hier wie bei dem Analcim nicht nachweisbar.

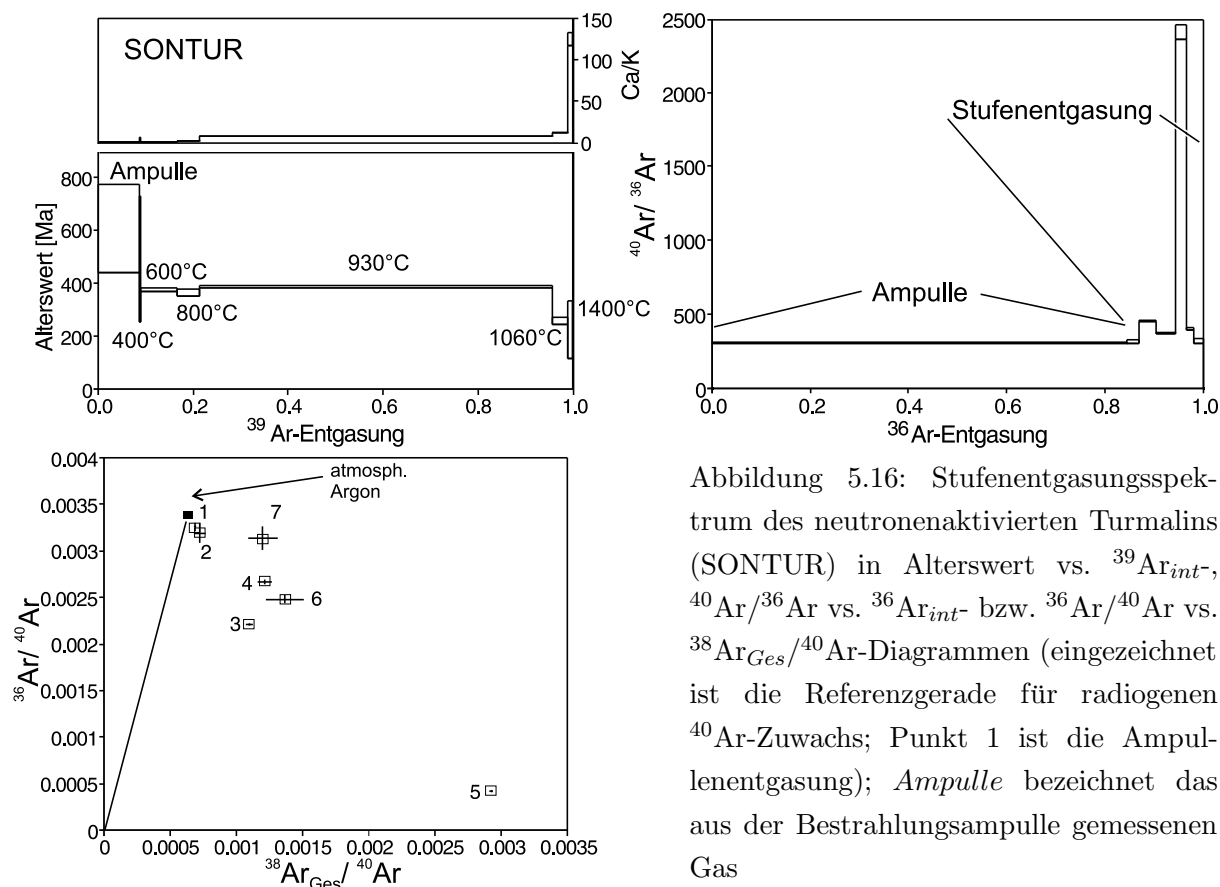


Abbildung 5.16: Stufenentgasungsspektrum des neutronenaktivierten Turmalins (SONTUR) in Alterswert vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$ -, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ - bzw. $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{Ges}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen (ingezeichnet ist die Referenzgerade für radiogenen ^{40}Ar -Zuwachs; Punkt 1 ist die Ampul-entgasung); Ampulle bezeichnet das aus der Bestrahlungsampulle gemessenen Gas

Im Gegensatz zu den Zeolithen, aber ähnlich wie bei dem Analcim und den Prehniten besitzt jeder Schritt ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis, welches größer ist als der der Atmosphäre. Das Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis beträgt 368 ± 5 , bei einem Maximum von 2415 ± 25 . Der Gesamt- ^{40}Ar -Gehalt ist 2.9 nl/g (Ampulle + Stufenentgasung), wobei 29% auf die Stufenentgasung entfallen. Im $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}_{Ges}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm liegt kein einziger Meßpunkt auf der Referenzgeraden des radiogenen Argon-Zuwachses. Das Gesamt- $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis liegt bei 25.0 ± 1.2 , was einem Alterswert von 398 ± 17 Ma entspräche.

An ^{36}Ar , ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar wurden insgesamt $7.85 \cdot 10^{-3}$, 0.090, $1.4 \cdot 10^{-3}$ und 0.0227 nl/g freigesetzt. Das entspricht K-, Ca- und Cl-Gehalten von 0.033%, 0.25% und 6.6 ppm. Der hier ermittelte K-Gehalt ist niedriger als der flammenphotometrisch bestimmte. Dies könnte, ähnlich wie bei den Prehniten, an der Genauigkeit der flammenphotometrischen Messung liegen. Die jeweiligen Ampullen bzw. Stufenentgasungs-Anteile sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

5.3.3.2.4 Zusammenfassung

Bei den zusätzlich zu den Zeolithen untersuchten Mineralen ergeben sich immer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, die über dem Atmosphärenwert liegen.

Unter den Bedingungen der Bestrahlung gehen von Mineral zu Mineral unterschiedliche Mengen an Argon bzw. Argon-Isotopen verloren. Die Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Präparaten waren was die Argon-Gasmengen und deren Verhältnisse anging weitaus geringer als bei den Zeolithen. Im Fall der Prehnite ergab sich meist eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Präparaten.

Tab. 5.7 zeigt die Meßergebnisse der bestrahlten Analcim-, Prehnit- und Turmalin-Präparate. Eine eingehendere Interpretation der Daten erfolgt in UKap. 5.4.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Argon-Isotopie-Untersuchungen an bestrahlten und stufenweise entgasten Präparaten (ANA = Analcim, PRE = Prehnit, SONTUR = Turmalin); Elementgehalte sind aus den jeweils entsprechenden Argon-Gasmengen berechnet; in Klammern sind die prozentualen Anteile von Ampullen- bzw. Stufenentgasung angegeben

Präparat	Einwaage [mg]	^{40}Ar [nl/g]	^{39}Ar $\cdot 10^{-3}$ [nl/g]	^{37}Ar [nl/g]	$^{38}\text{Ar}_{Cl}$ $\cdot 10^{-3}$ [nl/g]	^{36}Ar $\cdot 10^{-2}$ [nl/g]	K [%]	K ¹ [%]	Ca [%]	Cl [%]
ANA4 /B1	479.70	6.93 (44/56)	2.87 (79.9/20.1)	$3.10 \cdot 10^{-3}$ (0/100)	72.6 (39.6/60.4)	2.2 (46.7/53.3)	0.030	0.045	0.0062	22
PRE3 /B1	1085.20	4.11 (32/68)	0.757 (63/37)	2.90 (0.1/99.9)	4.14 (30/70)	1.2 (34/66)	0.0025	0.0075	18.5	39
PRE2021 /B1	612.30	5.50 (64/36)	2.14 (84/16)	4.93 (0.1/99.9)	3.73 (13/87)	1.76 (67/33)	0.0031	0.0030	14.8	15
SONTUR	728.45	2.90 (71/29)	0.0227 (8.5/91.5)	0.090 (0/100)	1.43 (9.8/90.2)	0.785 (84.6/15.4)	0.033	0.062	0.25	6.6

¹ mittels Flammenphotometrie bestimmt

5.3.4 Diskussion der Gesamt- und Stufenentgasungsexperimente

In ihrer überwiegenden Mehrheit erbrachten die 23 Messungen (Gesamt- und Stufenentgasungen) an den untersuchten Mineralen ^{40}Ar -Gehalte zwischen 0.2 und 7 nl/g. Lediglich die beiden Aliquotmessungen /S1 und /B1 des Chabasits CHA5 wiesen höhere Werte von 10 bzw. 15 nl/g auf. Abb. 5.17 gibt einen Überblick über die ermittelten ^{40}Ar -Gehalte.

Bei den ^{40}Ar -Gehalten nahezu aller mehrfach gemessenen Präparate sind relativ große Schwankungen feststellbar, die nicht alleine auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden können. Insbesondere einige Zeolithpräparate fallen deutlich aus dem Rahmen. Die Zuordnung des Argons zu den möglichen Reservoiren ist nicht eindeutig möglich, da die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse um das atmosphärische Verhältnis von 295.5 schwanken.

Bei den zusätzlich untersuchten Mineralen (Analcim, Prehmit, Turmalin) ist dies eher möglich, da hier keine $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse auftreten, die niedriger als das der Atmosphäre sind. Ob es sich bei diesem radiogenen ^{40}Ar um in-situ erzeugtes Argon oder um Überschuß-Argon handelt, wird in UKap. 5.4 näher erörtert. Auffallend ist, daß bei nahezu allen Präparate die ^{40}Ar -Gasmenge der bestrahlten Aliquote am größten ist (Ausnahme ist die Probe HAR10).

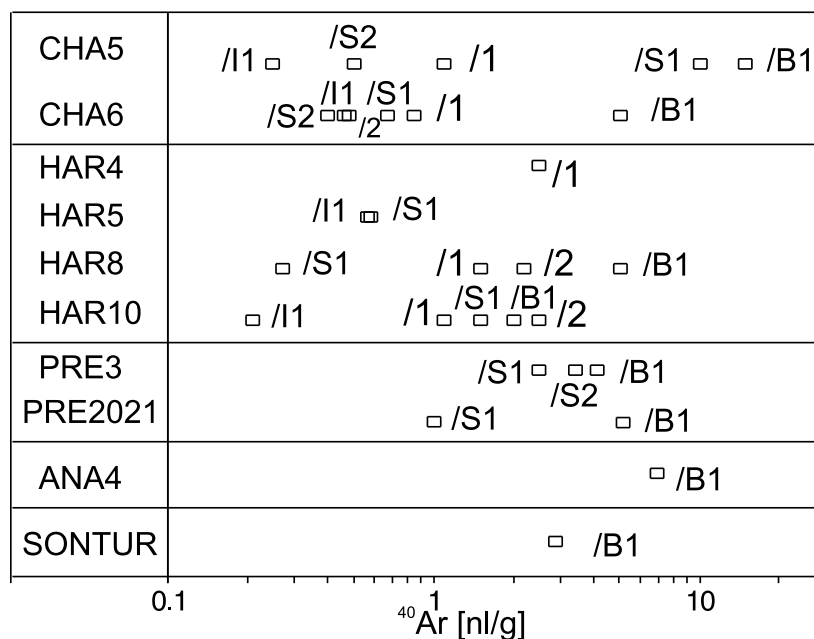


Abbildung 5.17: Übersicht über die ^{40}Ar -Gehalte der untersuchten Mineralen (Chabasit, Harmotom, Analcim, Prehmit, Turmalin)

Die große Schwankungsbreite der ^{40}Ar -Gasmengen kann mehrere Ursachen haben. Einmal kann die Argon-Konzentration in den verschiedenen Aliquoten derselben Minerale unterschiedlich groß sein. Andererseits könnten meßtechnische Abläufe bzw. Mineraleigenschaften (z.B. Reste von Luft-Argon in der Ampulle, Neutronenaktivierung) die Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen stark beeinflusst haben, da sich in den meisten der hier untersuchten Minerale nur sehr wenig Argon befindet. Zudem können unterschiedliche Vorentgasungen in der Meßapparatur selbst zu einer Veränderung der ^{40}Ar -Gesamt-Gasmenge führen (vgl. Ab. 5.4.1).

Die 15 Stufenentgasungen geben Auskunft über die Verteilung der Argon-Isotope in den Mineralen und die Temperaturen, bei welchen diese freigesetzt werden. Die Entgasung unbestrahlter Präparate hat den Vorteil, daß die Spektren nicht durch Nuklid-Umverteilungseffekte (s. UAb. 2.3.3.3) oder Entgasung bei der Bestrahlung beeinflusst werden. Dagegen geben neutronenaktivierte Präparate theoretisch Aufschluß über Verteilung und Konzentration der Targetnuklide der bei der Bestrahlung entstehenden Argon-Isotope.

Die Spektren zeigen zum Teil nur kleine, nicht signifikante, zum Teil aber auch große, signifikante Unterschiede. Die Stufenentgasungen der Probe CHA5 stimmen jeweils nur in den letzten Schritten überein (s. Abb. 5.4, 5.10, 5.13). Die Spektren des Präparates CHA6 sind im wesentlichen konkordant (s. Abb. 5.5, 5.10 und 5.13), allerdings zeigt bei CHA6/S1 der 600°C-Schritt ein erhöhtes $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis.

Bei den Harmotomen ist die Übereinstimmung der Spektren-Verläufe nicht mehr so gut. Bei

der Probe HAR10 ergeben sich in allen Fällen völlig unregelmäßige Spektren (vgl. Abb. 5.8, 5.11 und 5.13). Auch bei der Probe HAR8 treten signifikante Diskrepanzen in Erscheinung, sowohl im Verlauf, als auch in den Isotopenverhältnissen (s. Abb. 5.7 und 5.13). Bei der Probe HAR5 ist ein Vergleich aufgrund der geringen Präzision der Messung von HAR5/I1 nur schwer möglich, die Argon-Isotopien stimmen aber überein (s. Abb. 5.6 und 5.10).

Bei den Prehniten ergeben alle Spektren der Probe PRE3 übereinstimmende Formen (s. Abb. 5.9 und 5.15). Die ^{40}Ar -Gasmengen liegen jeweils in derselben Größenordnung, weichen zwar leicht voneinander ab, zeigen aber nahezu identische $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse.

Bei der Probe PRE2021 ist dies nicht der Fall, hier sind die ^{40}Ar -Gasmengen sehr unterschiedlich und die Form der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ -Spektren (s. Abb. 5.9 und 5.15) weichen stark voneinander ab. Diese Diskrepanz zeigt sich auch in den Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen, welche stark voneinander abweichen. Dies könnte auf den niedrigen K- bzw. den hohen Ca-Gehalt zurückzuführen sein: bei der Neutronenaktivierung wird aus Ca zusätzliches ^{39}Ar erzeugt (s. UAb. 2.3.3.2). Dieses wird normalerweise zwar korrigiert, bei den extrem weit auseinanderliegenden Gehalten von K ($< 0.01\%$) und Ca ($> 10\%$) kann es aber zu einer Über- oder Unterkorrektur der Argon-Gasmengen kommen. Die beobachteten Diskrepanzen werden in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet.

Bei den Analcim- und Turmalin-Präparaten sind keine Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen möglich, da es sich hierbei jeweils um Einzelanalysen handelt. Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten auf ihre Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Der Turmalin zeigt als einziges der hier untersuchten Minerale einen plateauförmigen Verlauf des Altersspektrums. Die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse jedes Schrittes der beiden Proben (Analcim und Turmalin) liegen über dem der Atmosphäre.

Bei den Zeolithen wird das Argon schon bei relativ niedrigen Temperaturen abgegeben, bei den anderen Mineralen (Prehnit, Turmalin) setzt die Entgasung etwas später ein. Mit Ausnahme des Turmalins ist die Verteilung der Argon-Isotope über die Minerale in fast allen gemessenen Proben und Präparaten offenbar inhomogen. Die Ursachen für diese Isotopen-Inhomogenitäten sind vielfältig. Zum Beispiel können durch frühere, geologisch bedingte Aufheizungen mineralogische Inhomogenitäten erzeugt werden. Es kann Transport, Zu- bzw. Abfuhr von Argon in fluiden Phasen stattgefunden haben. Auch kinetische Effekte bei der Entgasung sind denkbar. Dies alles führt möglicherweise dazu, daß Argon verlorengelassen, dazukommt oder die Isotopie durch Fraktionierung verändert wird. Im Falle der Neutronenaktivierungsexperimente spielt zusätzlich der rückstoßbedingte Umverteilungseffekt von Argon eine Rolle.

Diese Befunde erlauben eine Zweiteilung der untersuchten Minerale: a) in solche mit *normalen* $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnissen, die weit über dem atmosphärischen liegen (Analcim, Prehnit, Turmalin) und b) solche mit anomalen Verhältnissen unter dem der Atmosphäre (nahezu alle Zeolithe).

5.4 Interpretation der Argon-Geochemie

5.4.1 Interpretationsaspekte

Entsprechend den Zielen der Arbeit müssen im Folgenden die in den vorigen Unterkapiteln dargestellten Ergebnisse tiefergehend analysiert und interpretiert werden, um herauszufinden, ob und in welcher Weise die untersuchten Minerale geochemisch deutbare Argon-Isotopien enthalten. Die Argon-Isotopien könnten Informationen bezüglich der Fluide enthalten, die an der Bildung der Minerale beteiligt waren. Zudem liefern sie Informationen über die Argon-Speicherfähigkeit der Minerale, zur Argon-Kinetik, zur Herkunft des Argons in seiner Gesamtheit und zu seinen Reservoirs. Die Auswertung der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Ampullen- und Stufenentgasungsexperimente erfordert eine Betrachtung der möglichen bestrahlungsbedingten Umverteilungseffekte, die bei mineralogischen Inhomogenitäten eine große Rolle spielen können. Anschließend können auch Überlegungen zum Alter der Minerale bzw. Zeitpunkt des Fluidflusses angestellt werden.

5.4.2 Argon-Kinetik und Argon-Retentivität

Die Ergebnisse der Messungen machen es notwendig, Kinetik- und Retentivitätseigenschaften der einzelnen Minerale genauer zu untersuchen. Für die Bestimmung der Argon-Isotopien der einzelnen Reservoirs sowie einer evtl. möglichen zeitlichen Einordnung von Fluidflüssen ist dies unumgänglich.

5.4.2.1 Wirkgrößen auf die Spektrenformen

Die schrittweise Entgasung von Präparaten zum Zweck der präziseren Datierung ist ein Wesensmerkmal der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Chronometrie. Sie liefert Entgasungsspektren der Art $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$. Im Falle von homogenen Mineralen mit homogenen Argon- und K-Verteilungen sind gleichförmige Spektren (sog. *Plateauspektren*) und eindeutige Alterswerte zu erwarten (s. Ab. 2.3.3).

Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß Abweichungen von dieser Spektrenform Informationen über die Struktur der Minerale und die Verteilung insbesondere des Argons enthalten. Auch Erhaltungsgrad, Reinheit und die Geschichte der einzelnen Minerale können darin zum Ausdruck kommen.

Wegen des Rückstoßes der induzierten Argon-Isotope (vgl. UAb. 2.3.3.3) und der Eigenheiten der hier untersuchten Minerale muß ein eventueller Verlust von Argon aus den Mineralen beachtet werden. Dazu dienen die Ampullen-Experimente, die gewisse Aufschlüsse über die Speicherfähigkeit und evtl. das Rückhaltevermögen der Minerale geben.

Manchmal ist die Unterscheidung von gewöhnlichem und radiogenem Argon anhand eines Entgasungsspektrums schwierig. Aus diesem Grund ist die Auftragung der Daten in anderen Stufenentgasungsdiagrammen sehr hilfreich (z.B. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ -Diagramme). $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{36}\text{Ar}_{int}$ -Stufenentgasungsspektren sind für unbestrahlte und für bestrahlte Präparate nützlich.

Sie ermöglichen den Vergleich der an bestrahlten und unbestrahlten Präparaten gemessenen Argon-Isotopien, der unter bestimmten Voraussetzungen notwendig ist.

Nahezu alle $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Spektren, zeigen gestörte Verläufe. Bei den Zeolithen war es nicht für alle Präparate möglich bzw. sinnvoll, eine Argon-Luftkorrektur vorzunehmen, da z.T. die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse unter dem der Atmosphäre lagen. Mit einer konventionellen Argon-Luftkorrektur ($^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar} - 295.5 \cdot ^{36}\text{Ar}$) ergäben sich bei einigen Zeolithen negative $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse und damit negative Alterszahlen. Bei den anderen hier vorgestellten Mineralen sind die $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse stets größer als null und man erhält dementsprechend positive Alterszahlen.

Ob diese potentiellen Alterswerte geologisch sinnvolle Informationen enthalten, konnte zunächst nicht beantwortet werden. Hier bedarf es einer kritischen Betrachtung des Retentivitäts- bzw. Diffusionsverhaltens der jeweiligen Minerale. Ebenso konnte noch keine klare Identifizierung der verschiedenen Argon-Komponenten (radiogen, gewöhnlich etc.) erfolgen, da die Isotopenverhältnisse einer eingehenderen Interpretation bedürfen. Dies gilt insbesondere für die Zeolithe, aber auch für alle anderen Minerale.

5.4.2.2 Qualitative Retentivitätsbetrachtungen

5.4.2.2.1 Zeolithe

Unter der Annahme, daß es sich bei den gemessenen ^{40}Ar -Gasmengen der Zeolithe um Mischungen von radiogenem und atmosphärischem Argon handelt, lassen sich aus den $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen der bestrahlten Zeolith-Präparate Alterswerte berechnen. Hierbei ergeben sich in allen Fällen Null-Alter (CHA5/B1: 3 ± 6 Ma; CHA6/B1: 0.1 ± 0.1 Ma; HAR8/B1: 0.01 ± 0.5 Ma; HAR10/B1: 0.4 ± 1.5 Ma).

Allerdings ist die Zusammensetzung des Argons (aus den unterschiedlichen Reservoiren) nach den bisherigen Beobachtungen nicht immer eindeutig. Es ist z.B. unklar, welcher Anteil des ^{40}Ar auf in-situ-Zerfall von Kalium zurückzuführen ist. Trotz der relativ hohen K-Gehalte zwischen 0.4 und 1.5% (s. Tab. 5.2) ergeben sich günstigstenfalls nur Hinweise auf sehr wenig in-situ-radiogenes ^{40}Ar .

Es könnte sein, daß die Zeolithe radiogenes Argon verloren haben (durch Temperaturerhöhung etc.) oder durch Aufnahme einer isotonenverschobenen Argon-Gasmenge überprägt worden sind. K-Zufuhr oder Argon-Abgabe führen zu einer Alters-Verjüngung, im umgekehrten Fall ergeben sich erhöhte Alterswerte. Als Beleg für derartige Prozesse kann der beobachtete Austausch von Argon innerhalb der Vakuumapparatur angesehen werden: Einige Zeolithe tauschten unter Normalbedingungen Argon mit der Atmosphäre bzw. mit der evakuierten Meßapparatur aus.

Hinweise darauf sind z.B. in den Messungen der Probe CHA5 zu finden. Nach der Verbringung der Präparate in die Meßapparatur vergehen meßtechnisch bedingt einige Tage bis Wochen zu ihrer Messung. Das Präparat CHA5/S1 (s. Abb. 5.4), das nach sieben Tagen gemessen wurde, zeigt einen ausgedehnten, d.h. eine große Argon-Menge repräsentierenden ersten Schritt, dessen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis innerhalb der Fehler dem der Atmosphäre entspricht. Die ^{40}Ar -Gasmenge

ist mit 10 nl/g im Vergleich zu den anderen Messungen dieser Probe erhöht (s. Abb. 5.17). Zieht man diesen Schritt ab, ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem nach 60 Tagen gemessenen Präparat CHA5/S2 – sowohl im Spektrenverlauf als auch im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis und der ^{40}Ar -Menge (mit dann 0.6 nl/g, s. Abb. 5.4). Die Gesamt- ^{40}Ar -Menge des Totalaufschlusses (CHA5/1) lag mit 1.1 nl/g zwischen den Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen der beiden Stufenentgasungen. Die Aufenthaltsdauer dieses Präparates in der Apparatur liegt mit 20 Tagen ebenfalls zwischen denen der Stufenentgasungen. Die niedrige ^{40}Ar -Gasmenge des Präparates CHA5/I1 (0.25 nl/g) kann nur dadurch erklärt werden, daß vor der Messung eine extreme Entgasung aus den Kanalstrukturen stattfand (näheres zu den Zeiten im Vakuum s. Tab. 5.2).

Das ^{40}Ar des Präparates CHA5/B1 ist eine Mischung aus dem möglichen Rest-Ampullen-Argon nach der Evakuierung und dem Argon der Probe. Hier tritt wiederum das Phänomen erster Schritte mit atmosphärischem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis auf (vgl. Abb. 5.10). Dies bekräftigt die Hypothese einer Argon-Aufnahme beim unter atmosphärischen Bedingungen erfolgten Transport des Präparates von der Ampullen-Knack-Apparatur zum Aufschlußteil. Berechnet man hier den aus dem Mineral stammenden Argon-Anteil, so reduziert sich die hohe ^{40}Ar -Gasmenge von ca. 15 nl/g auf ca. 1 nl/g, was in derselben Größenordnung wie die bisher bestimmten ^{40}Ar -Gasmengen liegt. Hier betrug die Zeit zwischen Verbringung der Probe in die Apparatur und Messung sieben Tagen (s. Tab. 5.5).

Abb. 5.18a) zeigt alle gemessenen Aliquoten der Probe CHA5 in einem ^{40}Ar vs. Evakuierungszeitdiagramm. Aufgetragen ist die jeweils gemessene Argon-Gasmenge gegen die Zeit zwischen Verbringung des Präparates in die Apparatur und seiner Messung. Ab einer Evakuierungszeit von ca. 30 Tagen ergeben sich nur noch unwesentliche Änderungen der Gasmengen. Dies könnte zum einen erklären, warum die gasreichen ersten Schritte nur bei einigen Präparaten auftreten und zum zweiten, warum allein durch die Argon-Entgasung nicht nachvollziehbare Unterschiede in den ^{40}Ar -Gehalten einiger Proben und deren Präparaten vorhanden sind.

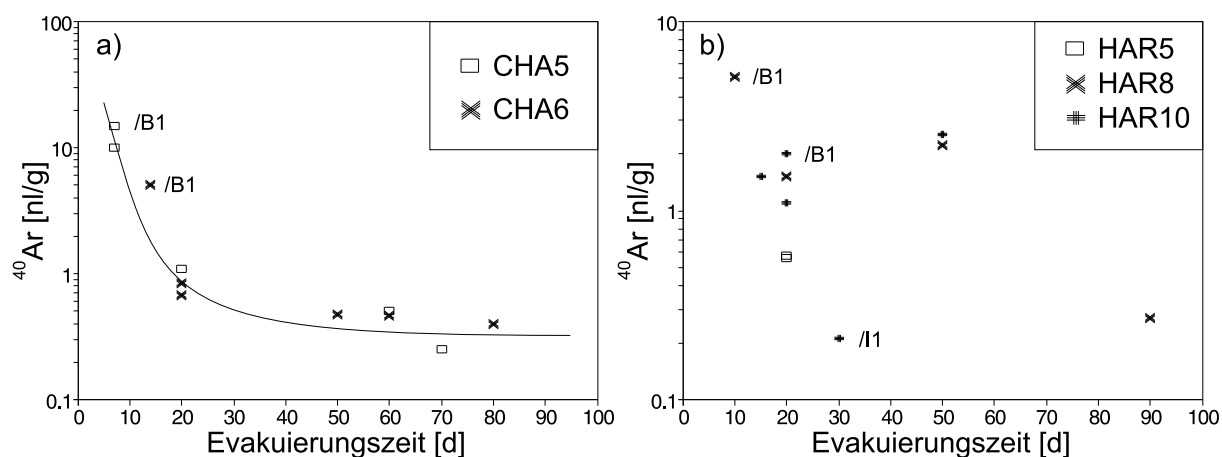


Abbildung 5.18: ^{40}Ar -Gasmengen der Proben CHA5 und CHA6 sowie HAR5, HAR8 und HAR10 in Abhängigkeit von der Zeit zwischen Verbringung in die Meßapparatur und Messung

Daß die zusätzliche Argon-Komponente atmosphärische Zusammensetzung besitzen muß,

zeigen die in Abb. 5.19a) aufgetragenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der Präparate gegen die Evakuierungszeit. Je näher man dem Zeitpunkt der Verbringung des Präparates in die Meßapparatur kommt, desto näher liegt man bei einem atmosphärischen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis.

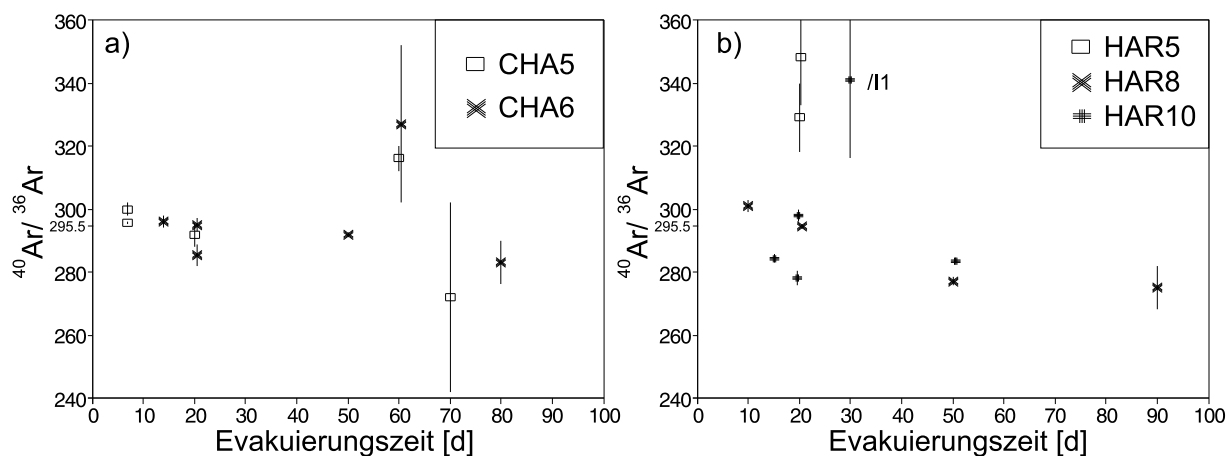


Abbildung 5.19: $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der Proben CHA5 und CHA6 sowie HAR5, HAR8 und HAR10 in Abhängigkeit von der Zeit zwischen Verbringung in die Meßapparatur und Messung

Ähnliches Verhalten wie bei CHA5 findet man auch bei der Probe CHA6, deren Präparate je nach Evakuierungszeit ^{40}Ar -Gasmengen zwischen 0,4 und 5 nl/g lieferten, und deren Spektren immer dieselbe Form zeigten. In Abb. 5.18a) ist der zunehmende Gasverlust mit zunehmender Evakuierungszeit deutlich erkennbar. Ebenso ist die Annäherung der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse an das der Atmosphäre zu sehen (s. Abb. 5.19a)).

Bei den Harmotomen zeigt sich ein ähnliches Bild, wenn die Zusammenhänge auch nicht so deutlich wie bei den Chabasiten sind (s. Abb. 5.18b), Abb. 5.19b)). Bei dem stufenentgasten Präparat von HAR10 mit isothermalen Zwischenschritten (Zusatz: /I) fällt die ^{40}Ar -Gasmenge (Faktor 10 zu niedrig) und das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis deutlich aus dem Rahmen. Eine Erklärung dafür kann hier nicht gegeben werden.

Alle bestrahlten Zeolithe zeigen das Phänomen der *Nachentgasung*. Selbst einen Tag nach Öffnen der Ampulle entgaste noch eine gewisse Argon-Restmenge in die Meßapparatur, so daß das Ampullen-Argon in drei Schritten gemessen werden mußte. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf Niedrigtemperaturabgabe von Argon (zumindest unter Ultrahochvakuumbedingungen).

All diese Tatsachen belegen eine erhöhte Mobilität von Argon in den untersuchten Zeolithen. Auch das meiste ^{39}Ar , daß durch die Bestrahlung erzeugt wird kann nicht im Mineralgitter gehalten werden. Dies ist wohl auf die Temperaturbedingungen, die bei der Neutronenaktivierung herrschen zurückzuführen. Durch niedrigenergetische Neutronen wird die Ampulle auf ca. 100 - 200°C aufgeheizt. Nuklid-Rückstoß mag eine zusätzliche Rolle spielen. Offenbar entweicht ein Teil der stabilen und ein Teil der radiogenen Argon-Isotope bereits unter diesen Bedingungen.

Die Hauptentgasung der Zeolithe erfolgte in der Regel bis zu einer Temperatur von ca. 800 - 1000°C, wo meist 90% und mehr der gesamten Argon-Gasmenge freigesetzt waren. Im Unterschied zu anderen Mineralen fand bei den Chabasiten und Harmotomen aber bereits bei

Temperaturen von 100 - 200°C eine meßbare Entgasung der Minerale statt, die bis zu 20 - 40% der Gesamt-Argon-Gasmenge ausmachen konnte.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Chabasiten und Harmotomen besteht in der Stabilität des Kristallgitters. Bei Chabasiten ist die Gitterstruktur bis ca. 400°C stabil und beginnt erst ab 800°C zusammenzubrechen. Bei Harmotomen erfolgt der Zusammenbruch der Gitterstruktur bereits bei ca. 400°C und die Dehydrierung beginnt bereits bei ca. 50°C (s. UAb. 4.1.1.2). Bei der Neutronenaktivierung könnte das Kristallgitter der Harmotome eher verformen oder in andere Minerale mit unterschiedlichen Gitterstrukturen umgewandelt worden sein, was dann zu den beobachteten, z.T. unregelmäßigen Spektrenformen und zu den unterschiedlichen Entgasungsparametern für die verschiedenen Minerale geführt haben könnte.

Die Spektren der Präparate HAR10 z.B. haben solche unregelmäßigen Verläufe. Die Chabasite hingegen haben zwar ungewöhnliche, aber gleichförmige Spektrenverläufe. Bei der Probe HAR8 unterscheiden sich nicht nur die Spektrenverläufe, sondern auch die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse stark. Möglicherweise wurde die Gitterstruktur bei der Bestrahlung verändert oder sogar völlig zerstört, so daß bei der anschließenden Prozedur des Ampullenauftretens und Verbringens in die Aufschlußapparatur Argon von außerhalb in das Mineral zugeführt werden konnte. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wären eingehendere mineralogisch-kristallographische Untersuchungen notwendig.

5.4.2.2.2 Analcim, Prehnit, Turmalin

Die an diesen Mineralen ermittelten $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Alterszahlen sind bei den Prehniten und bei dem Analcim extrem hoch. Wenngleich niedriger, lieferte auch der Turmalin einen höheren Alterswert als erwartet (s. UAb. 4.2.1.2). Die Werte für die Präparate sind PRE3/B1: 3.5 ± 0.9 Ga, PRE2021/B1: 1.8 ± 0.6 Ga, ANA4/B1: 1.60 ± 0.05 Ga und SONTUR: 398 ± 17 Ma. Die Alterswerte der Prehnite und des Analcims sind geologisch gesehen unmöglich, für den Turmalin wurden ca. 290 Ma erwartet.

Ein Teil des in diesen Präparaten vorhandenen Argons ist damit wohl eindeutig Überschuß-Argon. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Argon, das bei der Mineral-Entstehung aus einer an ^{40}Ar -angereicherten fluiden Phase aufgenommen wurde. Es könnte auch später durch Austausch mit der Umgebung hinzugekommen sein. Die Gitterstruktur der hier betrachteten Minerale ist aber weitaus kompakter als die der Zeolithe, so daß ein nachträglicher größerer Element-Austausch eher unwahrscheinlich ist. Von Turmalinen und Analcimen ist das Vorhandensein von Exzeß-Argon bekannt und oft bestätigt worden (s. UAb. 2.4.2.1). Von Prehniten war dies bis jetzt nicht bekannt.

Aus dem Übersichtsbild (Abbildung 5.17) ersieht man, daß die Gesamt- ^{40}Ar -Gehalte der verschiedenen Aliquoten (wo gemessen) sich bei den Prehniten zwischen 2.5 und 4.1 nl/g bzw. 1 und 5.5 nl/g bewegen. Die Unterschiede der Gasmengen sind geringer als bei einigen Zeolithen, woraus geschlossen werden kann, daß im Gegensatz zu den Zeolithen, kein Argon nach der Verbringung der Proben in die Aufschlußapparatur verloren ging. Dies kann mit Bestimmtheit aber nur von den Prehniten gesagt werden, da für Analcim und Turmalin nur Einzelmessungen

vorliegen.

Alle Präparate der Prehnite, des Analcims und des Turmalins verloren wie die Zeolithe bei der Neutronenaktivierung (bei ca. 100 - 200°C) mehr oder weniger viel Argon (z.B. ^{39}Ar : PRE3: 63%, PRE2021: 84%, ANA4: 80% und SONTUR: ca. 9%, s. Tab. 5.7). Hier wie dort lieferten die Stufenentgasungsexperimente Informationen über Argon-Verteilung und Mobilität. Die Entgasungen wurden bei den Prehniten und dem Analcim wie bei den Zeolithen zwischen 200 und 1200°C, beim Turmalin zwischen 400 und 1400°C durchgeführt (s. Anhang B.2.2.3). Bei Prehniten und Analcim ist erfolgte die Hauptentgasung zwischen ca. 500 und 700°C, beim Turmalin hingegen bei ca. 1000°C. Da 1400°C für die komplette Entgasung des Turmalins notwendig waren, belegt dies seine höhere Argonretentivität im Vergleich zu den anderen hier betrachteten Mineralen.

5.4.2.3 Fraktionierung der Argon-Isotope der Zeolithe

Die Anteile der beteiligten Argon-Komponenten (und deren Isotopie) können nicht eindeutig bei jeder Entgasung (Gesamt- oder Einzelschritt) erkannt werden. Eine Komponente ist sicherlich atmosphärisches Argon, welches bei einer Messung immer auftritt. Ein weiterer Anteil sollte eine in-situ-radiogene Komponente sein, da alle in diesem Kapitel untersuchten Minerale nennenswerte Mengen an K enthalten und die vermuteten Alter der Mineralbildung hinreichend groß sind. Eine weitere Komponente könnte durch die an der Entstehung der Minerale beteiligten Fluide eingebracht worden sein.

Die ersten beiden Komponenten haben Argon-Isotopen-Verhältnisse, die ungefähr dem der Atmosphäre entsprechen bzw. das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis erhöhen. Einzig die fluidbedingte Argon-Komponente könnte zu der beobachteten Verringerung der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse bei einigen Zeolith-Präparaten bzw. einigen ihrer Stufenentgasungsschritte führen. Bei diesen Stufenentgasungen könnte eine Fraktionierung des vorhandenen Argons bei der Entgasung allerdings ebenfalls eine Rolle spielen. Dies soll im Folgenden näher erörtert werden.

Wie bereits in Ab. 2.5.2 ausgeführt, kann bei reiner Volumendiffusion Fraktionierung der Argon-Isotope nur sehr gering sein. Aus dieser Tatsache schlossen z.B. LIPPOLT et al. (1990), daß die von ihnen untersuchten Sodalithe mit niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen bereits fraktioniertes Argon enthielten. Diese Schlußfolgerungen wurden dort bestärkt durch das Vorhandensein von anderen Sodalithen mit eindeutigen Exzeß-Argon-Komponenten. Diese Hypothese wurde durch eindeutige Korrelationen von Fraktionierungseffekten mit (atmosphärischem) ^{36}Ar gestützt.

Experimentell bedingte Isotopenfraktionierung ist z.B. beim Kapillar-Transport von Argon innerhalb von Gasmassenspektrometerapparaturen bekannt. Die hier untersuchten Zeolithe enthalten weite Gitterstrukturen ("Kanäle"), die eventuell eine entsprechende Fraktionierung des Argons ermöglichen könnten.

Dies würde bedeuten, daß zumindest in einigen Zeolithen zwei verschiedene Zonen existieren, in denen sich Argon befindet bzw. transportiert wird: ein Bereich, in dem das Argon längerfristig gespeichert werden kann, und ein zweiter Bereich, die erwähnten offenen Gitterstrukturen, in

dem eine solche Isotopenfraktionierung stattfinden könnte.

Diese Hypothese eines experimentell bedingten Fraktionierungseffektes wird durch einige Stufenentgasungen mit isothermalen Zwischenschritten gestützt, bei denen bei höheren Temperaturen und längeren Entgasungszeiten abfallende $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse beobachtet werden (vgl. Abb. 5.10 und 5.11). Bei einigen dieser Stufenentgasungen erhöht sich anschließend das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis wieder, was bedeuten könnte, daß ein größerer Anteil des Argons in die Kanäle freigesetzt wird und dann weniger fraktionierend transportiert wird.

Bei dieser Fraktionierungs-Hypothese wird ein in den Zeolithen vorhandenes niedriges $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis im Prinzip ausgeschlossen. Sie kann aber nicht erklären, warum einige Gesamt- und Stufenentgasungen kleiner als atmosphärische Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse besitzen, es sei denn in den Zeolithen waren niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse bereits zuvor vorhanden.

Die zu Beginn der Spektren gemessenen Luft- oder höher-als-Luft- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse können mittels der ersten Zone, in die relativ leicht Luft bzw. Argon eindringen und abgegeben werden kann, erklärt werden. Während damit Luft-Argon-Verhältnisse durch das Eindringen von Luft an der Atmosphäre erklärbar sind, können höhere Verhältnisse durch Aufnahme in und anschließende Abgabe von fraktioniertem Argon aus den Kanälen zustande gekommen sein.

Um eine Fraktionierung von Argon nachweisen zu können, muß das dritte stabile Isotop ^{38}Ar hinzugezogen werden. Der Nachteil ist nur, daß das ^{38}Ar das Argon-Isotop mit dem geringsten Anteil am Gesamt-Luft-Argon ist (nur 0.0632%, s. Tab. 2.2), was die präzise und genaue Messung dieses Isotops erschwert.

In einem Drei-Isotopendiagramm, in dem alle drei stabilen Isotope gegeneinander aufgetragen werden, kann Fraktionierung der Argon-Isotope abgelesen werden. Zur Minimierung der Fehler wurde ein $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm gewählt. Abbildung 5.20 zeigt schematisch ein solches Drei-Isotopendiagramm. Die Geraden markieren die Veränderung der Meßpunktverteilung bei Zugabe oder Wegnahme von entsprechenden Argon-Isotopen. Diese Veränderungen gelten sowohl für unbestrahlte als auch z.T. für bestrahlte Proben.

In einem solchen Diagramm müßten sich im Normalfall unfraktionierter Argon-Isotopen, d.h. einer Luft-Argon-Komponente und einer zusätzlichen ^{40}Ar -Komponente (z.B. durch radioaktiven Zerfall von ^{40}K), alle Meßpunkte vom Luftargonpunkt (atm. Argon) aus entlang dem Pfeil nach links unten aufreihen ($+^{40}\text{Ar}$). Es dürfte keine Verschiebungen nach rechts oder rechts oben geben.

Sämtliche hier untersuchten unbestrahlten Zeolithe zeigten aber solche Abweichungen. Bei allen Schritten, bei denen niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse zu beobachten sind, liegen die Meßpunkte logischerweise oberhalb des Luftargonpunktes (s. Abb. 5.4 - 5.8). Einige liegen rechts der markierten Linie für die massenabhängige Fraktionierung von ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar die im Fall der unbestrahlten Zeolithe durch den atm. Argon-Punkt verläuft. Die eingezeichnete Linie des radiogenen Argon-Zuwachses (Steigung 5.32) unterscheidet sich in diesem Diagramm nur unwesentlich von der Massenfraktionierungslinie, was, verstärkt durch die teilweise vorhandenen Meßunsicherheiten, die Entscheidung, ob Fraktionierung vorliegt oder nicht, erschwert.

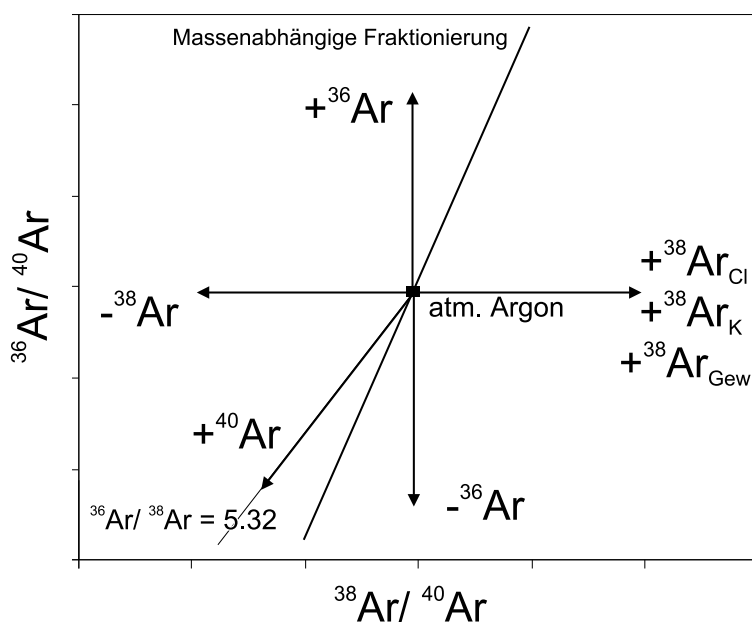


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung eines $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammes; eingezeichnet sind die Isotopie-Verschiebungen durch ^{40}Ar -Zusätze, Fraktionierung und andere Phänomene; zu beachten ist die bestrahlungsbedingte Verschiebung der Isotopie durch Neutronenaktivierung von Cl und K, die partiell zu ^{38}Ar aktiviert werden; $^{38}\text{Ar}_{\text{Gew}}$ steht für das gewöhnliche bzw. atmosphärische ^{38}Ar

Bei allen Entgasungsschritten der unbestrahlten Zeolithe, die ein atmosphärisches $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis oder darüber liegendes besitzen sind die Meßpunkte innerhalb der Fehler erwartungsgemäß um den Luftpunkt angeordnet bzw. nach links unten verschoben. Einige Meßpunkte zeigen eine Tendenz nach rechts was auf eine zusätzliche ^{38}Ar -Komponente hinweisen könnte. Die oberhalb des Luftpunktes liegenden Meßpunkte lassen sich entweder durch primordiales ^{40}Ar , d.h. unterschüssiges ^{40}Ar oder eine Fraktionierung der Argon-Isotope erklären. Einige davon zeigen ebenfalls eine Abweichung nach rechts, die aber innerhalb der Meßfehler meist nicht signifikant ist. Die Punkte mit den geringsten Meßunsicherheiten liegen im allgemeinen auf der Fraktionierungslinie.

Bei den unbestrahlten Prehniten zeigen die Meßpunkte eine ähnliche Verteilung wie bei den unbestrahlten Zeolithen. Es ergeben sich aber ebenfalls Abweichungen, die bei den Meßpunkten mit den größten Fehlern im allgemeinen am ausgeprägtesten sind. Meßpunkte mit kleinen Meßfehlern liegen meist auf der Geraden für radiogenen Argon-Zuwachs (s. Abb. 5.9).

Im Falle der bestrahlten Präparate kann die ursprüngliche in den Mineralen vorhandene ^{38}Ar -Gasmenge nicht mehr bestimmt werden, und man erhält in den $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Diagrammen dieser Präparate die erwartete, auf die Neutronenaktivierung von K und Cl zurückgehende Abweichung der Meßpunkte nach rechts (s. Abb. 5.13). Dies erschwert bzw. macht es unmöglich eine Aussage über eine mögliche Fraktionierung der Argon-Isotope zu treffen.

Die Zusammensetzung des ^{38}Ar ist für alle anderen bestrahlten Minerale ähnlich, wobei hier die Abweichungen der Meßpunkte von den eingezeichneten Geraden bei den Prehniten und dem Turmalin deutlicher als bei den Zeolithen ausfallen (s. Abb. 5.14 - 5.16). Es ist keine eindeutige Verschiebung entlang einer der in Abb. 5.20 eingezeichneten Linien feststellbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das ^{38}Ar aus drei Komponenten besteht (aus $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$, $^{38}\text{Ar}_{\text{K}}$ und $^{38}\text{Ar}_{\text{Gew}}$), deren Proportionen nicht zu ermitteln sind.

Insgesamt zeigen die Proben CHA6, HAR8 und HAR10 wohl fraktioniertes Argon. Alle Präparate haben niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse. Dies kann aber nicht allein durch Fraktionierung des Argons bei der Entgasung im Hochvakuum erklärt werden. Insbesondere die niedrigen Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse lassen eine solche Erklärung nicht zu. Es muß in diesen Mineralen Bereiche geben, die bereits einen Anteil an fraktioniertem Argon besitzen. Es könnte sein, daß sich beides überlagert, Fraktionierung bei der Entgasung und fraktioniertes Argon in den Mineralen, was zum Teil die beobachteten Unterschiede in den Meßdaten verschiedener Aliquoten erklären würde. Bei allen anderen Mineralen, die über dem atmosphärischen Wert liegende $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse zeigen, ist eine solche Fraktionierung nicht auszuschließen, kann aber aus den Meßdaten nicht eindeutig abgelesen werden.

Die hier angestellten Überlegungen zeigen, daß Fraktionierung allein nicht für die Form der Stufenentgasungsspektren, die gemessenen Argon-Isotopien und die Argon-Verluste bei der Neutronenaktivierung verantwortlich sein kann. Insbesondere die bei den bestrahlten Zeolithen und Prehniten gemessenen unterschiedlichen Argon-Isotopen-Gasmengen und die bei der Neutronenaktivierung aus den Mineralen entwichenen Anteile müssen näher betrachtet werden. Dabei kann die Betrachtung der Argon-Kinetik bei den Stufenentgasungen hilfreich sein.

5.4.2.4 Quantitative Argon-Kinetik

5.4.2.4.1 Zeolithe

Die in den beiden vorigen Unterabschnitten geschilderten Sachverhalte machen es wahrscheinlich, daß die Argon-Entgasung der Zeolithe im wesentlichen durch die offenen Gitterstrukturen, d.h. die Kanäle bestimmt wird. Die Natur des Transportvorganges, also ob eher Diffusion oder Kapillarströmung oder evtl. eine Kombination dieser beider, ist aus den vorhandenen Daten nicht eindeutig ableitbar.

Die bei höheren Temperaturen stattfindenden Transportvorgänge können auf Diffusion zurückgeführt werden. Allerdings müssen Veränderungen der Gitterstrukturen bei allen theoretisch-rechnerischen Überlegungen mit in Betracht gezogen werden.

Bei den Harmotomen erfolgt der Zusammenbruch der Gitterstruktur bei ca. 400°C also in Temperatur-Bereichen, in denen wahrscheinlich nicht von Diffusion gesprochen werden kann. Oberhalb dieser Temperaturen bestimmt nicht mehr die ursprüngliche Gitterstruktur des Harmotom die Argon-Abgabe.

Bei den Chabasiten sieht dies anders aus, dort bricht die Gitterstruktur erst ab ca. 800°C zusammen, wobei sich schon ab 400°C Gitterveränderungen zeigen. Für den Bereich $< 400^\circ\text{C}$ lassen sich dann im Prinzip Diffusionsparameter bestimmen. Allerdings ist bei den hier durchgeführten Stufenentgasungen die Anzahl von Schritten, die für eine rechnerische Bestimmung von einigen Diffusionsparametern gebraucht werden, sehr gering, und zudem ist ihre Auswertbarkeit durch die relativ kleinen Argon-Gasmengen pro Schritt limitiert (auf ca. 1 - 3 Schritte). Damit ist eine Berechnung wichtiger Diffusionsparameter (Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor) nicht möglich.

5.4.2.4.2 Analcim, Prehnit, Turmalin

Bei den anderen hier untersuchten Mineralen sind die Daten für die Berechnung der Diffusionsparameter günstiger. Die Gitterstrukturen sind auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen stabil (Turmalin: bis über 1000°C).

Die berechneten Diffusionsparameter beziehen sich auf die Entgasung im Ultrahochvakuum und sind im allgemeinen nicht ohne weiteres auf natürliche Austauschprozesse (z.B. Fluid-Einwirkung unter Atmosphärenbedingungen) übertragbar. Sie sind folglich weitgehend nur für Vergleiche zwischen so entgasteten Mineralen zu verwenden.

Bei linearer Anordnung der berechneten Diffusionskoeffizienten in einem Arrhenius-Diagramm lassen sich die Diffusionsparameter Aktivierungsenergie E_a und Frequenzfaktor D_0 berechnen (vgl. Ab. 2.5.2). Unterschiede des Entgasungsverhaltens der verschiedenen Argon-Isotope sind mehr oder weniger deutlich zu erkennen (s. Abb. 5.21).

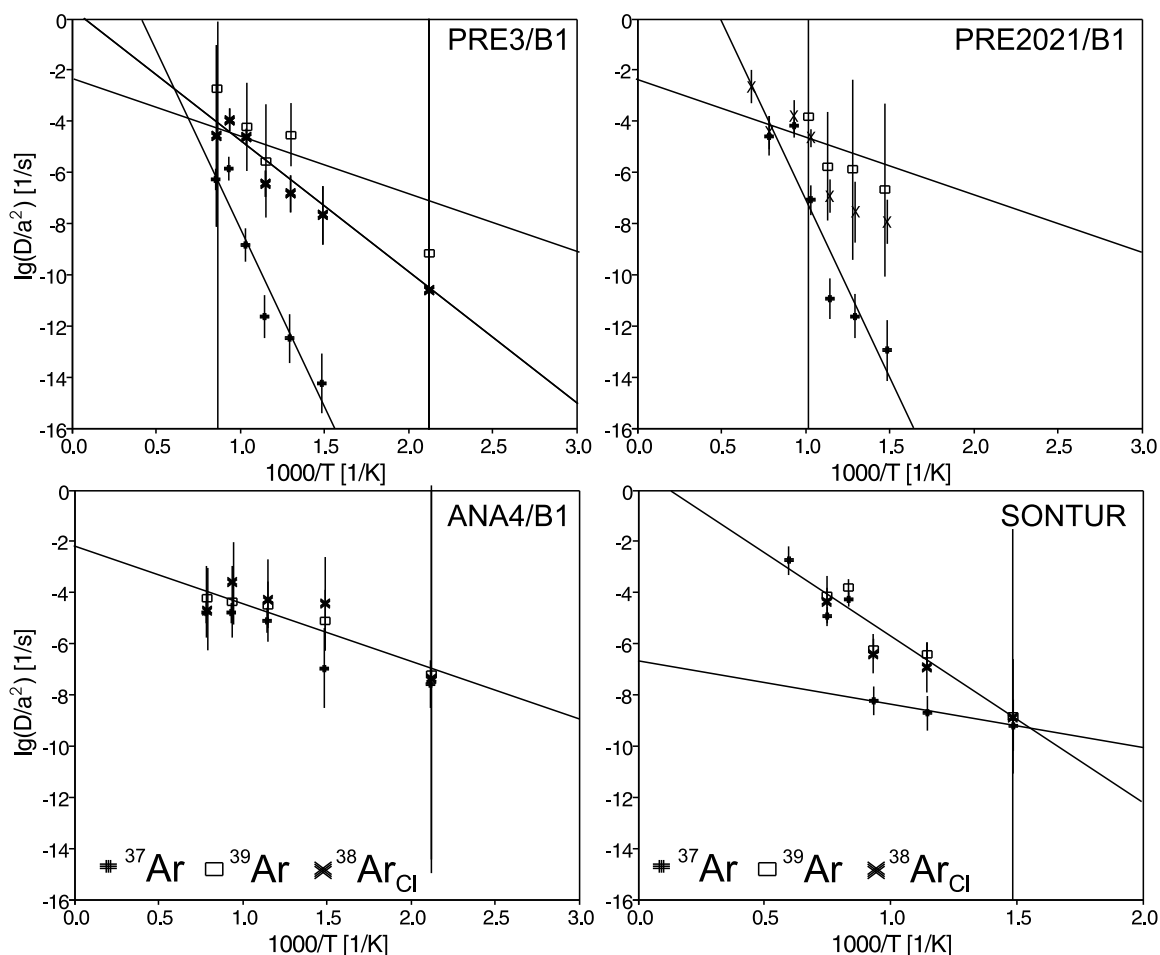


Abbildung 5.21: Arrheniusdiagramme der Präparate PRE3/B1, PRE2021/B1, ANA4/B1 und SONTUR für die Argon-Isotope ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ und ^{39}Ar ; Referenzgeraden: PRE3/B1 und PRE2021/B1: $E_a = 45$ kJ/mol, $D_0 = 3.5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s und 270 kJ/mol bzw. $7.5 \cdot 10^4$ cm²/s und für das Präparat PRE3/B1: $E_a = 100$ kJ/mol, $D_0 = 9.4 \cdot 10^{-4}$ cm²/s; ANA4/B1: $E_a = 45$ kJ/mol, $D_0 = 3.5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s; SONTUR: $E_a = 125$ kJ/mol, $D_0 = 4.4 \cdot 10^{-3}$ cm²/s und 30 kJ/mol bzw. $2.0 \cdot 10^{-10}$ cm²/s

Alle bei der Neutronenaktivierung produzierten Argon-Isotope der Prehnite, des Analcims und des Turmalins wurden eingetragen. In jedem Diagramm sind nur die Argon-Gasmengen der Stufenentgasungen berücksichtigt. Aufgrund der geringen Anzahl der Meßpunkte ist eine exakte Bestimmung der Diffusionsparameter insbesondere Veränderungen der Diffusionseigenschaften während der Entgasung nur eingeschränkt möglich.

Der Turmalin besitzt offenbar eine größere Ar-Retentivität als der Analcim, was man an dem kleineren (extrapolierten) Diffusionskoeffizienten bei der Temperatur die bei der Neutronenbestrahlung entstehen ($1000/T \approx 2 - 3$) sieht. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Beobachtung, daß der Analcim mehr Argon in die Bestrahlungsampele abgibt als der Turmalin. Bei den beiden Prehniten besitzen die drei berücksichtigten Argon-Isotope (^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar) unterschiedliche Diffusionsparameter. In der Reihenfolge ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar nehmen die Diffusionskoeffizienten zu, was zeigt, daß die Mobilität von Argon innerhalb des Minerals in dieser Reihenfolge steigt.

Eine Ursache dafür könnte sein, daß die Targetnuklide (Ca, Cl und K) nicht homogen über den Kristall verteilt sind. Dies kann aber nur bedingt als Ursache der unterschiedlichen Diffusionsparameter herangezogen werden, da durch den Rückstoß-Effekt eine Homogenisierung der bei der Aktivierung entstehenden Nuklide stattfinden würde. Als zweite Ursache käme in Betracht, daß sich das Mineral unter den Vakuum- bzw. Bestrahlungsbedingungen umwandelt, so daß die Argon-Entgasung dann aus unterschiedlichen Phasen mit unterschiedlichen Diffusionsparametern erfolgen würde.

Bei den Prehniten kann zusätzlich das ^{40}Ar der bestrahlten und unbestrahlten Präparate in Arrheniusdiagrammen betrachtet werden (s. Abb. 5.22). Deutlich zu sehen ist die Veränderung der Diffusionsparameter bei ca. 500 - 600°C. Die Aktivierungsenergien und die Diffusionskoeffizienten liegen zwischen denen für ^{37}Ar und ^{39}Ar . Dies zeigt, daß ein Elementtransport bei relativ niedrigen Temperaturen auch bei den Prehniten stattfinden kann.

Die Diskrepanz der unterschiedlichen Diffusionsparameter der untersuchten Minerale bez. der verschiedenen Argon-Isotope wird im nächsten Unterabschnitt betrachtet. In Tabelle 5.8 sind die ermittelten Diffusionsparameter aller Minerale und (wo verschieden) der einzelnen Argon-Isotope aufgelistet.

Tabelle 5.8: Argon-Diffusionsparameter für die bestrahlten Prehnit-, Analcim und Turmalin-Präparate; wo notwendig, jeweils für die Argon-Isotope ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar

Probe	E_a [kJ/mol]			$\lg D_0$ [cm^2/s]			Probe	E_a [kJ/mol]	$\lg D_0$ [cm^2/s]
	^{37}Ar	$^{38}\text{Ar}_{Cl}$	^{39}Ar	^{37}Ar	$^{38}\text{Ar}_{Cl}$	^{39}Ar			
PRE3	270 ± 40	100 ± 10	40 ± 15	3.9	-3.0	-5.4	ANA4	43 ± 7	-5.5
PRE2021	270 ± 50	130 ± 20	40 ± 15	3.9	-1.6	-5.5	SONTUR	125 ± 25	-2.4

Bei allen Mineralen, insbesondere beim Turmalin, ist die Retentivität so hoch, daß davon ausgegangen werden kann, daß sie das Argon über geologische Zeiträume hinweg halten können. Dabei sollte die Temperatur der sie ausgesetzt waren unter 100°C gelegen haben, da ansonsten

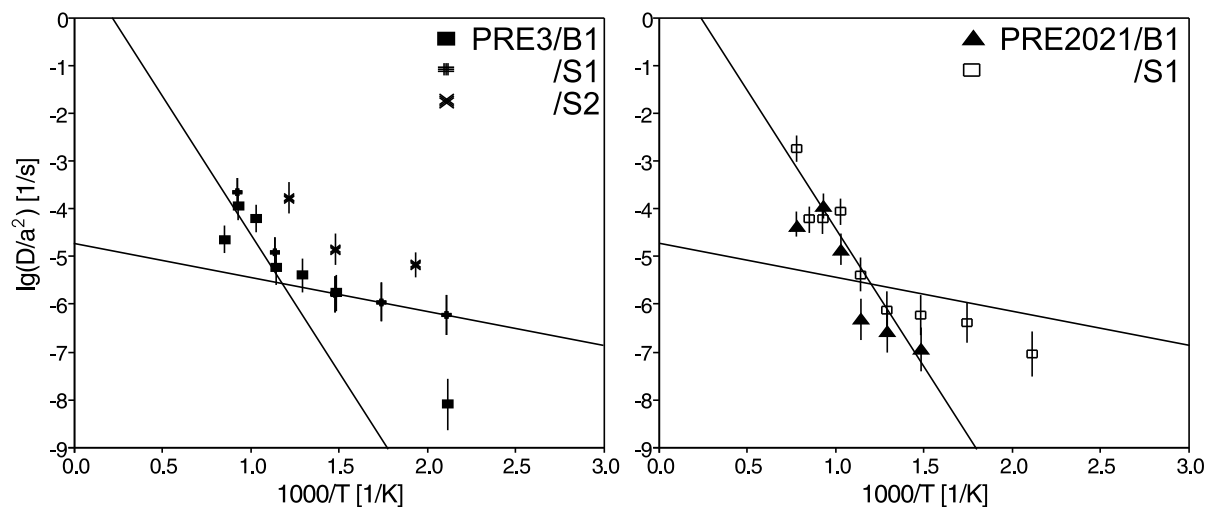


Abbildung 5.22: ^{40}Ar -Arrheniusdiagramme für die Präparate der Proben PRE3 und PRE2021; Referenzgeraden: $E_a = 15 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_a = 110 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$

zumindest bei den Prehniten und bei Analcim nennenswerte Mengen an Argon verlorengegangen wären, wie durch die Teil-Entgasung des Minerals während der Neutronenaktivierung gezeigt wurde. Ob Wechselwirkungen mit Argon-angereicherten Fluiden bei erhöhten Temperaturen nachträgliche Auswirkungen auf die Argon-Isotopen gehabt haben ist nicht feststellbar, aber auch nicht vollkommen auszuschließen.

5.4.2.5 Die ^{37}Ar – ^{39}Ar -Diskrepanz bei den Ampullenexperimenten

Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Mineralen entgaste, nach obigen Überlegungen thermisch bedingt, Argon in die Bestrahlungsimpulle. Davon waren zumindest alle radioaktiven Argon-Isotope betroffen, und zwar in unterschiedlichem Ausmaß. Die Entgasung der stabilen Isotope konnte nicht exakt überprüft werden, da die Argon-Restmengen der Bestrahlungsimpullen nur ungenau bestimmbar sind.

Die Isotope entgasten meist in unterschiedlichen prozentualen Anteilen (s. Tab. 5.5 und 5.7). Bei den Chabasiten war die Ampullen-Entgasung von ^{37}Ar und ^{39}Ar ungefähr gleich, nahe bei 100%. Aus den Harmotomen entwich bei der Bestrahlung fast alles ^{39}Ar (95 - 100%), aber nur ca. 55% des ^{37}Ar . $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ wurde bei allen Zeolithen zu ca. 95% verloren.

Bei den Prehnit-Präparaten waren die Unterschiede zwischen ^{39}Ar und ^{37}Ar extrem (ca. 60 - 70% zu ca. 0.1%), der $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Verlust lag jeweils dazwischen (10 - 30%). Diese Abweichungen sind durch die im vorigen Unterabschnitt bestimmten unterschiedlichen Diffusionsparameter erklärbar. ^{37}Ar besitzt gegenüber $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar in den Prehniten eine erheblich höhere Aktivierungsenergie (270 zu 100 bzw. 40 kJ/mol). Auch die Diffusionskoeffizienten sind bei ^{37}Ar erheblich niedriger als bei $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und ^{39}Ar . Dies führt zu einer späteren, bei vergleichsweise deutlich höheren Temperaturen erfolgenden ^{37}Ar -Entgasung.

Beim Analcim konnte keine Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der drei Argon-Isotope festgestellt werden, obwohl hier ebenfalls die Entgasung der drei Isotope bei der Bestrahlung unterschiedlich war. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien und Diffusionskoeffizienten erwies sich schwieriger als bei den Prehniten, so daß unterschiedliche Entgasungskinetik der Isotope nicht ausgeschlossen werden kann.

Eine weitere Erklärung für die Diskrepanzen wäre eine Verunreinigung der Bestrahlungs-Ampulle mit einer K-haltigen Substanz, die dann bei dem niedrigen K-Gehalt des Analcims und der Prehnite zu einem nicht unerheblichen Teil zur ^{39}Ar -Gasmenge beitragen könnte. Dem widerspricht aber die gute Übereinstimmung der mittels Flammenphotometer bestimmten und über ^{39}Ar -Gasmengen berechneten K-Gehalte (vgl. Tab. 5.7).

Die geringste Entgasung bei der Bestrahlung wurde bei dem Turmalin-Präparat festgestellt (nur ca. 9% des ^{39}Ar und ca. 10% des $^{38}\text{Ar}_{Cl}$). Hier entgaste überhaupt kein ^{37}Ar in die Ampulle. Die Anordnung der Meßpunkte im Arrhenius-Diagramm läßt keine eindeutigen Schlüsse auf unterschiedliche Diffusionsparameter der Argon-Isotope zu. Unterschiede der Diffusionsparameter sind aber auch hier nicht völlig auszuschließen. Eine Kontaminierung der Ampulle kann ebenfalls nicht gänzlich ausgeschlossen werden, ist aber auch hier aufgrund der guten Übereinstimmung der K-Gehalte eher unwahrscheinlich.

Die bei den Prehniten gefundenen Diskrepanzen der Diffusionsparameter können analog bei den Zeolithen als Erklärung für die von Isotop zu Isotop unterschiedlichen in die Ampulle freigesetzten Gasmengen dienen.

Diese unterschiedlichen Diffusions- bzw. Entgasungseigenschaften der verschiedenen Argon-Isotope dürften in einem homogenen Kristall mit einer homogenen Argonverteilung nicht auftreten. Eine mögliche Erklärung für die inhomogene Verteilung von Argon könnte die Umverteilung sein, die bei einer Neutronenaktivierung immer auftritt und die unterschiedliche Reichweiten für die jeweiligen Isotope hat. Allerdings setzt eine nach der Bestrahlung vorhandene inhomogene Argonverteilung eine inhomogene Verteilung der Targetnuklide voraus, da durch die Argon-Umverteilung eine gewisse, aber meist nicht vollständige Homogenisierung stattfinden würde.

Durch Argon-Umverteilung könnten einige induzierte Nuklide in die offenen Kanalstrukturen gelangen und daraus leichter entgasen. Dies ist aber eher unwahrscheinlich, da die Kanalstrukturen der Minerale sehr viel kleiner sind als die Reichweiten der rückgestoßenen Tochterisotope (ca. 10Å zu 1000Å). Möglicherweise werden auch vor der Aktivierung schon einzelne Atome (z.B. Kalium) aus der Probe in die Ampulle abgegeben. Dies könnte, z.B. bei den Zeolithen, durch die Freigabe von Wasser und darin enthaltener K-Atome geschehen. Anschließend wird das Kalium außerhalb der Probe aktiviert, was dann zu den gemachten Beobachtungen führt.

Denkbar ist auch eine teilweise Veränderung der Minerale bei der Neutronenaktivierung, was dann zu den beobachteten Unterschieden der Diffusionsparameter führen könnte, da dann ja unterschiedliche Minerale entgasen. Dies kann aber nicht die alleinige Erklärung sein, da bei einer Umkristallisation meist auch das im Kristallgitter gespeicherte Argon verloren gehen und anschließend homogen im neuen Kristallgitter wieder eingebaut werden würde. Ein solches Verhalten ist nur bei einem Harmotom-Präparat (HAR8/B1) zu sehen.

Aus diesen Überlegungen heraus müssen die unterschiedlichen Entgasungsraten der Isotope auf inhomogene Verteilungen der Targetnuklide und/oder Umkristallisation der Minerale zurückgeführt werden. Inhomogene Elementverteilungen können durch Einschlüsse oder fester (wie Ca beim Prehinit) oder loser gebundene Elemente (z.B. K, evtl. bei den Zeolithen und dem Prehinit in den Kanälen) hervorgerufen werden.

5.4.3 Gewöhnliches, exzessives- und in-situ-radiogenes Argon

Die Reservoirs der Argon-Komponenten, die für die Gesamt-Isotopien der in diesem Kapitel behandelten Minerale verantwortlich sind, sind sehr unterschiedlich. Einerseits ist in jedem Mineral eine bestimmte Menge an atmosphärischem Argon vorhanden, andererseits kann eine gewisse Menge in-situ radiogen entstandenes oder bei der Mineralbildung von außen zugeführtes Argon vorliegen. Außerdem könnte über eine fluide Phase Argon eingebracht und im Extremfall anschließend noch verändert worden sein. In jedem Fall handelt es sich um Mischungen von Argon-Isotopen aus mehreren Reservoirs, die je nach Mineral unterschiedlich große Beiträge liefern können.

5.4.3.1 Mischungsüberlegungen

Innerhalb des Minerals selbst können verschiedene Zonen existieren (z.B. Flüssigkeitseinschlüsse), die unterschiedliche Beiträge aus den genannten Reservoirs enthalten. Durch die Neutronenaktivierung können die neu gebildeten Argon-Isotope zwischen verschiedenen Zonen umverteilt werden, so daß Aussagen über die ursprüngliche Argon-Verteilung nur für unbestrahlte Präparate gemacht werden können.

Die bei den Prehniten gefundenen und bei einigen Zeolithen vermuteten unterschiedlichen Transport- bzw. Diffusionsparameter für die verschiedenen Argon-Isotope könnten ihre Ursache darin haben, daß Probeninhomogenitäten, Verunreinigungen oder Einschlüsse in den Mineralen vorhanden sind oder eine zumindest teilweise Mineralumwandlung stattgefunden hat. Eine Verunreinigung durch andere Minerale kann nach den Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie im Großen und Ganzen ausgeschlossen werden (s. UKap. 5.1).

Ob Probeninhomogenität oder die Gitterstruktur für die unterschiedlichen Transport- bzw. Diffusionsparameter verantwortlich sind, ist nicht sicher zu entscheiden, aber es spricht einiges dafür. Flüssigkeitseinschlüsse, die in sehr vielen Mineralen vorhanden sind, könnten z.B. bei entsprechenden Konzentrationen der Isotope zu den beobachteten Variationen führen, da der Transport des im Einschluß enthaltenen Argons notwendigerweise durch das Kristallgitter erfolgen müßte.

Bei den neutronenaktivierten Präparaten spielen die Umverteilung von Argon und die in der Bestrahlungsampulle herrschenden Temperaturen eine wichtige Rolle. Einerseits wird das Targetnuklid aus seiner Position entfernt, andererseits wird wegen der meist relativ niedrigen Aktivierungsenergien und hohen Diffusionskoeffizienten Argon in die Ampulle abgegeben. Aus all diesen Faktoren ergeben sich dann die variablen Argon-Gasmengen und komplexen Spektren,

die eine Mischung aus Beiträgen unterschiedlicher Argon-Reservoirs widerspiegeln. Darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

5.4.3.2 Zeolithe

Bei den Zeolithen, insbesondere bei den Chabasiten, ist ein Teil des Gesamt-Argons auf die Aufnahme von Argon aus der Luft zurückzuführen. Dies konnte in UAb. 5.4.2.2 gezeigt werden. Anhand der dort gemachten Beobachtungen kann auch davon ausgegangen werden, daß sich über geologisch relevante Zeiträume hinweg Argon in den Zeolithen halten kann.

Die Zuordnung der gemessenen Argon-Gasmengen zu den zuvor genannten potentiellen Reservoirs ist extrem schwierig. Einmal ist sicherlich eine Argon-Luftkomponente beteiligt, die in jedem Mineral vorhanden ist, die aber nicht genau quantifiziert werden kann. Ebenso wenig ist es möglich, den Einfluß von Fluiden auf die Argon-Isotopie quantitativ darzustellen. Aus den bisherigen Überlegungen muß aber auf eine Fraktionierung der Argon-Isotope bei der Entstehung oder unter entsprechenden Bedingungen danach geschlossen werden, so daß die Menge an gewöhnlichem Argon nicht exakt bestimmt werden kann.

Eine weitere Komponente muß in-situ radiogenes, aus dem vorhandenen Kalium entstehendes Argon sein. Da die meisten Gesamt- ^{40}Ar -Gasmengen aber Nullalter besitzen und die Minerale bei der Bestrahlung nahezu alles ^{39}Ar verlieren kann geschlossen werden, daß das meiste aus diesem Kalium gebildete radiogene Argon mit der Umgebung austauschen konnte.

Für die Chabasite und Harmotome, die ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis größer als das der Atmosphäre und damit wahrscheinlich radiogenes Argon besitzen, ist nur die Berechnung von Minimal-Alterswerten möglich, da die Ausgangs-Isotopie nicht festgestellt werden kann. Dies gilt sowohl für die unbestrahlten als auch für die bestrahlten Zeolithe.

5.4.3.3 Analcim, Prehinit, Turmalin

Analcim

Ähnlich wie bei den Zeolithen zeigte das Ampullenexperiment für den Analcim, daß ein Großteil der bei der Bestrahlung erzeugten Argon-Isotope schon bei der Bestrahlung aus dem Mineral verloren gehen. Aus den Retentivitätsbetrachtungen ging hervor, daß die Argon-Isotope unterschiedliche Diffusionseigenschaften besitzen, z.B. konnte kein ^{37}Ar in der Ampulle gefunden werden. Daß aber 80% des ^{39}Ar entgasten, zeigt die schlechte Retentivität des Analcim schon bei den vergleichsweise niedrigen Bestrahlungstemperaturen.

Aus diesem Grund ist es wie bei den Zeolithen schwierig, die Argon-Gasmengen einzelnen Reservoirs zuzuordnen. Eindeutig ist wohl nur das Vorhandensein von radiogenem Argon, da sich aus den Gasmengen, unter der Annahme, daß das gemessene ^{36}Ar das atmosphärische Argon repräsentiert, eine Alterszahl für die Probe errechnen läßt. Je nachdem, ob man das Ampullengas dazunimmt oder nicht, erhält man einen Wert von 1.59 ± 0.04 Ga bzw. 3.61 ± 0.10 Ga. Beide liegen definitiv über einem geologisch signifikanten Alterswert und lassen nur den Schluß zu, daß Überschuß-Argon in dem Mineral vorhanden ist.

Die Daten lassen sich zur Unterscheidung eventuell verschiedener Argon-Komponenten in unterschiedliche Isotopenkorrelationsdiagramme eintragen. In einem Isochronen- oder inv. Isochronendiagramm kann man unter Umständen eine Überschuß-Argon-Komponente erkennen, da hier ohne vorherige Luftkorrektur gearbeitet wird.

Abb. 5.23 zeigt zwei verschiedene Isochronendarstellungen. Man sieht, daß es keinen eindeutigen Trend und keinen linearen Zusammenhang zwischen allen Meßpunkten gibt. Dies kann bedeuten, daß es mehr als eine Überschuß-Komponente gibt, die zudem nicht homogen über das Mineral verteilt ist. Die Meßpunkte fünf bis sieben ergäben einen Alterswert von 0.6 ± 0.4 Ga mit einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_i$ -Wert von 295.0 ± 0.5 .

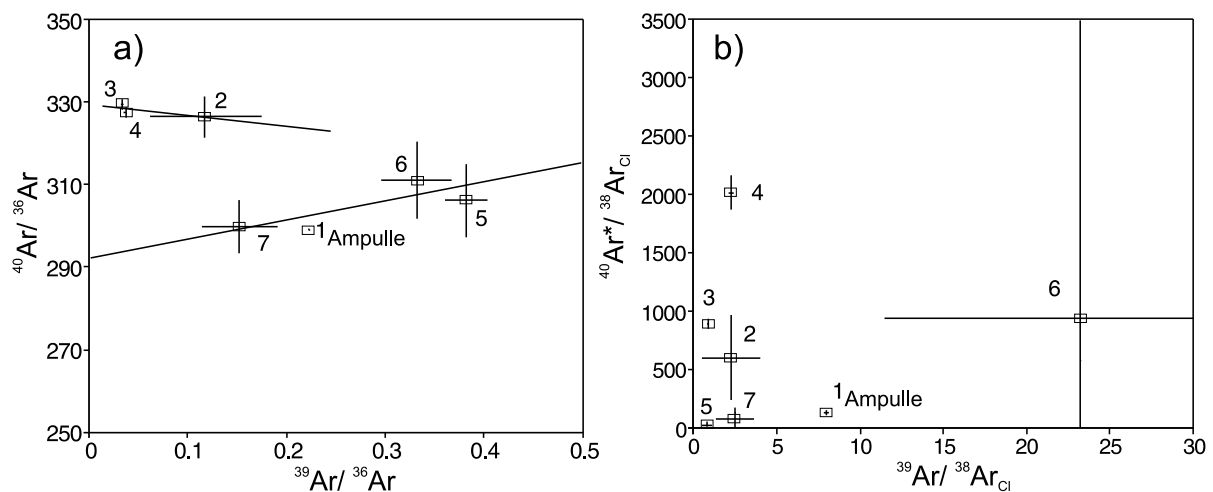


Abbildung 5.23: Ergebnisse des Ampullen- und Stufenentgasungsexperimentes des Präparates ANA4/B1 in einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Diagramm

In UAb. 2.2.3.2 wurde ein Zusammenhang von $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und Exzeß-Argon hergestellt, der mit den bei der Mineralbildung beteiligten Fluiden zusammenhängt. Nimmt man eine solche Korrelation zwischen $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ und Exzeß-Argon als gegeben an, so müßte man in einem $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Diagramm (s. Abb. 5.23b)) eine Korrelationsgerade sehen, deren Steigung einem um diesen Chlor-korrigierten ^{40}Ar -Anteil korrigierten Alterswert entspräche. Ein solcher Zusammenhang ist in dem untersuchten Präparat nicht zu erkennen, was ebenfalls darauf hindeutet, daß eine inhomogene Verteilung der verschiedenen Exzeß-Komponenten vorliegt.

Abschließend kann man sagen, daß wohl eine Luft-Argon-Komponente (markiert durch ^{36}Ar), eine in-situ-radiogene Komponente (wegen des K-Gehaltes und der ausreichenden Argon-Retentivität) und eine nicht genau bestimmbare Exzeß-Argon-Komponente (begründet durch den zu hohen Alterswert) existieren. Die jeweiligen Mengen können aber wie bei den Zeolithen nicht genau quantifiziert werden.

Prehnit

Bei den Prehniten standen für die Untersuchungen der Argon-Reservoirs jeweils mindestens eine unbestrahlte und eine bestrahlte Messung zur Verfügung.

In keinem Fall wurden Anzeichen dafür gefunden, daß in irgendwelchen Bereichen der Prehnite $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse vorliegen, die kleiner als das der Atmosphäre sind. Aus den Retentivitätsbetrachtungen wird klar, daß die verschiedenen Argon-Isotope unterschiedliche Entgasungsparameter besitzen. Beim ^{40}Ar konnte festgestellt werden, daß sich die Entgasungseigenschaften ab einer bestimmten Temperatur ändern.

Der zwar sehr niedrige, aber zweifelsfrei vorhandene K-Anteil und die ermittelte Retentivität lassen darauf schließen, daß sich in-situ-radiogenes Argon in den Proben befinden könnte. Nimmt man für die initiale Argon-Isotopie atmosphärische Zusammensetzung an, so lassen sich aus den Gasmengen sowohl der unbestrahlten als auch den der bestrahlten Präparate Alterszahlen berechnen.

Für die unbestrahlten Präparate von PRE3 (/S1 und /S2) und PRE2021 (/S1) ergäben sich Werte von 3.2, 3.6 und 3.2 Ga. Da der Fehler der K-Analyse mittels Flammenphotometrie sehr groß ist (30% oder mehr), sind diese Werte relativ ungenau. Für die bestrahlten Prehnite, bei denen dieser Fehler keine Rolle spielt, würden sich Alterszahlen von 3.5 ± 0.9 Ga (Ampullengas + Stufenentgasung) bzw. 41.4 ± 1.8 Ga (nur Stufenentgasung) sowie für PRE3/B1 1.8 ± 0.4 Ga bzw. 4.0 ± 0.8 Ga für PRE2021/B1 ergeben.

Dies deutet wie beim Analcim darauf hin, daß sich in den Prehniten Überschuß-Argon befindet, da solche Alterswerte geologisch gesehen unmöglich sind. Um festzustellen, welcher Art dieses Überschuß-Argon ist, kann man die Meßwerte der bestrahlten Präparate in dieselbe Art von Diagramm eintragen wie dies bereits beim Analcim vorgeführt wurde.

Abb. 5.24a)-d) zeigt die relevanten Isotopenkorrelationsdiagramme für beide bestrahlten Präparate. Die Meßpunkte ergeben keinen eindeutigen linearen Zusammenhang. Bestimmt man die die Meßpunkte einhüllenden und den Luft-Argon-Punkt ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$) schneidenden Isochronen (in Abb. 5.24a) und c)), erhält man in beiden Fällen einen Minimalalterswert von ca. 0.4 Ga. Diese Geraden sind im wesentlichen durch das Ampullenargon definiert und die ihnen entsprechenden Alterszahlen könnten durch eventuelles Rest-Argon atmosphärischer Zusammensetzung erniedrigt sein. Die oberen Referenzgeraden ergeben für PRE3/B1 und PRE2021/B1 5.6 bzw. 4.3 Ga, was den anderweitig ermittelten Werten entspricht.

Im Gegensatz zum Präparat PRE3/B1 ist bei PRE2021/B1 im Chlor-Exzeß-Argon-Diagramm eine gewisse Korrelation erkennbar (s. Abb. 5.24d)). Für die Extrapolationen wurden nur die Daten der Stufenentgasungen in Betracht gezogen, da die Ampullen-Isotopie möglicherweise wegen einer nicht vollständigen Evakuierung verfälscht sein könnte. Die aus diesem Diagramm berechnete Alterszahl betrüge 1.3 ± 0.5 Ga und läge damit ebenfalls weit über für dieses Mineral als plausibel betrachteten Alterswerten.

Insgesamt kann bei den Prehniten also angenommen werden, daß sie einen Luft-Argon-Anteil, einen in-situ-radiogenen Anteil und aus verschiedenen Reservoiren stammende Überschuß-Argon-Anteile enthalten. Diese sind insbesondere in der Probe PRE3 nicht homogen verteilt. Bei der

Probe PRE2021 ergibt sich eine etwas klarere Korrelation der Argon-Isotope, was auf eine etwas homogenere Argon-Verteilung hinweist.

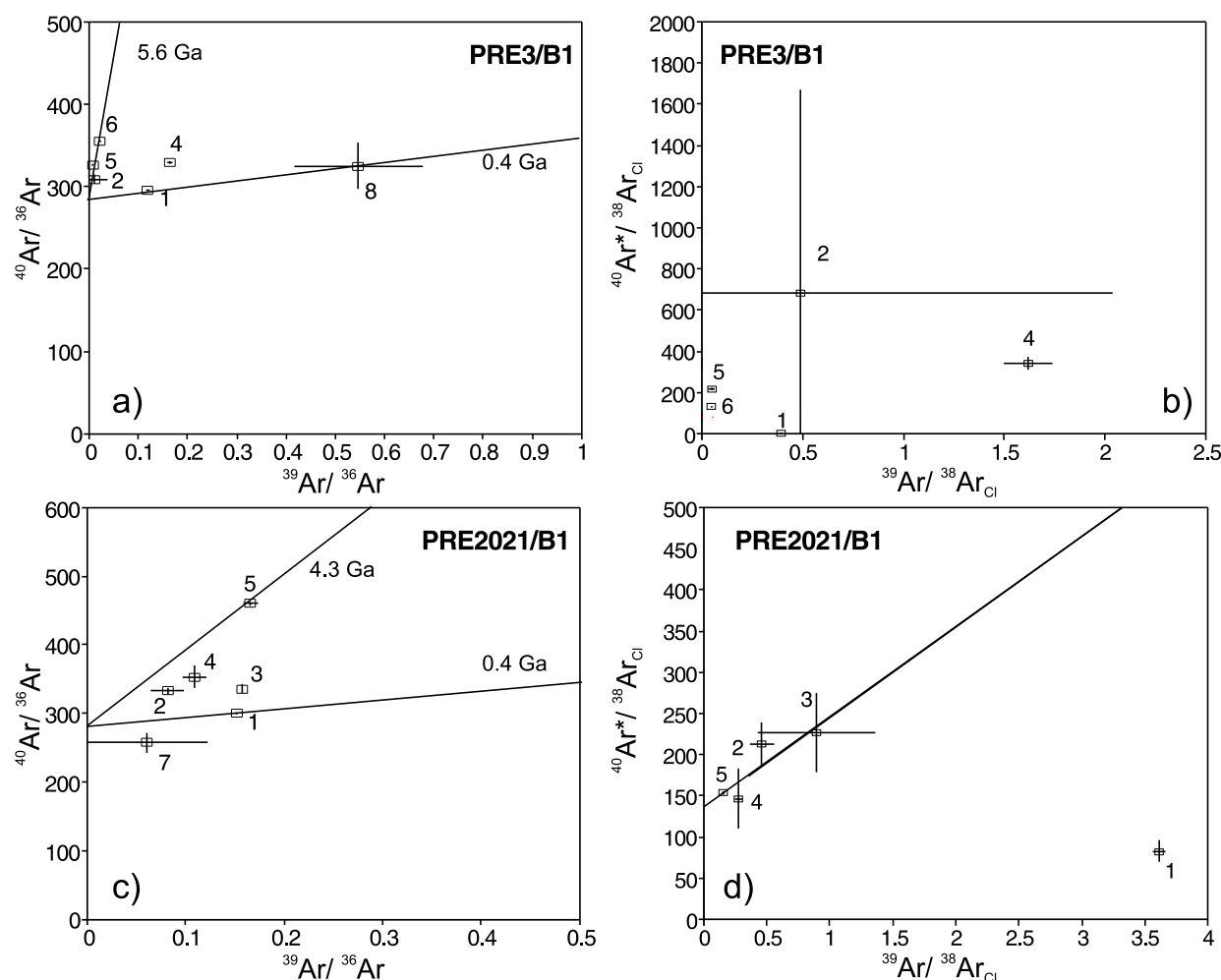


Abbildung 5.24: Ergebnisse des Ampullen- und Stufenentgasungsexperimentes der Präparate PRE3/B1 und PRE2021/B1 jeweils in a), c) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und b), d) $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Diagrammen; Referenzaltersgeraden entspringen jeweils im Luftargonpunkt $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$; Punkt 1 entspricht jeweils der Ampullenentgasung; nicht berücksichtigt wurden Punkte mit negativen oder nicht berechenbaren Verhältnissen, z.B. $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}} = 0$

Turmalin

Aus den bislang vorgelegten Daten kann geschlossen werden, daß der Turmalin das für alle Argon-Isotope retentivste der hier untersuchten Minerale ist. Die Verhältnisse der stabilen Argon-Isotope zeigen, daß Anteile atmosphärischen, radiogenen und evtl. Überschuß-Argon vorhanden sind.

Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Argons kann wie in den zuvor geschilderten Fällen nicht genau bestimmt werden. Aufgrund der Retentivitätsbetrachtungen kann aber angenommen

werden, daß dieses Mineral nicht so leicht Argon aufnehmen und abgeben kann wie beispielsweise die Zeolithe, so daß bei der Stufenentgasung nahezu das gesamte Argon aus dem Mineral selbst entweicht, wo es fest gebunden ist.

Der Turmalin zeigt zudem als einziger der in diesem Kapitel behandelten bestrahlten Minerale ein plateauförmiges Entgasungsspektrum (vgl. Abb. 5.16). Dabei wurden allerdings 3/4 des gesamten ^{39}Ar in einem einzigen Schritt freigesetzt. Unter der Annahme, daß das ^{36}Ar das gewöhnliche Argon repräsentiert, ergibt sich ein $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Gesamt-Alterswert von 398 ± 17 Ma (inkl. Ampullen-Gas). Dieser Wert ist allerdings nicht plausibel, da der Turmalin aus Gesteinen des Harzes stammt, deren Bildung um die Perm-Karbon-Grenze erfolgte (vgl. z.B. BAUMANN et al. 1991 und s. UAb. 4.2.1.2).

Das Präparat enthält also aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls Überschuß-Argon. Trägt man die Meßdaten in ein $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ vs. $^{39}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Diagramm ein (s. Abb. 5.25b)), so ergibt sich eine Verteilung, die innerhalb der Fehler die Aufstellung einer alle Meßpunkte enthaltenden Regressionsgeraden erlaubt. Ihre Steigung entspräche einem Alterswert von 366 ± 31 Ma und ihr Einstich oberhalb des Ursprungs wiese auf das Vorliegen einer chlorkorrelierten Exzeß- ^{40}Ar -Komponente hin. Der Alterswert ist innerhalb der Fehler identisch mit dem oben angegebenen, d.h. ebenfalls nicht plausibel.

Die flachste Gerade läßt sich durch die Punkte sechs und sieben legen, wobei sich hier allerdings ein negatives $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Initialverhältnis ergeben würde. Die Steigung entspräche hier einen Alterswert von 280 Ma. Dies würde dem erwarteten Alterswert eher entsprechen, allerdings ist hier der Fehler mit 80 Ma um einen Faktor drei bis vier größer als bei den bisher ermittelten Alterswerten. Nichtsdestoweniger würde dies bedeuten, daß bis auf die letzten beiden alle anderen Schritte Exzeß-Argon enthielten. Angesichts des großen Fehlers des Alterswertes ist diese Aussage allerdings mit der gebotenen Vorsicht zu betrachten.

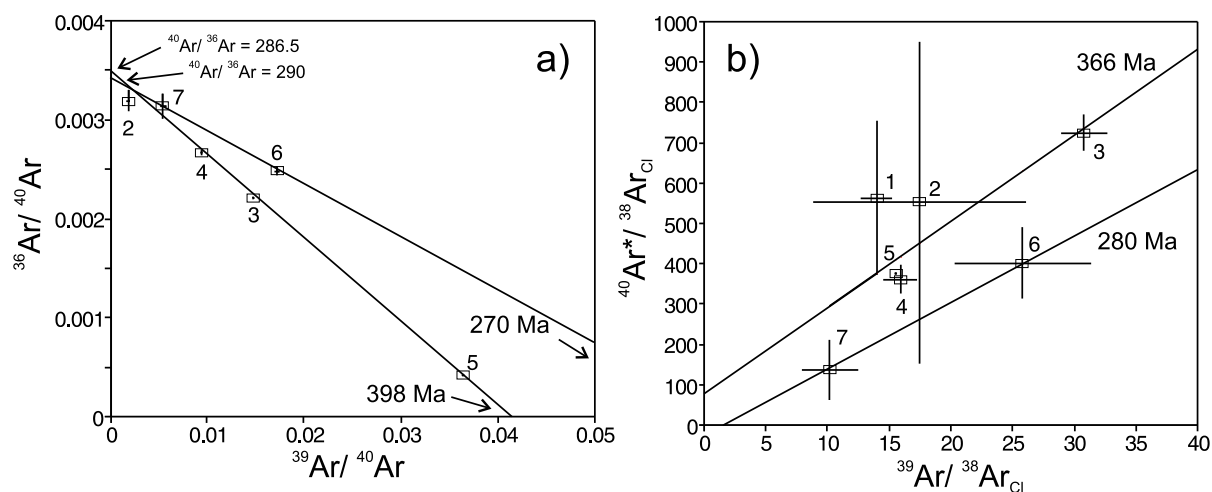


Abbildung 5.25: Isotopenkorrelationsdiagramme des neutronenaktivierten Turmalins (SONTUR) in inverser Isochronen- und $^{39}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ vs. $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Darstellung; Meßpunkt 1 entspricht jeweils der Ampullenentgasung

Eine zusätzliche Überprüfung des Alterswertes ist durch Auftragung der Daten in einem Isochronendiagramm (vgl. Abb. 5.25a)) möglich. Hier werden die Meßwerte unabhängig von einer vorangegangenen Luftkorrektur verwendet. Aus dem Einstichpunkt des $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisses ergäbe sich ein Alterswert von 386 ± 2 Ma, der allerdings klar durch den 75%- ^{39}Ar -Schritt (Nr. 5) dominiert ist. Der auf die Ordinate extrapolierte $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_i$ -Wert ist 286.5 ± 2.3 . Bestimmt man hier ebenfalls die entsprechenden Werte für die Punkte sechs und sieben allein, erhält man einen Alterswert von 270 ± 44 Ma, und ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_i$ -Verhältnis von 290 ± 18 . Dieser Alterswert stimmt mit dem erwarteten und auch aus dem oben diskutierten Diagramm berechneten überein, besitzt aber wiederum einen vergleichsweise hohen Fehler. Auch in dieser Art von Darstellung ergeben sich für diese beiden Punkte keine Anzeichen für Exzeß-Argon.

Neben dem gewöhnlichen Argon enthält dieses Präparat eindeutig in-situ-radiogenes Argon, das in einen Alterswert überführt werden kann. Aufgrund des extrem niedrigen K-Gehaltes ($< 0.01\%$) ist die ebenfalls vorhandene Überschuß-Argon-Komponente bei einer Alterswertbestimmung eine nicht zu vernachlässigende Größe. Die Schritte eins bis fünf enthalten auf jeden Fall eine Exzeß-Argon-Komponente, die Schritten sechs und sieben möglicherweise nicht.

5.4.3.4 Zusammenfassung der ermittelten Alterswerte

Aus den jeweiligen Argon-Gasmengen lassen sich Alterswerte für alle in diesem Kapitel vorgestellten Minerale berechnen. Dies gilt sowohl für die unbestrahlten als auch die bestrahlten Präparate. Tabelle 5.9 zeigt eine Zusammenschau aller Daten aus denen nach einer Argon-Luftkorrektur ein positiver Alterswert zu berechnenbar war. Alle anderen gemessenen, aber nicht in dieser Tabelle aufgeführten Präparate lieferten negative Alterszahlen.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß in nahezu allen Fällen Überschuß- bzw. fraktioniertes atm. Argon in den Mineralen vorhanden ist. Und selbst bei denjenigen Proben, die evtl. geologisch signifikante positive Alterswerte ergeben, sind diese mit der nötigen Vorsicht zu betrachten. Dies gilt insbesondere für den Turmalin, der bei entsprechender Betrachtung mit 270 - 280 Ma in einem plausiblen Altersbereich läge.

Insgesamt ist festzuhalten, daß die untersuchten Minerale mit Ausnahme vielleicht des Turmalins als untaugliche Geochronometer einzustufen sind. Sie enthalten aber nichtsdestotrotz Informationen über die Zusammensetzung des Argons in den Fluiden und können somit etwas über ihre Geschichte und die Neben-Gesteine seit der Mineralisation aussagen.

Tabelle 5.9: Zusammenschau der Alterswerte aller Minerale; berücksichtigt sind nur die Präparate, bei denen sich positive Alterswerte ergeben und deren Interpretation

Mineral	Probe	Präp.	K-Ar-Alter [Ma]	Interpretation	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - Alter [Ma]	Interpretation
Chabasit	CHA5	/S1	33 ± 35 Ma	Null- Alter; evtl. rad. Argon	–	–
		/S2	44 ± 30 Ma	evtl. rad. Ar- gon oder Exzeß-Argon	–	–
		/B1	–	–	3 ± 6 Ma	radiogenes Argon + evtl. frak. atm. Argon
	CHA6	/B1	–	–	0.1 ± 0.1 Ma	Null-Alter; frak. atm. Argon + evtl. rad. Argon
Harmotom	HAR5	/S1	1.4 ± 0.7 Ma	rad. + evtl. Exzeß-Argon	–	–
		/I1	4.9 ± 1.9 Ma	rad. + evtl. Exzeß-Argon	–	–
	HAR8	/B1	–	–	0.01 ± 0.5 Ma	Null-Alter; evtl. Argon- Verlust oder Aufnahme nach der Mineralisation
	HAR10	/B1	–	–	0.4 ± 1.5 Ma	Null-Alter; evtl. Argon- Verlust oder Aufnahme nach der Mineralisation
Analcim	ANA4	/B1	–	–	1.59 ± 0.04 Ga	Überschuß-Argon
Prehnit	PRE3	/S1	3.2 Ga ¹	Überschuß-Argon	–	–
		/S2	3.6 Ga ¹	Überschuß-Argon	–	–
		/B1	–	–	3.5 ± 0.9 Ga 0.4 Ga	Überschuß-Argon Ampullen-Argon
	PRE2021	/S1	3.2 Ga ¹	Überschuß-Argon	–	–
		/B1	–	–	4.0 ± 0.8 Ga 0.4 Ga	Überschuß-Argon Ampullen-Argon
Turmalin	SONTUR		–	–	398 ± 17	Überschuß-Argon
					$270 - 280$ Ma	Schritte 6 - 7

¹ Fehler ca. 30 - 60%, durch niedrige K-Gehalte verursacht

5.5 Zusammenfassung der geochemischen Daten

Insgesamt kann gesagt werden, daß nahezu alle fluidgenerierten Minerale ungewöhnliche Argon-Isotopen aufweisen. Je nach ihrer Entstehung und Gitterstruktur weichen sie von den zu erwartenden Isotopenverhältnissen ab. Diese Abweichungen gehen in unterschiedliche Richtungen. Zum einen ist in einigen Proben deutlich Überschuß-Argon vorhanden, was sich in geologisch unmöglichen Alterswerten niederschlägt; zum anderen liegen die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse unter dem der Atmosphäre. Eine Erklärung für die Unterschiede, insbesondere bei den Zeolithen, ist offenbar in den unterschiedlichen Transport- bzw. Retentivitätseigenschaften der Minerale und ihren Entstehungsgeschichten zu suchen.

Bei den Prehniten mit eindeutig Überschuß-Argon konnte gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Argon-Isotope unterschiedliche Diffusionsparameter besitzen, was auf eine inhomogene Verteilung im Kristallgitter der drei stabilen Isotope und der zwei Argon-Isotope, die bei einer Bestrahlung entstehen, zurückzuführen sein kann. Die Ursachen hierfür können sein: Flüssigkeitseinschlüsse, unterschiedliche Verteilung der Targetnuklide K, Ca und Cl im Kristallgitter oder unterschiedliche Elementkonzentrationen in verschiedenen Teilen der Prehnite. Ebenso ist es möglich, daß durch die bei einer Neutronenaktivierung entstehenden Temperaturen und unter den Hochvakuumbedingungen der Bestrahlungsampulle der Prehnit ganz oder teilweise umkristallisiert, so daß die dann entstehenden neuen Minerale mit unterschiedlichen Diffusionsparametern ausgestattet zu den beobachteten Unterschieden führen.

Zeolithe besitzen gegenüber den Prehniten eine weniger kompakte Gitterstruktur mit erheblich größeren Kanalstrukturen. Aufgrund dessen konnte ein solcher Unterschied zwischen den Transport- bzw. Diffusionsparametern nicht bestimmt werden. Aufgrund der Retentivitätsbetrachtungen kann aber geschlossen werden, daß die Argon-Isotope bei den Zeolithen ähnlich wie bei den Prehniten, unterschiedliche Entgasungsparameter besitzen. Dies deutet dann, wie bei den Prehniten auf unterschiedliche Bereiche in den Zeolithen hin, die unterschiedliche argo-geochemische und elementgeochemische Zusammensetzung besitzen. Eine Umwandlung der Zeolithe ist nicht ausgeschlossen, was sich bei einer Harmotom-Probe auch zu zeigen scheint (HAR8/B1).

Aus diesen Überlegungen heraus und den Beobachtungen in Bezug auf die Aufnahmefähigkeit von Argon an der Atmosphäre und der Abgabefähigkeit von Argon im Ultrahochvakuum, kann auf unterschiedlich retentive Bereiche in den Zeolithen geschlossen werden. Die stufenweise Entgasung der Zeolithe bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht dann eine Zuordnung der einzelnen Isotopenverhältnisse zu den vorhandenen Argon-Reservoirs. Allerdings ist diese Fähigkeit des Argonaustausches für die unterschiedlichen Zeolithe unterschiedlich zu bewerten.

Bei den Chabasiten zeigen die Beobachtungen, daß sie aufgrund ihrer recht stabilen Gitterstruktur bis ca. 400°C reversibel Argon austauschen können. Bei ca. 800°C ergeben sich irreversible Schäden an der Gitterstruktur. Hier wird dann vermutlich das Argon, welches in der Gitterstruktur fest gespeichert ist, freigesetzt. Anschließend erfolgt der Zusammenbruch der Gitterstruktur, wobei dann das restlich verbleibende Argon entgast.

Das Kristallgitter von Harmotomen ist im allgemeinen weniger stabil als das der Chabasite. Der Zusammenbruch der Gitterstruktur erfolgt hier bereits bei ca. 400°C (bei Dehydrierung ab ca. 50°C bis zu dieser Temperatur) was einen reversiblen Austausch von Argon bestenfalls unterhalb dieser Temperatur zuläßt. Ein solcher reversibler Austausch konnte direkt aber nicht beobachtet werden, auf ihn kann nur durch die unterschiedlichen ^{40}Ar -Gasmengen der Aliquotenmessungen geschlossen werden.

Die ungewöhnlichen Isotopien, insbesondere die anomal niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der beiden Zeolithe, können nur durch Fraktionierung erklärt werden. Es konnte plausibel gemacht werden, daß diese erniedrigten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse und eine mögliche Fraktionierung der Argon-Isotope, die über das ^{38}Ar angedeutet werden konnte, nicht beim Aufschluß der Probe oder während der gesamten Meßprozedur im Ultrahochvakuum stattfand, sondern daß diese ungewöhnliche Isotopie bereits in den Mineralen vorhanden war. Dies zeigen die Überlegungen zur Fraktionierung, aber auch die Tatsache, daß einige Zeolithe erniedrigte Gesamt- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse aufweisen.

Die über dem atmosphärischen Verhältnis von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ liegenden Meßwerte sind einmal durch Überschuß-Argon zu erklären, welches durch die unrealistisch erhöhten Alterswerte erwiesen ist. Eine zweite Komponente, wie auch bei den Proben mit fraktioniertem atm. Argon, ist wohl eine in-situ-radiogene Argon-Komponente, die durch die K-Gehalte plausibel gemacht wird. Aufgrund der Austauschfähigkeit der Zeolithe ist allerdings nicht feststellbar, welche Mengen an Kalium nun zur Gitterstruktur gehören und welche in den Kanalstrukturen nur leicht gebunden und damit relativ leicht reversibel austauschbar vorhanden sind.

Bei dem gemessenen Analcim war die Bestimmung der Diffusionsparameter nur ungenau möglich. Es ist aber aufgrund der gemachten Retentivitäts-Betrachtungen wahrscheinlich, daß sie wie bei den Prehniten für die Argon-Isotope ebenfalls unterschiedlich sind. Ein reversibler Austausch von Argon, wie bei den Zeolithen war hier aber nicht beobachtbar. Bei der Entgasung spielen aber wahrscheinlich ähnliche Effekte wie bei den Zeolithen die Hauptrolle und es ergibt sich eine Überschuß-Argon-Isotopie. Die genaue Aufteilung der Argon-Isotope in radiogenes, gewöhnliches, exzessives etc. Argon ist allerdings nicht möglich.

Die Retentivität des untersuchten Turmalins ist am höchsten, und es ist nahezu keine Differenz bei den Diffusionsparametern der verschiedenen Argon-Isotope feststellbar. Dies war aufgrund der anderen Bildungsbedingungen und der kompakteren Gitterstruktur im Vergleich zu den vorher diskutierten Mineralen zu erwarten. Ein Argonaustausch war ebenfalls nicht zu beobachten. Aufgrund des niedrigen K-Gehaltes des Turmalins spielt die gefundene Überschuß-Argon-Komponente in der Gesamt-Isotopie aber eine entscheidende Rolle für die Brauchbarkeit als Geochronometer.

Diese Einschränkung zeigt sich bei allen Niedrigkalium-Mineralen (Analcim, Prehnit, Turmalin). Zur Identifizierung des Überschuß-Argons existieren mehrere Möglichkeiten, die bei den drei genannten Mineralen spezifisch eingesetzt wurden, aber zu keinem letztendlich befriedigenden Ergebnis führten. Nur bei dem Turmalin konnte eine Annäherung an einen plausiblen Alterswert erreicht werden, der aber mit sehr großen Fehlern behaftet ist.

Im Falle der Zeolithe war es trotz ihrer relativ hohen Kalium-Gehalte (ca. 0.5 - 1.5%) nicht möglich, das radiogene $^{40}\text{Ar}^*$ von dem gewöhnlichen Argon zu unterscheiden, wobei eine klare Zuordnung der K-Gehalte zu den postulierten offenen und geschlossenen Gitterbereichen ebenfalls nicht möglich war. Die hier untersuchten Minerale zeigen damit keine guten Chronometereigenschaften, obwohl in der Literatur an einigen Zeolith-Arten (z.B. Clinoptilolit) verwendbare Resultate erzielt worden sind.

Die Verwendbarkeit als Tracer für Argon-Transporte und die Veränderungen der Argon-Isotopien in diesen Mineralen bleibt von ihrer Unbrauchbarkeit als Geochronometer unberührt. Insbesondere die hier untersuchten Chabasite scheinen eine geeignete Zeolith-Art zu sein, um die Ergebnisse von Fraktionierungen innerhalb von Fluiden und/oder Mineralen zu untersuchen.

Kapitel 6

Messungen und Ergebnisse an Plagioklas-Serizit-Mischungen

6.1 Untersuchung der Plagioklase und Serizite der Proben und Präparate

An den zur chronometrischen Untersuchung anstehenden Proben und Präparaten wurden Untersuchungen über die Beschaffenheit, die Reinheit, den Chemismus, die Verteilung der Serizitierung und die Typen und Korngröße der Plagioklase und Serizite durchgeführt. Dies sollte dem Zweck dienen, die Proben möglichst genau zu charakterisieren. Für die anschließenden Auswertungen spielen insbesondere die chemische Zusammensetzung (für die Isotopenkorrelationen und die Teilungsrechnungen), die Größe der Serizit- und Plagioklaskörner und die Größe von deren Oberflächenkontakten (für die Simulationen) sowie die Identifizierung der Typen der Plagioklase und Serizite (für die geochemische und geologische Interpretation) eine Rolle.

6.1.1 Mikrosondenanalysen

Um die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben zu ermitteln, wurden an den Gesteins- bzw. Körnerdünnschliffen zusätzlich zu der in Ab. 4.2.2 gemachten Mikroskopie Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden einerseits drei bereits von KIRSCH (1989) untersuchte Präparate (15-1, 17-4, 19-6) und die für weitergehende Untersuchungen des Frankenstein-Gabbros ausgewählten Proben FG1, FG2 und FG3 verwendet, sowie andererseits die vier Proben der Vogesen-Andesit-Serie (MO4, VABM3, VABM5, VABM6).

Für die Messung der Plagioklassubstanz wurde, falls es sich nicht um einen unserizitisierten Plagioklas handelte, eine ausreichend große serizitfreie Stelle in einem serizitisierten Plagioklas für die Messung ausgewählt. Von den beiden Bestandteilen Serizit und Plagioklas wurden jeweils mehrere Kristall-Körner analysiert. In Tabelle 6.1 sind die Meßdaten der Mikrosondenanalysen und die errechneten Anorthit-Gehalte zusammenfassend dargestellt. Die Angaben der Elementgehalte sind jeweils in gew.-%, die der An-Gehalte in mol-%. Die komplette Auflistung der Daten

ist in Anhang A aufgeführt.

Bei den Proben des Frankenstein-Gabbro konnte Plagioklas festgestellt werden der An-Gehalte zwischen 55 und 70 mol-% besitzt und damit als Labradorit anzusprechen ist. Diese waren z.T. nicht serizitisiert und teilweise sehr stark, wobei innerhalb der verschiedenen Proben Variationen in der Stärke der Serizitierung erkennbar waren.

Tabelle 6.1: Mittelwerte der Mikrosondendaten von Plagioklasen und Seriziten der untersuchten Proben des Frankenstein-Gabbros und des Bande-Médiane-Andesits sowie Anorthit-Gehalte der Plagioklase (prozentuale Angaben: Elementgehalte: Gew.-%, An-Gehalte: Mol-%; in Klammern ist jeweils die Anzahl der verwendeten Messungen angegeben; näheres zu den einzelnen Meßwerten in Anhang A)

Probe (Anz.)	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	An-Geh.
Plagioklas							
Frankenstein-Gabbro							
15-1 (12)	3.48 ± 0.13	0.076 ± 0.018	13.62 ± 0.23	0.279 ± 0.030	31.14 ± 0.28	50.36 ± 0.31	68 ± 1
17-4 (5)	4.42 ± 0.37	0.108 ± 0.036	10.36 ± 0.40	0.240 ± 0.020	27.68 ± 0.36	49.42 ± 0.97	57 ± 3
19-6 (16)	4.91 ± 0.53	0.267 ± 0.074	11.20 ± 0.86	0.294 ± 0.060	28.88 ± 0.59	53.89 ± 1.13	55 ± 5
FG1 (13)	3.31 ± 0.44	0.095 ± 0.027	14.26 ± 0.76	0.283 ± 0.039	32.31 ± 0.88	49.66 ± 1.01	70 ± 4
FG2 (9)	3.49 ± 0.49	0.076 ± 0.040	14.16 ± 0.92	0.307 ± 0.027	31.51 ± 0.75	49.89 ± 1.05	71 ± 2
FG3 (3)	4.36 ± 0.12	0.101 ± 0.036	11.96 ± 0.20	0.259 ± 0.021	29.57 ± 0.13	52.42 ± 0.18	60 ± 1
Bande-Médiane-Andesit							
MO4 (21)	2.82 ± 0.41	0.129 ± 0.045	15.31 ± 0.69	0.550 ± 0.061	32.40 ± 0.60	48.98 ± 0.92	75 ± 4
VABM3 Pl. unser. (7)	4.55 ± 0.24	0.219 ± 0.031	12.07 ± 0.32	0.387 ± 0.031	29.90 ± 0.24	52.82 ± 0.55	59 ± 2
VABM3 Pl. ser. (4)	1.90 ± 0.02	0.093 ± 0.018	16.71 ± 0.11	0.554 ± 0.047	33.44 ± 0.40	46.89 ± 0.06	83 ± 1
VABM5 Pl. unser. (16)	7.65 ± 0.28	0.58 ± 0.10	6.35 ± 0.50	0.196 ± 0.045	24.28 ± 0.54	59.68 ± 0.66	32 ± 2
VABM5 Pl. ser. (4)	1.52 ± 0.17	0.056 ± 0.020	17.06 ± 0.22	0.59 ± 0.22	33.04 ± 0.13	45.63 ± 0.50	86 ± 2
VABM6 (5)	3.26 ± 0.24	0.226 ± 0.029	14.57 ± 0.35	0.86 ± 0.08	31.12 ± 0.33	50.05 ± 0.54	71 ± 2
Serizit							
Frankenstein-Gabbro							
FG2 (3)	1.14 ± 0.43	9.04 ± 0.68	0.556 ± 0.088	0.432 ± 0.062	32.90 ± 0.84	49.45 ± 0.87	–
FG3 (3)	3.00 ± 0.53	7.41 ± 0.64	1.38 ± 0.69	1.46 ± 0.78	29.34 ± 2.24	51.19 ± 0.65	–
Bande-Médiane-Andesit							
MO4 (10)	1.5 ± 0.8	9.23 ± 0.81	0.50 ± 0.23	0.62 ± 0.21	33.95 ± 0.65	50.5 ± 1.2	–
VABM3 (14)	0.62 ± 0.41	10.05 ± 0.46	0.36 ± 0.20	0.94 ± 0.39	33.92 ± 0.95	48.98 ± 0.72	–
VABM5 (8)	0.048 ± 0.015	10.17 ± 0.24	0.086 ± 0.042	1.42 ± 0.22	31.82 ± 1.01	48.48 ± 0.79	–
VABM6 (2)	0.15 ± 0.05	9.87 ± 0.34	0.27 ± 0.14	0.39 ± 0.11	33.25 ± 0.46	49.23 ± 0.23	–

In den Proben VABM3 und VABM5 des Bande-Médiane-Andesits, mit unserizitisierten, partiell serizitisierten und scheinbar vollständig serizitisierten Plagioklasen, konnten zwei unterschiedliche Plagioklase festgestellt werden. Der partiell serizitisierte Plagioklas besitzt einen höheren CaO- und damit einen höheren Anorthitgehalt als der unserizitisierte Plagioklas (86 vs. 32 mol-%, Bytownit bzw. Andesin). Ein Einfluß der optisch vorhandenen Zonierung (s. Abb. 4.7) auf die Elementhäufigkeit konnte durch systematische Messungen an einigen Körnern nicht nachgewiesen werden (s. Anhang A). Die Plagioklase der Proben MO4 und VABM6 sind Labradorite bis Bytownite (An-Gehalte 71 bzw. 75 mol-%).

Überprüft wurde zudem, ob die Zwillinge bzw. eine evtl. vorhandene Zonierung der Plagioklase (vgl. UAb. 4.1.2.2) chemische Unterschiede in den gewählten Bereichen erkennen läßt. Dazu wurden zwei Bereiche des Dünnschliffes der Probe FG1 untersucht (s. Abb. 6.1). Über diese Bereiche wurden Gitter aufgespannt und die Elementzusammensetzung an jedem Punkt bestimmt. Der Abstand der einzelnen Meßpunkte betrug ca. 10 µm. Kleinere Schrittweiten wa-

ren nicht möglich, da der Meßstrahl für eine präzise Plagioklasmessung auf ca. $10\ \mu\text{m}$ aufgeweitet werden muß (vgl. UKap. 2.6).

Abb. 6.1 zeigt die untersuchten Bereiche des Dünnschliffes und die ermittelten Verteilungen der gemessenen Daten. In den zwei Photos sind jeweils die Anfangs- und Endpunkte der Gitterlinien angegeben, die in den Elementverteilungsdiagrammen aufgetragen wurden. Die Gitter spannen sich zum Teil über mehrere Plagioklaskörner zwischen denen sich andere Minerale befinden können. Zum Teil überschneiden sich die Gitterlinien. Dies kann im Extremfall, wenn zweimal derselbe Punkt gemessen wird, zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen, da bei der Messung vor allem leichte Elemente aus der Probe entfernt werden können. Ebenso kann ein Meßpunkt z.T. oder ganz neben der eigentlichen Plagioklassubstanz liegen, so daß die Meßwerte dann nicht relevant sind.

Die erkennbaren Abweichungen sind meist auf diese beiden genannten Gründe zurückzuführen. Zum Beispiel liegen im ersten und elften Diagramm einige Meßpunkte außerhalb des Plagioklases. Ebenso liegen die meisten Anfangs- und Endpunkte aller Gitterlinien außerhalb der beiden Plagioklasbereiche. Dies ist in den beiden Photos der FG1-Bereiche zu sehen. Diese Meßpunkte sind zu erkennen an der erniedrigten Summe der Gehalte (im Diagramm oberste Linie). Im siebten und achten Diagramm weichen einige Meßpunkte insbesondere die K-Gehalte von einem Mittelwert ab. Sie sind aber auf zwei Messungen an ein und demselben Punkt zurückzuführen, was ebenfalls an der geringen Summe der Elementgehalte zu sehen ist.

Insgesamt ergeben sich keine eindeutigen, signifikanten Abweichungen zu den in Tab. 6.1 angegebenen Werten. Aus den ermittelten Daten ist zu schließen, daß die Zwillinge und die Zonierung keinerlei Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Plagioklase hat.

Die Serizite des Frankenstein-Gabbro besitzen die für Muskovit typischen Element-Werte. Es muß aber in Betracht gezogen werden, daß die Messungen eine gewisse Unsicherheit in sich bergen, da der Meßstrahl einen Durchmesser von ca. $1\ \mu\text{m}$ besitzt und bei Messung von Seriziten dieser Dimension auch Nebenminerale (z.B. Plagioklas) miterfaßt werden können. Trotz unterschiedlicher Korngrößen dieser Serizite (s. Ab. 6.1.3) zeigten sich bei der Probe FG2 aber keine wesentlichen Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung ($< 5\%$). Bei der Probe FG3 ergaben sich Unterschiede je nach Element bis zu 20% (s. Anhang A).

Bei den Seriziten der vier untersuchten Präparate der Vogesen-Andesite wurden größere Schwankungen als bei den Frankenstein-Proben in den Elementgehalten festgestellt. Beim K_2O -Gehalt zum Beispiel konnten zwischen den Proben Unterschiede von ca. 8 bis 11% gemessen werden. Ebenso unterschiedlich waren die Gehalte bei NaO ($0.1 - 2.5\%$), CaO ($0.1 - 1\%$), FeO ($0.5 - 2\%$), SiO_2 ($50 - 55\%$) und Al_2O_3 ($30 - 34\%$) (s. Anhang A). Die Fe-Gehalte nehmen mit zunehmendem K-Gehalt zu, die Na-, Ca-, Si- und Al-Gehalte ab. Bei den Proben VABM3 und VABM5 sind Unterschiede im Chemismus der Minerale, insbesondere des Plagioklases, innerhalb eines Dünnschliffes vorhanden.

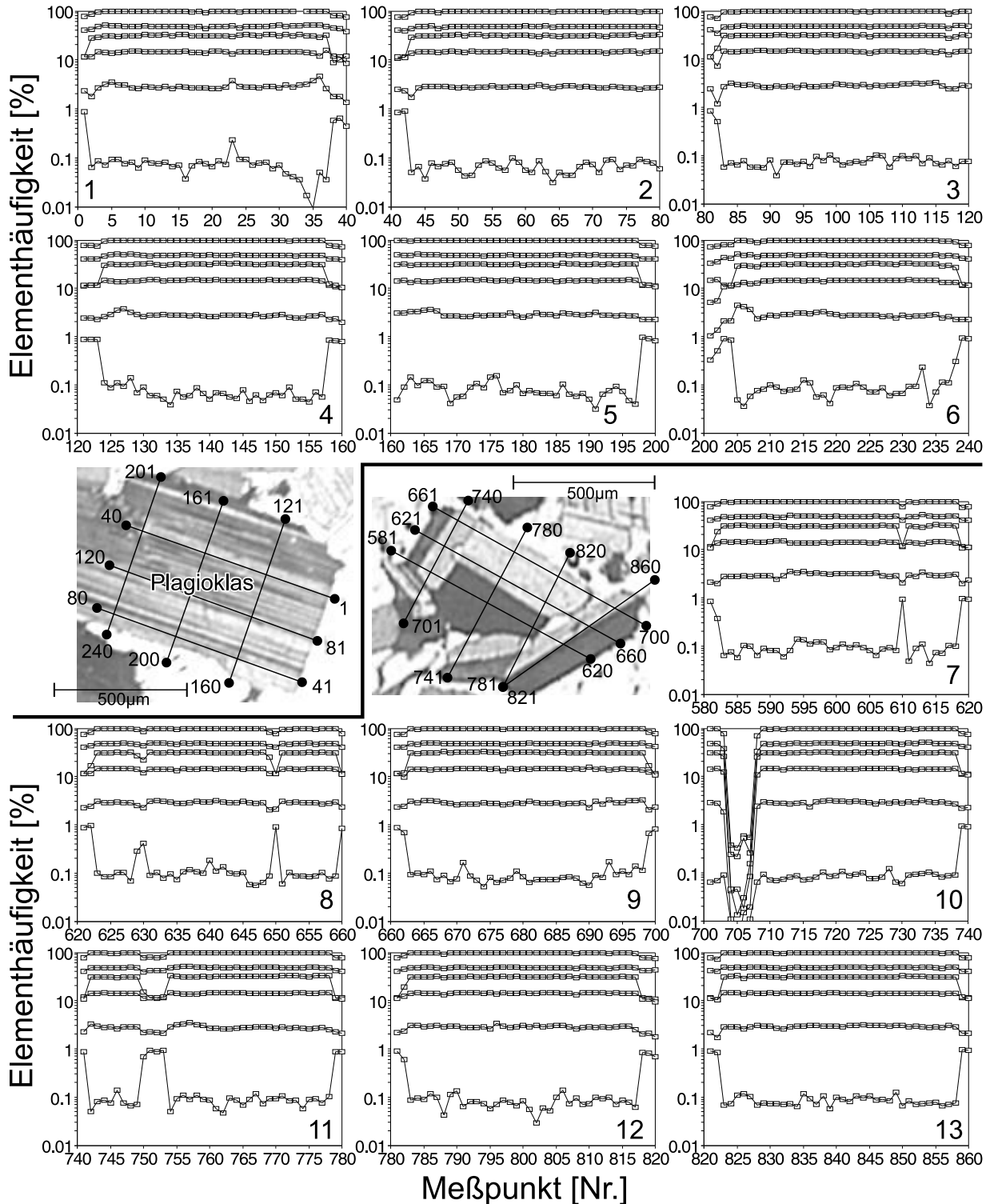


Abbildung 6.1: Mikrosondenmessungen in zwei Bereichen des Dünnschliffs der Gabbro-Probe FG1, die keine signifikante Variation in den Elementhäufigkeiten (K , Na , Ca , Al , Si) erkennen lassen; in jedem der dreizehn Diagramme sind K_2O , Na_2O , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und die Summe davon von unten nach oben aufgetragen; in den Photos sind jeweils die Anfangs- und Endpunkte der Meßreihen eingezeichnet

6.1.2 Röntgendiffraktometrie

Um die untersuchten Proben näher zu charakterisieren wurde jeweils eines der Präparate jeder Probe mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Frankenstein-Gabbro

Untersucht wurde je ein Präparat der drei für die Isotopenbestimmung neu aufbereiteten Proben FG1, FG2 und FG3. Die Ergebnisse werden in Diffraktogrammen mit 2Θ -Winkeln von 0 bis ca. 50° und vergrößert zur Identifizierung der Modifikation im Bereich $2\Theta = 28 - 33^\circ$ dargestellt.

In Abb. 6.2a) und b) sind die Röntgendiffraktogramme der Probe FG1 (von der nur ein Präparat hergestellt wurde) zu sehen. Alle im Diffraktogramm enthaltenen Linien sind typisch für Plagioklas. Eine weitere Mineral-Komponente kann nicht nachgewiesen werden.

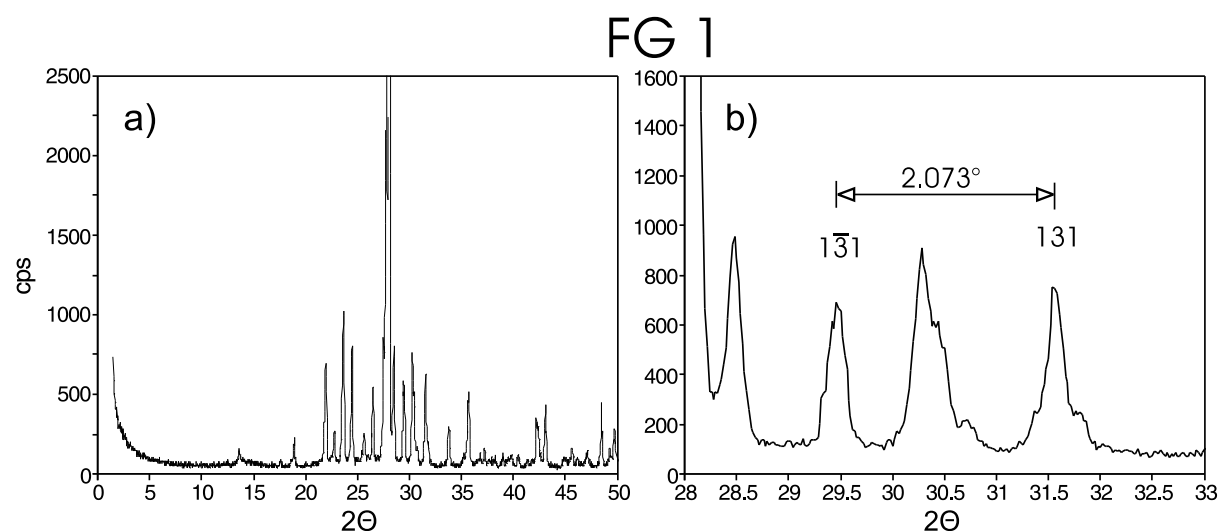


Abbildung 6.2: a) Diffraktogramm des Präparates der Probe FG1, mit ausschließlich für Plagioklas typische Linien; b) Vergrößerung des Spektrums bei $2\Theta = 28 - 33^\circ$

In Abbildung 6.3a) und b) sind die Diffraktogramme des Präparates FG2UII der Probe FG2 zu sehen. Hierbei handelt es sich um eine Plagiklas-Serizit-Mischung. Die im Diffraktogramm zu erkennenden wesentlichen Linien sind mit Buchstaben (M, P, C und K) den vier Präparatkomponenten zugeordnet. Die meisten Linien entsprechen der Plagioklas-Phase (P), die zweithäufigsten der Muskovit- bzw. Serizit-Phase (M). Das Präparat enthält minimal auch Kaolinit (K) und Chlorit (C).

Die erkannten Muskovit/Serizit-Linien charakterisieren den in diesem Präparat enthaltenen Serizit als einen 1M-Polytyp. Das Vorhandensein von 2M-Polytypen ist nicht völlig ausgeschlossen, da die relevanten Linien für die exakte Typen-Zuordnung durch Plagioklaslinien überlagert werden.

Das Präparat FG3/4BIII der Probe FG3 ist ebenfalls eine Plagioklas-Serizit-Mischung. Abb.

6.4a) und b) zeigt seine Diffraktogramme. Das Präparat zeigt hauptsächlich Plagioklas (P) und Serizit (M), enthält etwas mehr Kaolinit (K) und Chlorit (C) als das Präparat FG2UII. Der enthaltene Muskovit/Serizit läßt sich hier ebenfalls (mit derselben Einschränkung wie bei dem Präparat FG2UII) als 1M-Polytyp identifizieren.

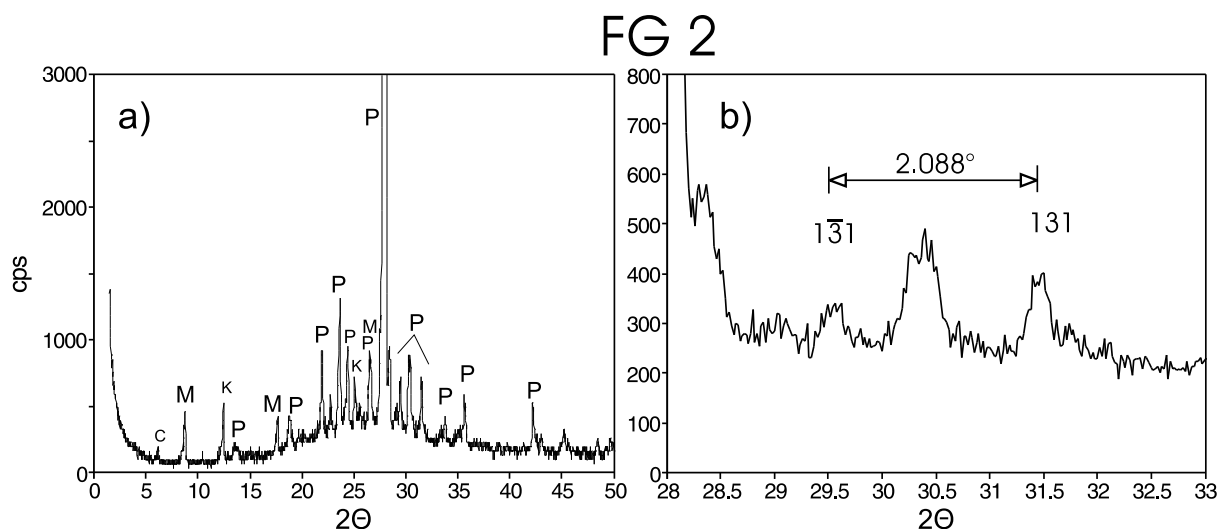


Abbildung 6.3: a) Diffraktogramme des Präparates FG2UII der Probe FG2, P = Plagioklas, M = Muskovit, K = Kaolinit, C = Chlorit, b) Vergrößerung des Spektrums bei $2\Theta = 28 - 33^\circ$

Abb. 6.5 zeigt die Unterscheidung der Plagioklas-Modifikationen anhand der Reflexe 131 und 131-bar der drei Präparate der Proben FG1, FG2 und FG3 (s. Abb. 6.2b) - 6.4b)). Die An-Gehalte wurden mittels der mit der Mikrosonde bestimmten Elementgehalte berechnet (s. Tab. 6.1).

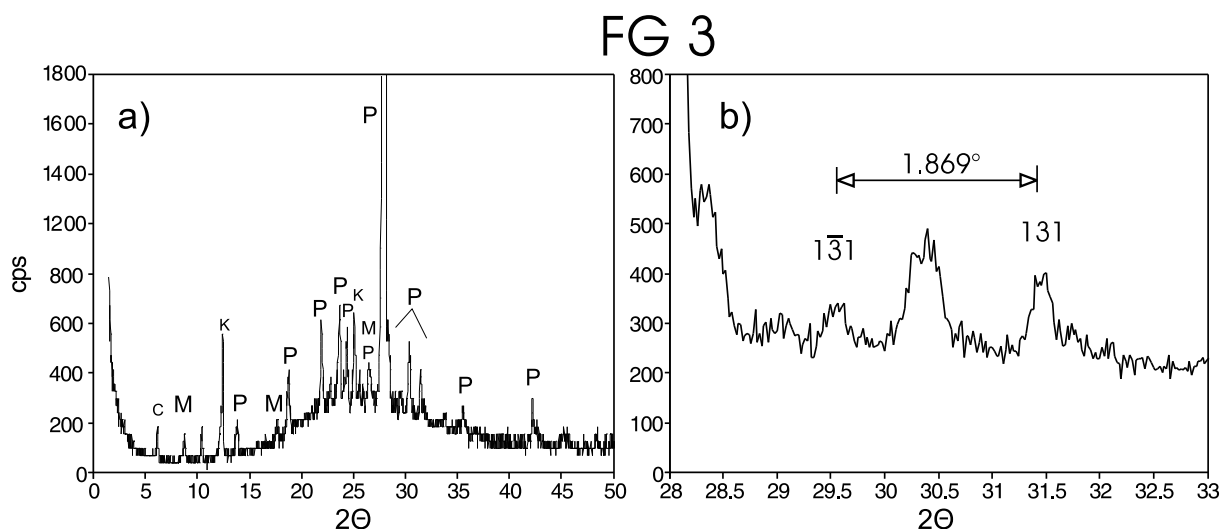


Abbildung 6.4: a) Diffraktogramme des Präparates FG3/4BIII der Probe FG3, P = Plagioklas, M = Muskovit, K = Kaolinit, C = Chlorit, b) Vergrößerung des Spektrums bei $2\Theta = 28 - 33^\circ$

Bei den Plagioklasen des Frankenstein-Gabbros handelt es sich um Tieftemperatur-Plagioklase. Allerdings ist die Unterscheidung von Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen bei Anorthitgehalten wie denen der Proben FG1 und FG2 (von 70% und mehr) sehr schwierig, da sich die Linien für Hoch- und Tieftemperaturplagioklas hier treffen. Ganz eindeutig kann nur die Probe FG3 mit einem Anorthitgehalt von ca. 60% als Tieftemperatur-Plagioklas ausgewiesen werden.

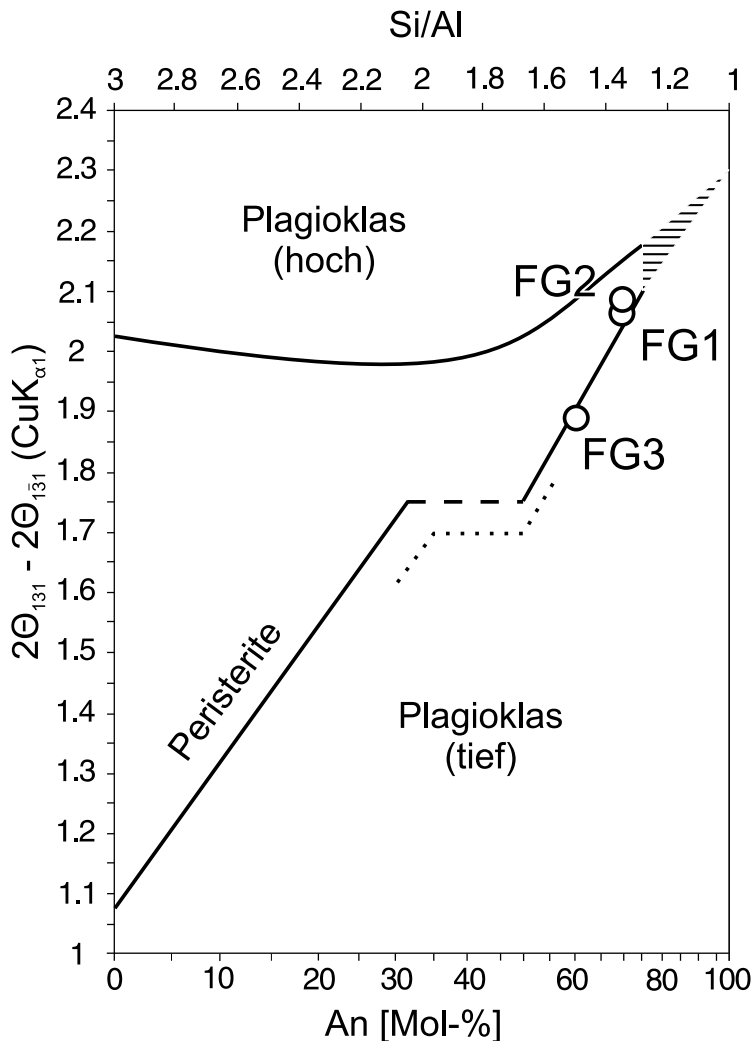


Abbildung 6.5: $\text{CuK}\alpha_1$ -Linien-Beziehung zwischen dem Chemismus der Plagioklase und der Differenz der 2θ -Winkel 131 und $\bar{1}31$ (nach BAMBAUER et al. 1967); eingetragen sind die Proben FG1, FG2 und FG3

Bande-Médiane-Andesit

Von den Proben des Bande-Médiane-Andesits wurden fünf Präparate der vier Proben untersucht. Es wurden beide Präparate der Probe VABM5 untersucht, weil die bei den Mikrosondenmessungen gefundenen Unterschiede in den Elementgehalten der Plagioklase bzw. Serizite das erforderlich machten. Von den anderen Proben wurde nur je ein Präparat untersucht.

Abb. 6.6a) und b) zeigen die Röntgendiffraktogramme der Präparate MO4, VABM5A und VABM5B. Zur Identifizierung der Plagioklasmodifikation sind in den Einsätzen c) und d) jeweils die Bereiche $2\theta = 28 - 33^\circ$ vergrößert dargestellt.

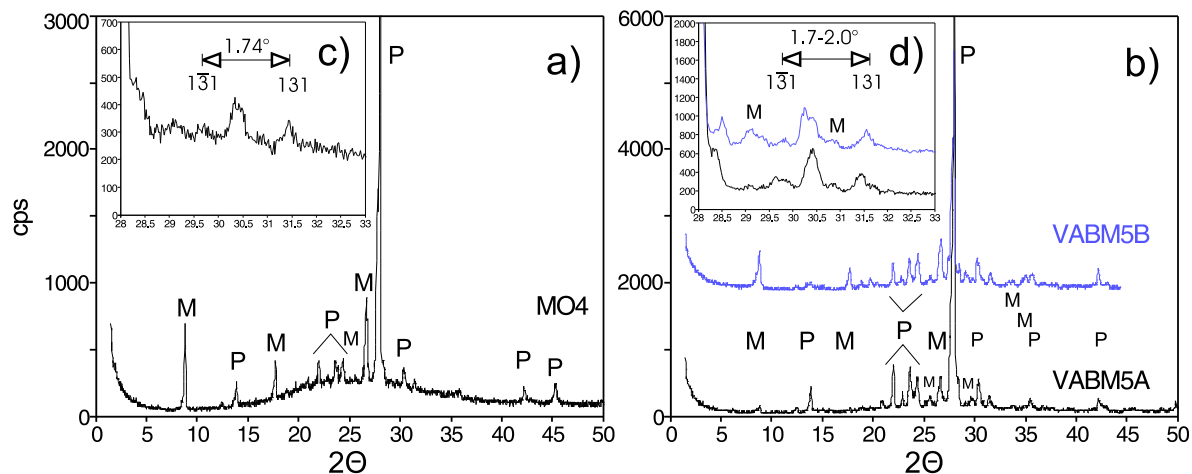


Abbildung 6.6: a) Diffraktogramm des Präparates MO4, b) desgleichen der Präparate VABM5A, VABM5B; die Hauptreflexe sind markiert (P = Plagioklas, M = Muskovit); c), d) Vergrößerung der Diffraktogramme im Bereich $2\Theta = 28 - 33^\circ$

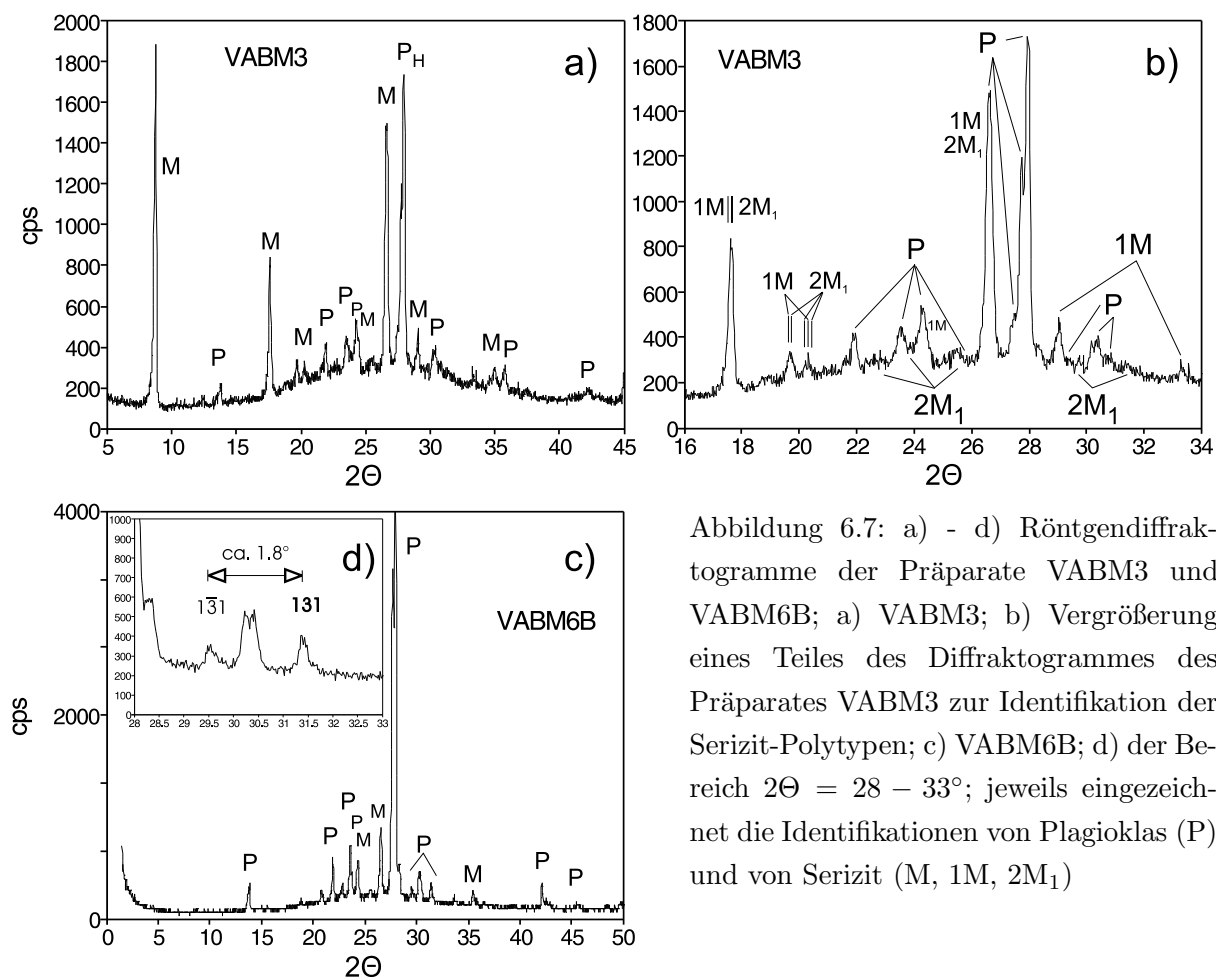


Abbildung 6.7: a) - d) Röntgendiffraktogramme der Präparate VABM3 und VABM6B; a) VABM3; b) Vergrößerung eines Teiles des Diffraktogrammes des Präparates VABM3 zur Identifikation der Serizit-Polytypen; c) VABM6B; d) der Bereich $2\Theta = 28 - 33^\circ$; jeweils eingezeichnet die Identifikationen von Plagioklas (P) und von Serizit (M, 1M, 2M₁)

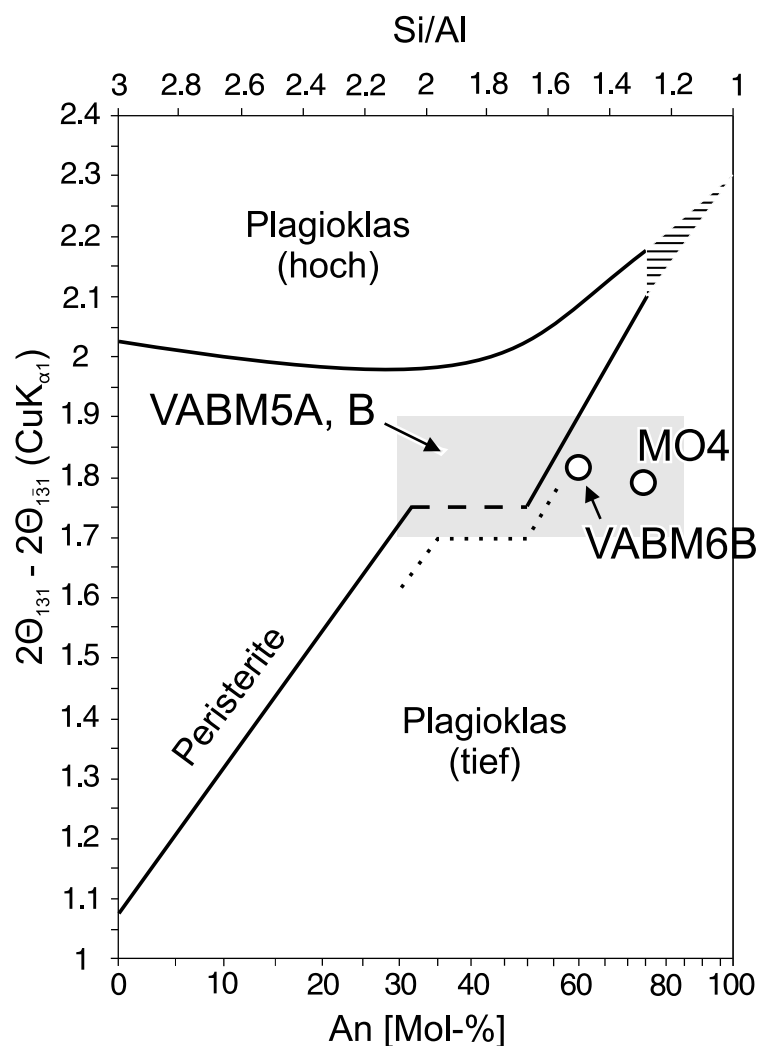


Abbildung 6.8: $\text{CuK}\alpha_1$ -Linien-Beziehung zwischen dem Chemismus der Plagioklase und der Differenz der 2Θ -Winkel 131 und $\bar{1}\bar{3}1$ (nach BAMBAUER et al. 1967); eingetragen sind die Präparate MO4 und VABM6B, sowie der Bereich (grau hinterlegt) für die Präparate der Probe VABM5, An-Gehalte s. Tab. 6.1)

Bei dem Präparat MO4 lassen sich im Diffraktogramm anhand der markierten Linien nur die Komponenten Plagioklas und Serizit nachweisen. Die Muskovit/Serizit-Phase läßt sich wie bei den Frankenstein-Gabbro-Proben nicht eindeutig charakterisieren (1M, 2M), da die zur Identifikation der Polytypen der Serizite notwendigen Linien von Plagioklaslinien überlagert werden.

Die Präparate VABM5A und VABM5B, zwei unterschiedliche Separate der Probe VABM5, sind Plagioklas-Serizit-Mischungen. Die Identifikation des Serizits ist bei diesen Präparaten wiederum nicht eindeutig. Er kann als 1M-Polytyp identifiziert werden, wobei ein Anteil von 2M-Polytypen nicht ausgeschlossen werden kann.

Das Präparat VABM3 besitzt einen K-Gehalt von 4.72% und damit einen Serizit-Anteil von ca. 60%. In seinem Diffraktogramm (Abb. 6.7a)) sind die Linienhöhen einiger Reflexe der beiden Phasen Plagioklas (P) und Muskovit/Serizit (M) gleich groß. Aufgrund des hohen Serizit-Anteils ist die Hauptplagioklaslinie, gekennzeichnet mit P_H , deutlich niedriger als bei den anderen hier untersuchten Präparaten. Die Serizitlinien treten hierbei stärker hervor und es ist andeutungsweise zu erkennen, daß es zwei verschiedene Typen von Serizit gibt, einen 1M- und einen $2M_1$ -Polytyp (Abb. 6.7b)).

Bei dem Präparat VABM6B (Abb. 6.7c)) können Plagioklas (P) und Serizit (M) als Phasen ausgemacht werden. Wegen des vergleichsweise höheren Plagioklasanteils ist wiederum keine Unterscheidung von Serizit-Polytypen möglich.

Analog zu den Frankenstein Resultaten sind in Abb. 6.8 sind die An-Gehalte über den $(131 - \bar{1}\bar{3}1) - 2\Theta$ -Werten für die Präparate MO4, VABM6B, VABM5A bzw. VABM5B aufgetragen. Für die Präparate der Probe VABM5 ließen sich keine einheitlichen Werte für den An-Gehalt (s. Tab. 6.1) sowie die $(131 - \bar{1}\bar{3}1) - 2\Theta$ -Wert angeben (s. Abb. 6.6d)). Dies ist einmal wohl auf das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Plagioklase in dieser Probe bzw. den daraus gewonnen Präparaten zurückzuführen; zum anderen auf die Verbreiterung der 131- bzw. $\bar{1}\bar{3}1$ -Linien. Für das Präparat VABM3, mit ebenfalls unterschiedlichen An-Gehalten der Plagioklase (s. Tab. 6.1), ließ sich kein $(131 - \bar{1}\bar{3}1) - 2\Theta$ -Wert angeben, da die Linienhöhe der Plagioklaslinien aufgrund des relativ geringen Plagioklasanteils dieses Präparates nicht groß genug waren um die Linien von denen der teilweise überlagernden Serizitlinien zu trennen (s. Abb. 6.7b)). Zu sehen ist in Abb. 6.8), daß es sich bei keinem der Präparate um einen Hochtemperatur-Plagioklas handeln kann.

6.1.3 Elektronenmikroskopie

Um die Beobachtungen mittels Lichtmikroskopie (s. UAb. 4.2.2.1) zu ergänzen und einigen ungeklärten Fragen nachzugehen (z.B. nach der Korngröße der Serizite), wurden von einigen Körnern der Proben des Gabbros und des Andesits, nach Anätzung mit Flußsäure, elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

Vom Gabbro wurden zwei Körner der Probe FG3 untersucht. Zu erkennen sind bei dem ersten Korn (Abb. 6.9 I) die feinen Adern der Serizitisierung (mit Pfeilen markiert). In den beiden vergrößerten Abbildungen (Abb. 6.9 II und III) sind die Korngröße und Kornform der Serizite zu erkennen. Die Serizite sind 1 - 5 μm -groß und besitzen idiomorphe bis hypidiomorphe Kristallstrukturen. Einige der in den Abbildungen erkennbaren Serizite sind durch Pfeile markiert.

Das zweite Korn ist etwas stärker serizitisiert und es existieren großräumig serizitisierte Bereiche (s. Abb. 6.10 I). Hier finden sich Serizite bis zu 10 μm Größe, aber auch solche mit nur einigen μm Durchmesser (s. Abb. 6.10 II). Überwiegend ist die kleinere Korngröße zu erkennen. Einige der Serizite mit unterschiedlichen Korngrößen sind mit Pfeilen markiert.

Von den Andesit-Proben wurden ein Korn der Probe MO4 und zwei Körner der Probe VABM5 elektronenmikroskopisch untersucht. In Abb. 6.13 ist ein frischer Plagioklas aus dem Präparat der Probe MO4 in einer REM-Totalaufnahme zu sehen. In diesem Präparat befinden sich neben völlig serizitfreien Plagioklasen auch zum Teil sehr stark serizitisierte Plagioklase, die hier nicht dargestellt sind.

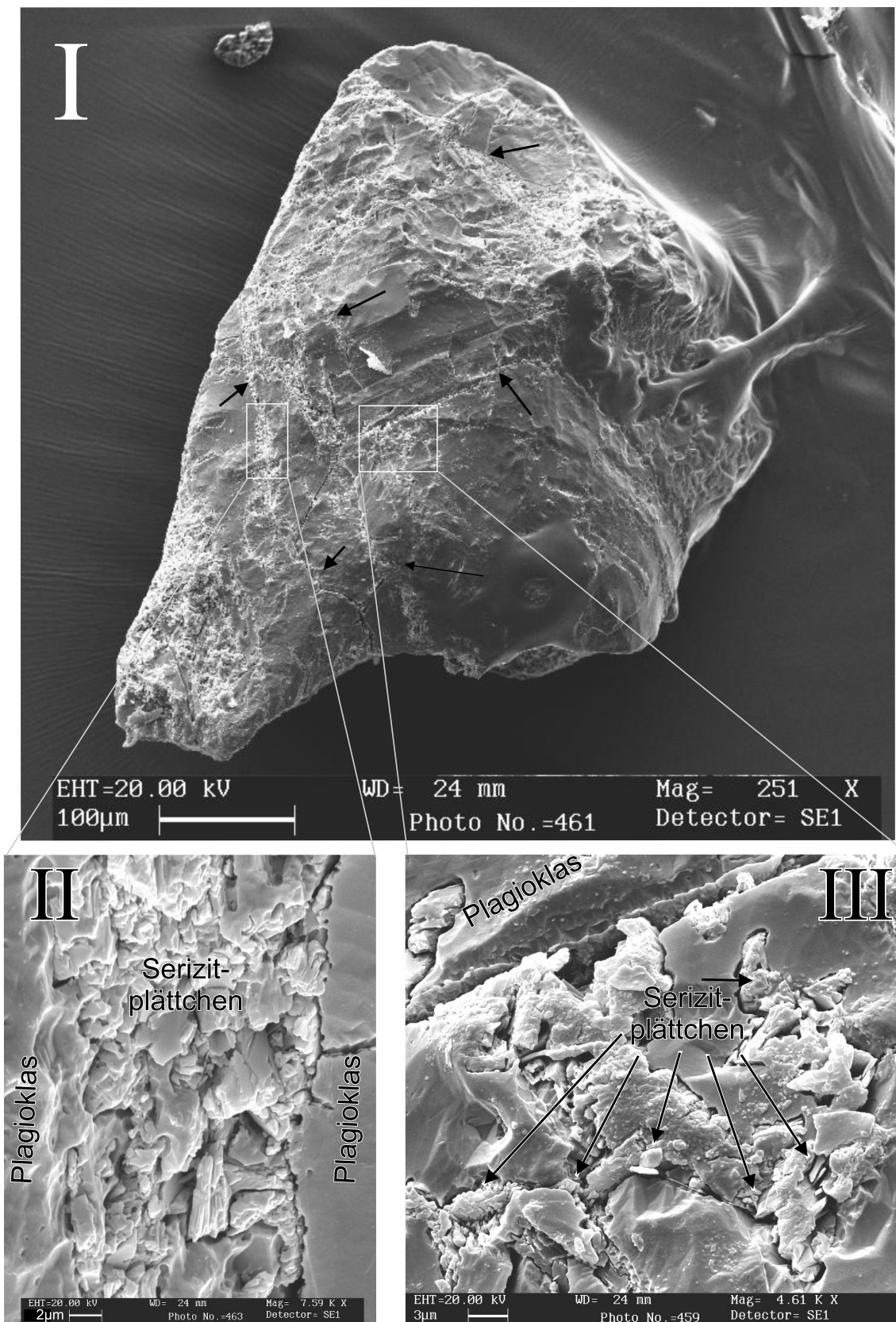


Abbildung 6.9: REM-Bilder eines Korns der Gabbro-Probe FG3:

I: Plagioklaskorn; die Pfeile markieren die feinen Serizitadern; II, III: Vergrößerungen des Korns mit Seriziten 1 - 5 μm ; einige erkennbare Serizite mit diesen Korngrößen sind mit Pfeilen markiert

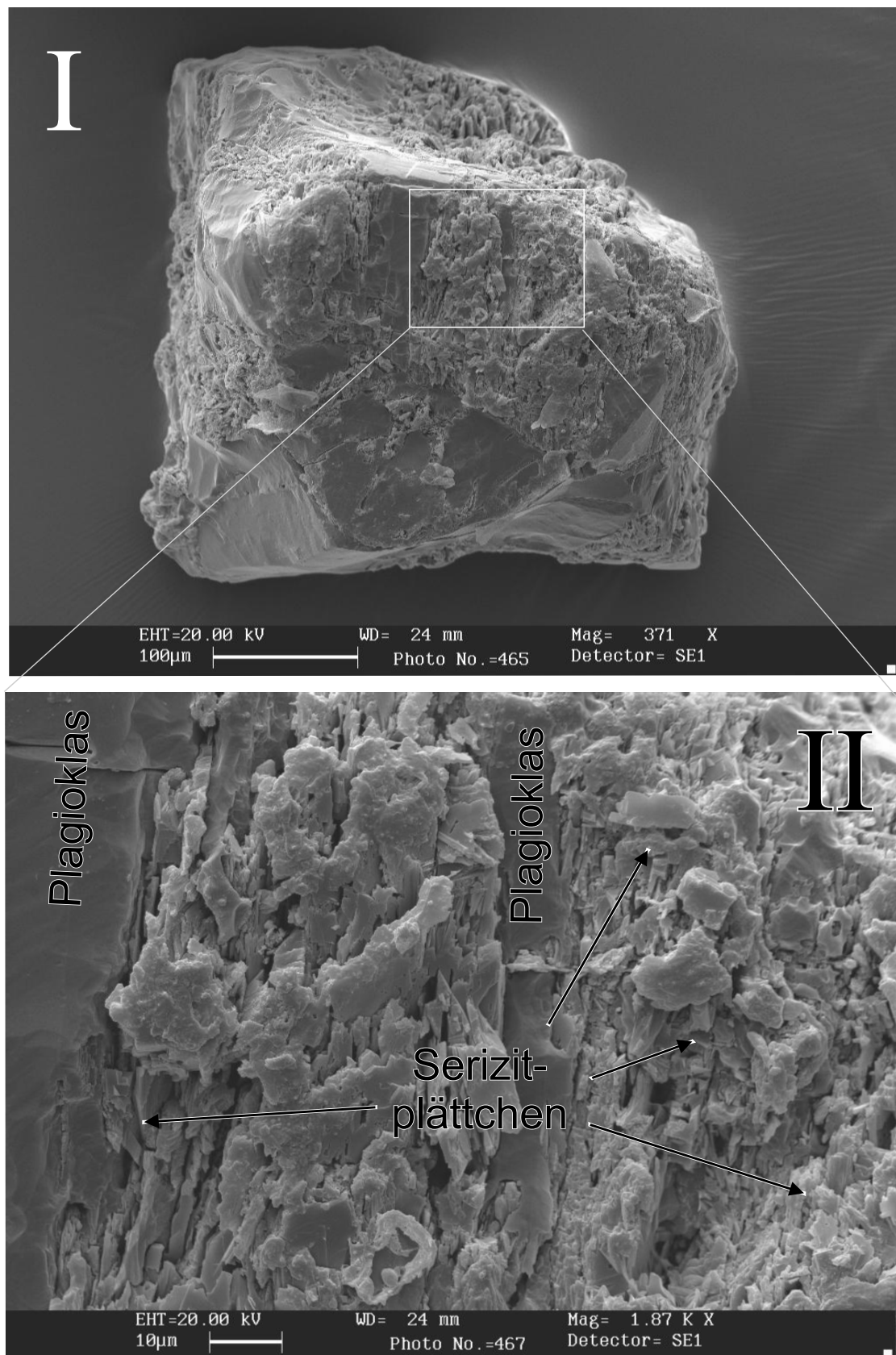


Abbildung 6.10: REM-Bilder eines Kornes der Gabbro-Probe FG3:

I: Gesamtansicht des Kornes mit großräumigen Serizitisierungen des Plagioklaskorns; II: Vergrößerung des Kornes, mit bis zu 10 µm-großen Seriziten, die Pfeile markieren einige Serizite mit unterschiedlichen Korngrößen

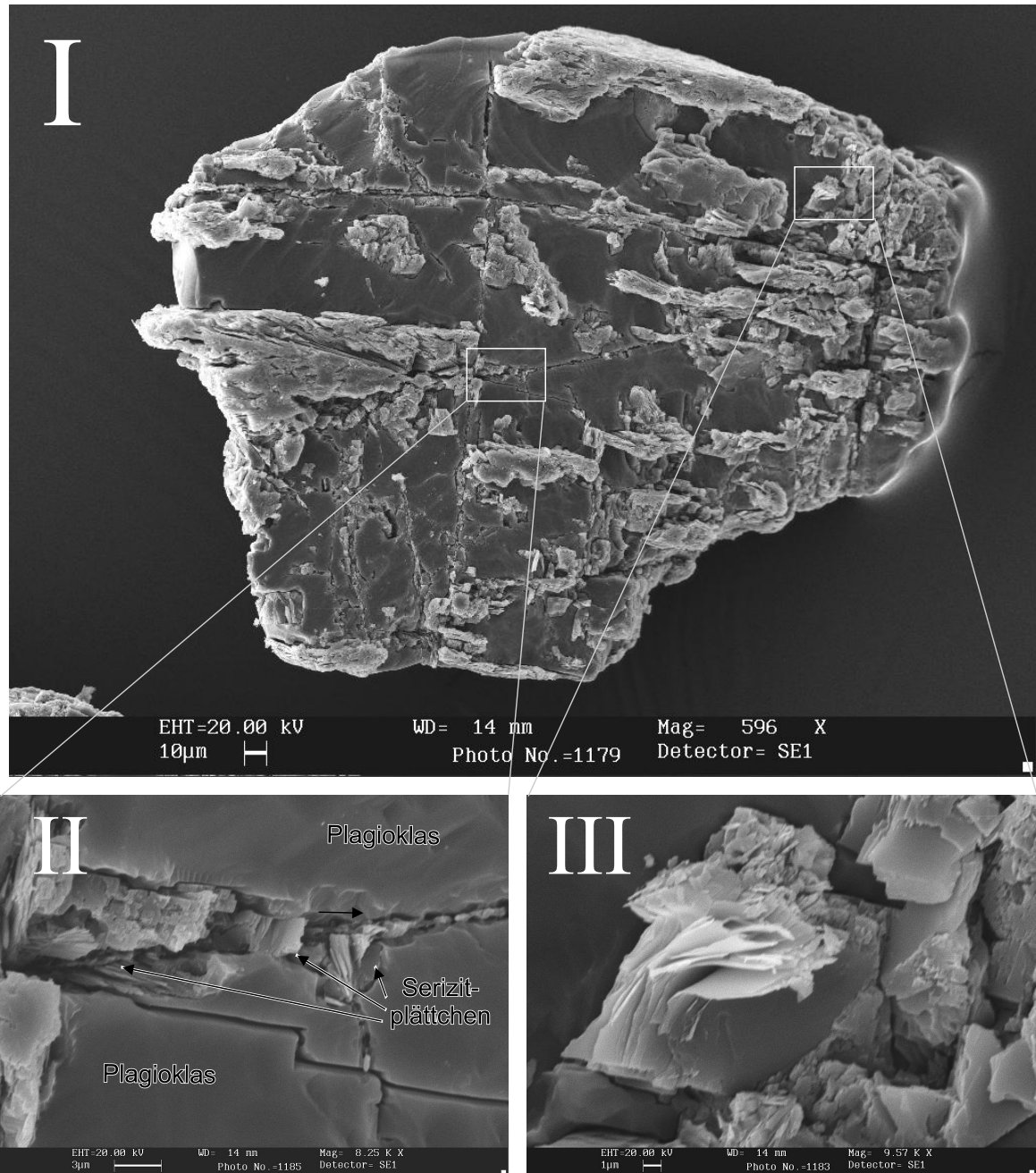


Abbildung 6.11: REM-Bilder eines Kornes der Probe VABM5:

I: teilweise serizitisiertes Plagioklas-Korn; II: in Rissen gewachsene, bis 5 µm-große Serizite (einige Plättchen durch Pfeile markiert); III: ca. 10 µm-großer idiomorpher Serizit

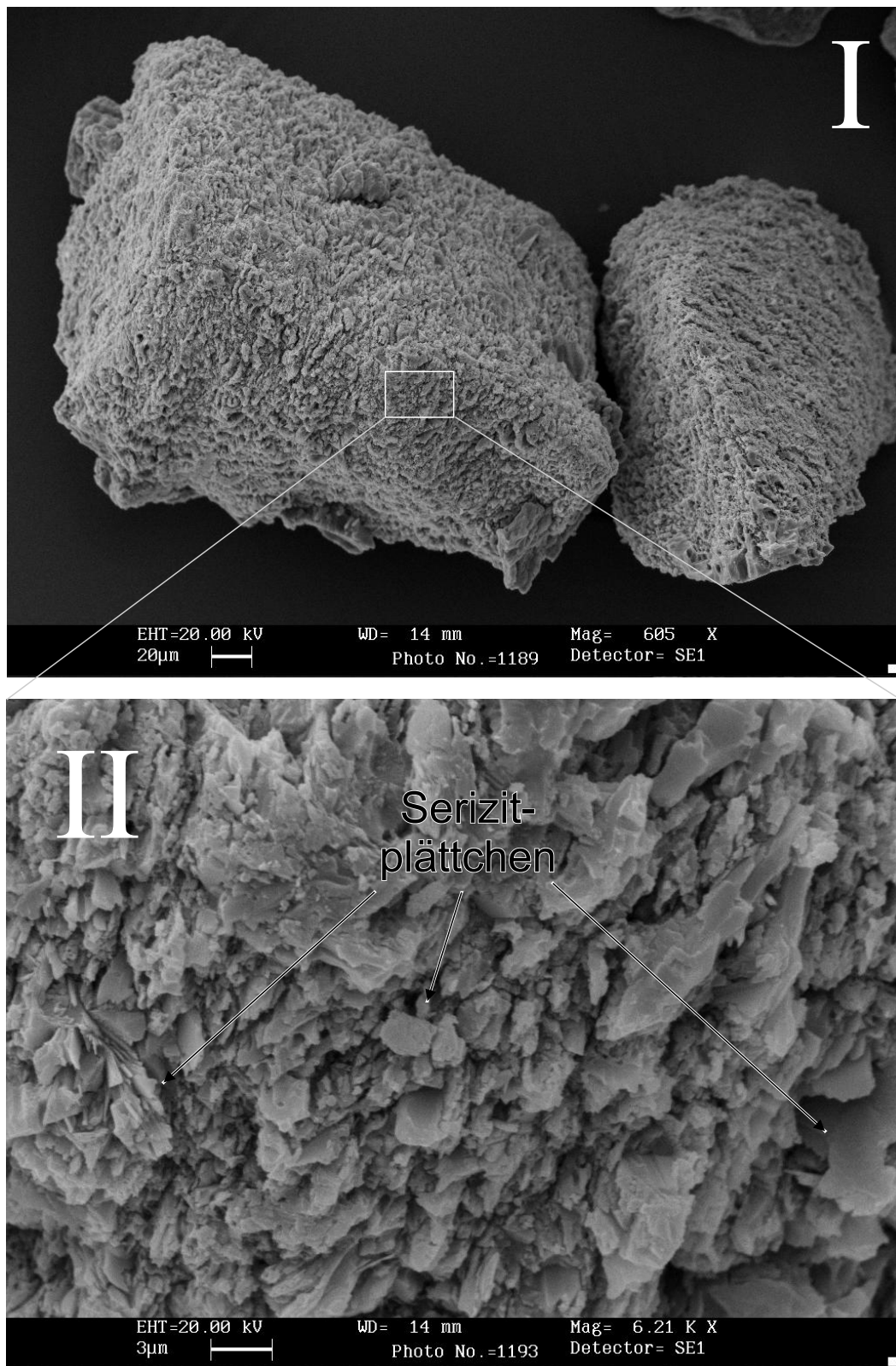


Abbildung 6.12: REM-Bilder zweier Körner der Probe VABM5:

I: sehr stark serizitisertes Plagioklaskorn; II: Vergrößerung des angezeigten Teilbereiches: unterschiedlich große (bis $5 \mu\text{m}$) idiomorphe bis hypidiomorphe Serizite (einige sind mit Pfeilen markiert)

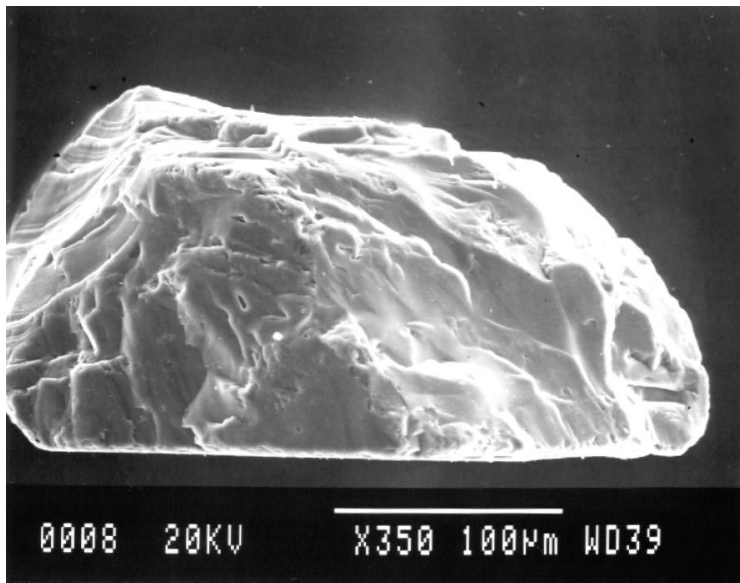


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme eines serizitfreien Plagioklaskornes des Präparates MO4

Bei dem ersten Korn von VABM5 (Abb. 6.11 I) ist deutlich zu sehen, daß sich der Plagioklas (dunkle Flächen) in der Flußsäure eher auflöste als der Serizit (helle Flächen). Die Vergrößerungen des ersten Korns zeigen ca. $10\ \mu\text{m}$ große idiomorphe Serizite (s. Abb. 6.11 III). In der zweiten Vergrößerung (s. Abb. 6.11 II) zeigen sich aber auch $< 5\ \mu\text{m}$ -große Serizite. Die größte Vergrößerung zeigt die Schichtstruktur eines Serizits (s. Abb. 6.11 III), die für ein Phyllosilikat typisch ist. Die Serizite sind hier großräumig aber auch in kleinen Rissen gewachsen.

Das zweite Korn (Abb. 6.12 I) ist weitaus stärker serizitisiert, so daß vom Plagioklas selbst kaum noch etwas zu sehen ist. Es sind im Allgemeinen in den Vergrößerungen nur kleinere Serizite ($< 5\ \mu\text{m}$) zu sehen (s. Abb. 6.12 II).

Mit Pfeilen markiert sind bei beiden Präparaten jeweils einige in den Abbildungen typischerweise zu erkennenden Serizite mit den beschriebenen Korngrößen.

6.1.4 Zusammenfassung

Für das Untersuchungsgebiet des Frankenstein-Gabbro (Steinbruch Nieder-Beerbach) konnten die von von KIRSCH (1989) gemachten Beobachtungen im wesentlichen bestätigt und erweitert werden. Bei den Plagioklasen handelt es sich um Labradorite mit 50 - 70 mol-% Anorthit-Gehalt mit Tieftemperatur-Modifikation. Daneben treten in dieser Probenlokation keine weiteren Vertreter der Feldspatgruppe auf. Der Kaliumgehalt der Plagioklase lag immer unter 0.3%, meist sogar unter 0.1%.

Die Plagioklase waren unterschiedlich stark serizitisiert. Der Serizitisierungsgrad reichte von unserizitisiert (15-1, 17-4, 19-6 bzw. FG1) über mittel (FG3) bis stark (FG2) serizitisiert, wobei der optisch erkennbare Serizitisierungsgrad innerhalb der Proben leicht schwankte. Die Serizitierung erfolgt bei diesen Plagioklasen meist entlang von Rissen in den Plagioklasen, z.T. auch räumlich, dann aber immer auf einen Bereich des Plagioklases begrenzt, d.h. die Serizitierung war nie homogen über den Plagioklas verteilt.

Die gebildeten Serizite besitzen ca. 7 - 7.5% Kalium und sind vorwiegend als 1M-Polytyp ausgebildet, wobei untergeordnet möglicherweise auch der 2M-Polytyp auftritt, was hier aber nicht bewiesen werden konnte (bei KIRSCH (1989) nachgewiesen). Ihre Korngröße ist variabel und es existieren im wesentlichen zwei Korngrößenbereiche von $<5\mu m$ und ca. $10\mu m$, wobei die kleinere Korngröße überwiegt. Sie besitzen meist hypidiomorphe, untergeordnet auch idiomorphe Kristallformen.

Neben den Mineralen Plagioklas und Serizit wurden in einigen Präparaten noch Kaolinit und Chlorit nachgewiesen, deren Einfluß auf die gemachten Untersuchungen und Auswertungen aufgrund ihrer geringen Anteile nur minimal sein kann. Sie enthalten nur vernachlässigbare Mengen an den für die Untersuchungen relevanten Elemente (wie K und Ca).

In den Andesiten des Bande-Médiane konnten Unterschiede in den Anorthitgehalten der Plagioklase ausgemacht werden (32 - 86 mol-%). Bei allen untersuchten Plagioklasen handelt es sich um die Tieftemperatur-Modifikation. Ebenso wie bei den Gabbro-Proben konnten keine weiteren Feldspäte gefunden werden. Die K-Gehalte der Plagioklase lagen bei den Andesiten zwischen 0.05 und 0.5%, wobei in einer Probe (VABM5) die Extremwerte der K-Gehalte innerhalb eines Dünnschliffes vorlagen.

Die Serizitisierungsgrade der Plagioklase waren von Probe zu Probe, aber auch innerhalb der einzelnen Proben extrem unterschiedlich. Die Proben enthielten zum Teil unserizitierten und extrem stark serizitierten Plagioklas. Die Serizitisierung erfolgte dabei großräumig oder relativ gleichmäßig über den gesamten Plagioklaskristall verteilt. Die Kaliumgehalte der Serizite lagen zwischen 7.5 und 8.5%. Meist lag der Serizit als 1M-Polytyp vor, wobei ein kleiner Anteil an 2M-Polytypen jeweils nicht ausgeschlossen ist. Bei der Probe VABM3 konnte dies sogar nachgewiesen werden. Die Serizite besitzen in diesen Proben meist idiomorphe, untergeordnet auch hypidiomorphe Kristallformen und haben Korngrößen von $<5\mu m$ und ca. $10\mu m$.

In den untersuchten Präparaten der Andesit-Proben konnten neben den beiden Mineralen Serizit und Plagioklas keine weiteren Mineralphasen identifiziert werden. Insgesamt ist das untersuchte Probenmaterial des Frankenstein-Gabbros einheitlicher als das der Vogesen-Andesite, was die chemische Zusammensetzung der Plagioklase und Serizite angeht. Der Serizitisierungsgrad und die Unterschiede in der Serizitisierung innerhalb einer Probe ist in den Andesit-Plagioklasen erheblich größer als in den Gabbro-Plagioklasen. Die chemische Zusammensetzung der Serizite innerhalb einer Probe schwankt bei den Andesiten mehr als bei den Gabbros.

Dies muß mit den unterschiedlichen Entstehungsbedingungen der Serizite bei Alteration(en) zurückzuführen sein. Diese können zu sehr unterschiedlichen Zeiträumen gelegen haben, eine Serizitisierung in einem kurzen Zeitraum könnte aber ebenfalls zu diesen Ergebnissen führen. Dies gilt für beide Probenahmegebiete, da in allen untersuchten Proben und Präparaten verschieden große und morphologisch verschiedene Serizite gefunden wurden. In den Andesit-Proben sind diese Unterschiede stärker ausgeprägt als bei den Gabbro-Proben

6.2 Konventionelle K-Ar- und $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -NA-Messungen

6.2.1 Frankenstein-Gabbro

6.2.1.1 Meßergebnisse

6.2.1.1.1 Grundlagen-Messungen

Zu Beginn der Messungen mußte überprüft werden, ob die Neutronenbestrahlung nennenswerte Mengen an Argon aus den serizitisierten Plagioklasen entfernt (vgl. UAb. 2.3.3.3), wie dies für verschiedene Minerale (vgl. u.a. HESS & LIPPOLT 1986) und Serizitanreicherungen (s. KIRSCH 1989) bekannt ist.

Um festzustellen, ob die Neutronenaktivierung bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern und Intensitäten zu Verlusten von Argon führt, sei es durch Rückstoß oder Erhitzung der Probe, wurden Ampullenknackexperimente (s. HESS & LIPPOLT 1986) mit vier Präparaten durchgeführt. Dies wurde mit Bestrahlungen an den zwei Standorten GKSS Geesthacht (FRG-1) und KFA Jülich (FRJ-2) untersucht, die für die Aktivierung zur Verfügung stehen. Zu diesem Zweck wurden jeweils die Präparate FG2A bzw. FG3F (GKSS) und FG2C bzw. FG3/2A (KFA) ausgesucht. Tabelle 6.2 zeigt einen Überblick über die Bestrahlungsdauer und die Bestrahlungsintensität und die aus den Präparaten verlorenen, für die Untersuchungen relevanten Argon-Isotope.

Tabelle 6.2: Knack-Ampullen-Daten der Präparate FG2A, FG2C, FG3F und FG3/2A, Bestrahlungsdauer, gesamte Bestrahlungsintensität (schnelle Neutronen), Argon-Verluste

Probe	Ort	Bestr.- dauer [d]	Intens. (Ges.) [n/cm ²]	Verluste [%]		
				³⁷ Ar	³⁹ Ar	⁴⁰ Ar*
FG2A	FRG-1	20	$5 \cdot 10^{19}$	0.6	0.5	ca. 0.3
FG2C	FRJ-2	1	$5 \cdot 10^{18}$	0.2	0.6	ca. 0.03
FG3F	FRG-1	20	$5 \cdot 10^{19}$	0.2	0.5	ca. 0.3
FG3/2A	FRJ-2	1	$5 \cdot 10^{18}$	0.1	0.9	ca. 0.7

Der Verlust von ^{39}Ar und ^{37}Ar lag bei allen Messungen unter 1%. Der Verlust an radiogenem Argon konnte nur ungenau abgeschätzt werden, da eine Fraktionierung der Isotope bei der Ampullenevakuierung (auf ca. 10^{-5} mbar) nicht ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchungen zeigen damit, daß keine nennenswerten Mengen an ^{39}Ar , ^{37}Ar und $^{40}\text{Ar}^*$ in die Ampulle verloren gehen und die Argon-Verluste unabhängig von der Bestrahlungsdauer und der Bestrahlungsintensität sind. Aus diesen Gründen wurden alle weiteren Proben ohne Ampullenentgasung gemessen.

6.2.1.1.2 Serizitfreie bzw. unbeeinflusste Plagioklase

Drei Präparate (15-1, 17-4, 19-6), an denen KIRSCH (1984, 1989) bereits Datierungen vorgenommen hatte, die den gleichen Alterswert wie Zirkon- und Hornblende-Datierungen ergeben

hatten (s. Ab. 4.2.2.1), wurden erneut untersucht. Die Frage der ungewöhnlichen Spektrenformen (vgl. Ab. 3.3.1, Abb. 3.3) und der niedrigen und hohen Alterswerte einzelner Schritte in den Spektren der Präparat-Aliquote (15-1 und 15-1/2) der Probe 15-1 blieb bei ihm unbeantwortet. Eine Hypothese zur Entstehung dieser Spektren, die auf Konzentration des im Plagioklas enthaltenen Kaliums auf wenige Punkte beruht, wurde in Ab. 3.4.2 gegeben. Um diesen Befund weiter abzuklären, wurden neben den oben genannten drei Stufenentgasungen ein neues Präparat dieser Art (FG1s der Probe FG1) in einer Stufenentgasung untersucht.

Bei den Proben von KIRSCH (1989) handelt es sich um Plagioklase aus einem Olivineukrit (15-1) sowie aus zwei Gabbros (17-4, 19-6). Für die zwei Präparate der Probe 15-1 erhielt er Alterswerte von 362 ± 16 Ma und 351 ± 9 mit K- und Ca-Gehalten von 0.06% und 9.1%. In Abb. 3.3 (S. 58) sind die Stufenentgasungsspektren seiner Messungen zu sehen. Alle neuen Messungen der drei Präparate tragen das Kürzel *a*, alle alten Messungen den Originalnamen.

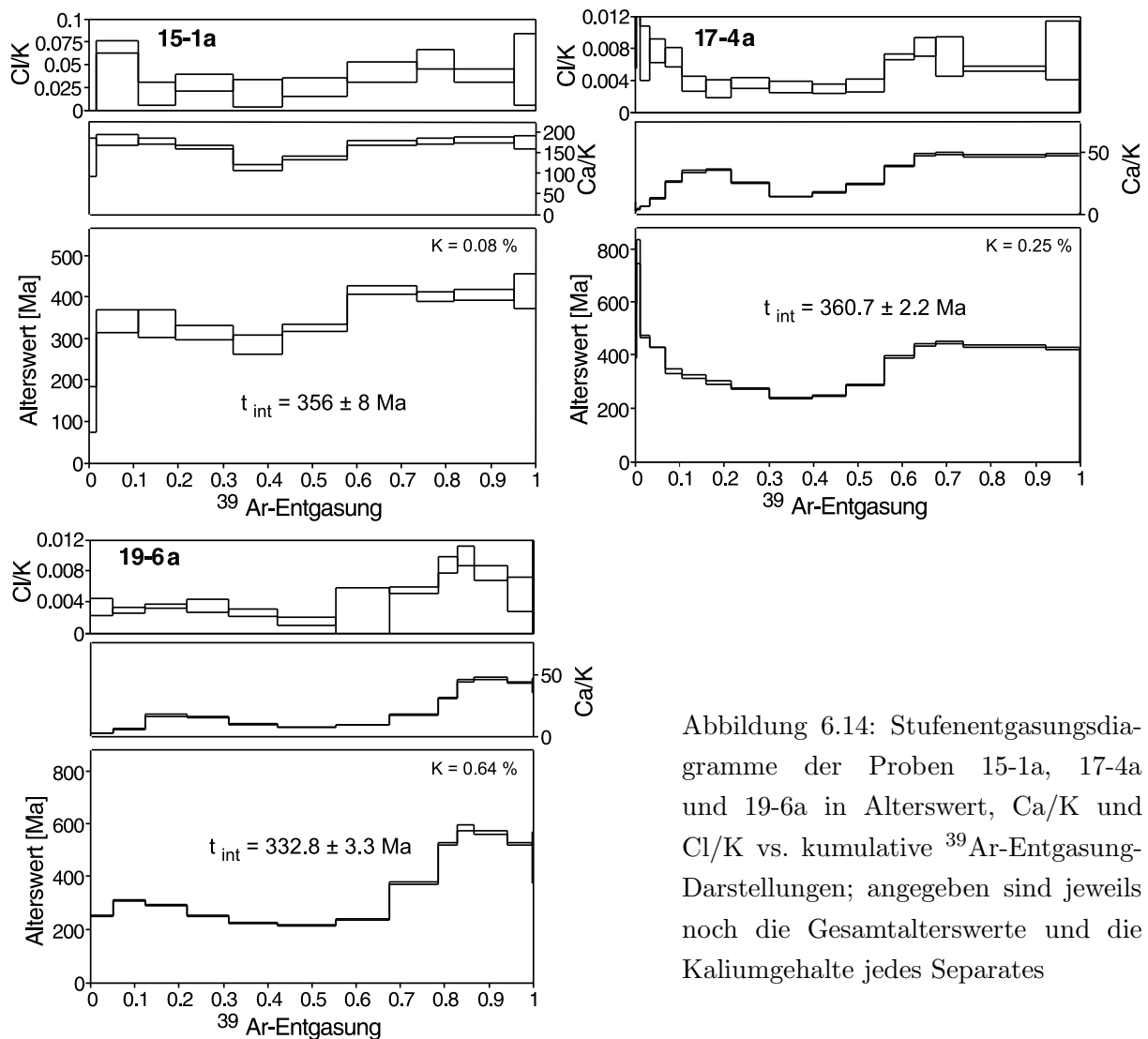


Abbildung 6.14: Stufenentgasungsdiagramme der Proben 15-1a, 17-4a und 19-6a in Alterswert, Ca/K und Cl/K vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasung-Darstellungen; angegeben sind jeweils noch die Gesamtalterswerte und die Kaliumgehalte jedes Separates

Wegen der geringen Plagioklas-Menge und um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, wurden bei der Nachmessung der Probe 15-1 weniger Schritte als bei KIRSCH (1989) gemessen (vgl. Abb. 6.14, 15-1a). Diese Messung ergab einen Alterswert von 356 ± 8 Ma und über die ^{39}Ar - bzw. ^{37}Ar -Mengen berechnete K- bzw. Ca-Gehalte von 0.08% und 10.3%. Die Meßwerte und die Spektrenverläufe der alten und der neuen Messungen stimmen innerhalb der Fehler gut überein und die gemessenen Spektren gleichen einander. Es gibt ebenfalls eine relativ gute Übereinstimmung mit mittels Mikrosonde ermittelten K- und Ca-Gehalten (0.063 ± 0.015 %; 9.73 ± 0.16 %, vgl. Tab. 6.1).

Die Präparate 17-4 und 19-6 waren von Kirsch in nur drei Stufen gemessen worden. Die Alterswerte betragen für die Präparate 17-4 358 ± 10 Ma bei K- und Ca-Gehalten von 0.21% und 7.5% bzw. für 19-6, 358 ± 7 Ma bei K- und Ca-Gehalten von 0.34% und 6.6%. Die hier durchgeführten neuen Messungen ergaben für das Präparat 17-4a 360.7 ± 2.2 Ma bei K: 0.25%, Ca: 8.1% und für das Präparat 19-6a 332.8 ± 3.3 Ma bei K: 0.64%, Ca: 7.0%. Die K- bzw. Ca-Gehalte der Plagioklase die über die Mikrosonde ermittelt wurden ergaben bei dem Präparat 17-4 0.090 ± 0.030 bzw. 7.40 ± 0.29 % und bei 19-6 0.22 ± 0.06 bzw. 8.0 ± 0.6 %. Die Daten sind in Tab. 6.4 aufgelistet.

Bei allen Präparaten ergab sich ein unregelmäßiges Spektrum. Einige Schritte (insbesondere zu Ende der Spektren) zeigen hohe Alterswerte und in der Mitte ein Minimum. Nach der Standardinterpretation könnte das auf Überschuß-Argon zurückzuführen sein, oder nach der Argumentation von KIRSCH (1989) auf alten Plagioklas und jungen Serizit. Die Ca/K- bzw. Cl/K-Spektren folgen in ihrem Verlauf mehr oder weniger den Alterswertspektren. Allerdings gibt es in den ersten Schritten signifikante Unterschiede zwischen Ca/K- und Cl/K-Spektren.

Das Präparat 19-6a hat das höchste Alterswert-Maximum. Das Präparat 17-4a besitzt zu Beginn des Spektrums erhöhte Alterswerte. Die Ca/K-Spektren dieser beiden Präparate haben einen ähnlichen, zum Präparat 15-1a aber verschiedenen Verlauf.

Von der Probe FG1 wurden mehrere Präparate gemessen. Es wurden der Alterswert sowohl konventionell mittels K-Ar-Technik als auch über ein Spektrum mittels $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik ermittelt. Tab. 6.3 gibt einen Überblick über die zwei konventionellen und die Stufenentgasungsdatierung.

Tabelle 6.3: Meßwerte der Probe FG1a, b: konventionell; s: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Probe	EW [mg]	K [%]	Ca [%]	$^{40}\text{Ar}^*$ [nl/g]	$^{40}\text{Ar}^*$ [%]	Alterswert [Ma]
FG1a	187.82	0.10 ¹	–	1.418 ± 0.037	69	342 ± 22
FG1b	209.97	0.10 ¹	–	1.519 ± 0.040	68	351 ± 22
FG1s	1170.89	0.12 ²	12.1 ²	1.967 ± 0.021	71	379 ± 4

¹ bestimmt über Flammenphotometrie (s. UKap. 2.6), Fehler: 5%

² bestimmt über ^{39}Ar - bzw. ^{37}Ar -Gasmenge (s. Ab. 2.3.3)

Die Alterswerte der konventionellen Messungen stimmen innerhalb der Fehler überein. Der

Alterswert der Stufenentgasungsmessung (s. Abb. 6.15) liegt über denen der konventionellen Messungen und ebenfalls leicht über dem des Präparates 15-1a. Das Stufenentgasungsdiagramm zeigt wie bei den Messungen 15-1a, 17-4a und 19-6a ein sattelförmiges Spektrum, das wie das Präparat 19-6a auch einen sehr hohen maximalen Alterswert am Ende des Spektrums enthält. Dies kann nach der obigen Interpretation auf Überschuß-Argon oder verschiedenen alte Phasen zurückzuführen sein. Das Ca/K- und Cl/K-Spektrum folgt dabei wie bei den vorigen drei Präparaten dem Alterswertspektrum. Die aus den ^{39}Ar - bzw. ^{37}Ar -Menge berechneten K- bzw. Ca-Gehalte von FG1s unterscheiden sich mit 0.12 bzw. 14.5% leicht von denen der Mikrosondenmessung für den Plagioklas (0.079 bzw. 10.2%) und der flammenphotometrischen K-Gehaltsmessung (0.10%).

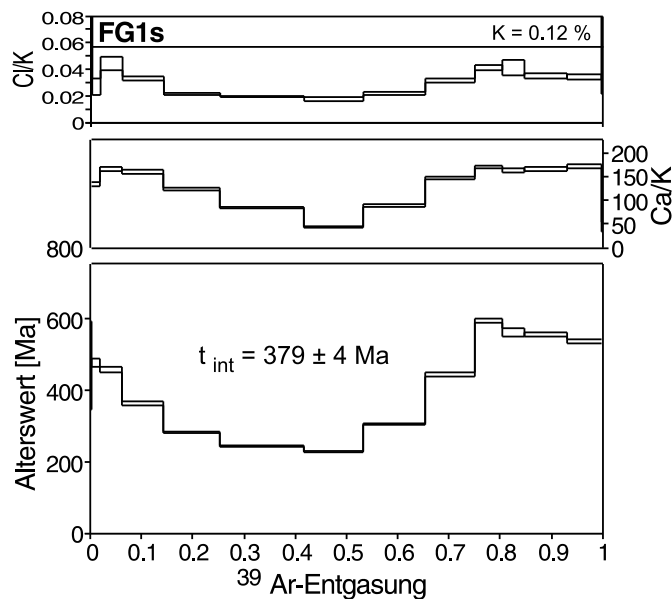


Abbildung 6.15: Stufenentgasungsdiagramme der Probe FG1s in einer Alterswert, Ca/K und Cl/K vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasung-Darstellung; angegeben ist noch der Gesamtalterswert und der Kaliumgehalt

Alle Stufenentgasungen dieser Präparate weisen unregelmäßige Spektren auf. Es besteht aber meist Übereinstimmung der integrierten Alter mit dem erwarteten Alterswert für die Intrusion bzw. die Abkühlung des Gabbros (s. UAb. 4.2.2.1). Einzige Ausnahme bildet das Präparat FG1s, welches evtl. durch Überschußargon erklärt werden kann. Die unregelmäßigen Spektrenverläufe können evtl. ebenfalls durch Überschußargon, Argon-Umverteilung oder ein Mehrkomponentensystem erklärt werden. Für die Entstehung des Spektrums der Probe 15-1 wurde bereits in Ab. 3.4.2 eine Hypothese entwickelt und es muß überprüft werden, ob diese Hypothese sich auf die anderen hier vorgestellten Messungen übertragen läßt.

6.2.1.1.3 Serizitisierte Plagioklase (FG2, FG3)

Von der Probe FG2 wurden sieben verschiedene Separate (s. Tab. 4.9) mittels der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik massenspektrometrisch untersucht. Aufgrund der schon sehr ausgeprägten Alteration konnte die Probe FG2 allerdings nur in einem relativ engen, und zudem vergleichsweise hohen K-Gehalt-Bereich (ca. 0.7 und 2.7%) nach den jeweiligen Plagioklas- und Serizitgehalten separiert werden.

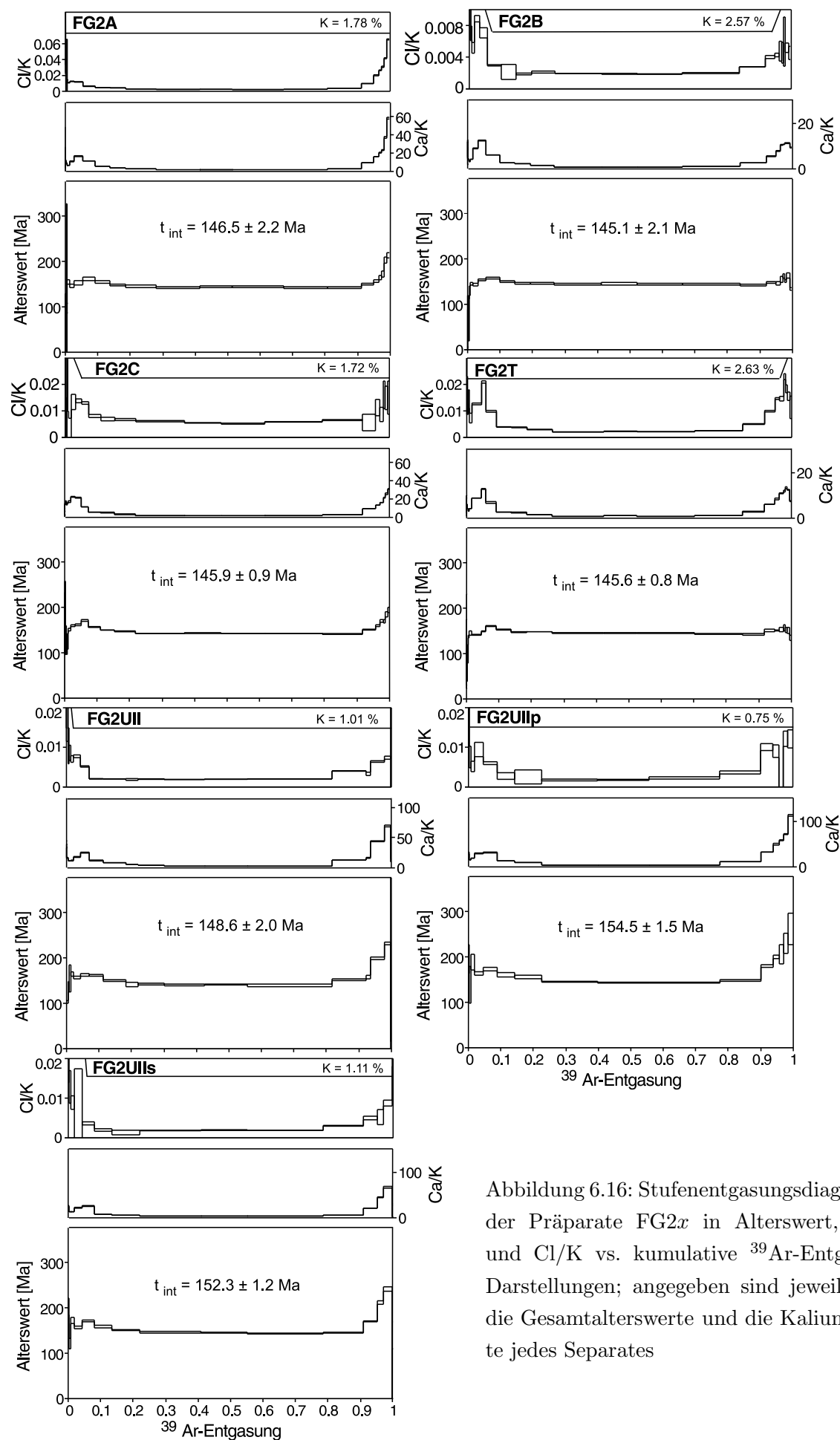


Abbildung 6.16: Stufenentgasungsdiagramme der Präparate FG2x in Alterswert, Ca/K und Cl/K vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasungsdarstellungen; angegeben sind jeweils noch die Gesamtalterswerte und die Kaliumgehalte jedes Separates

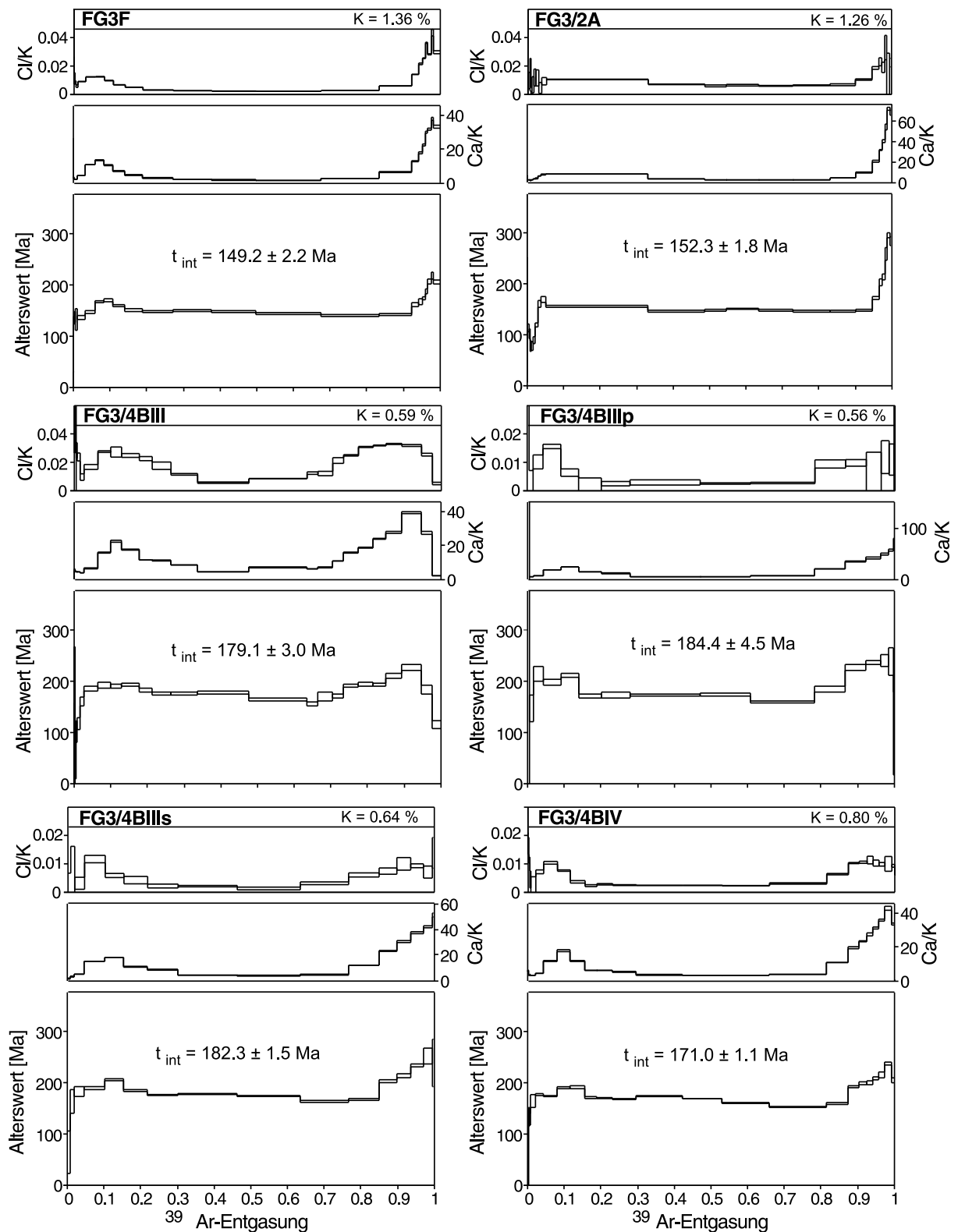


Abbildung 6.17: Stufenentgasungsdiagramme der Präparate FG3x in Alterswert, Ca/K und Cl/K vs. kumulative ^{39}Ar -Entgasung-Darstellungen; angegeben sind jeweils noch die Gesamtalterswerte und die Kaliumgehalte jedes Separates

Die Separate, die für die Ampullenknack-Experimente verwendet wurden, wurden ebenso wie die fünf anderen für die Untersuchungen ausgewählten Proben hochaufgelöst stufenentgast. Die Proben wurden normalerweise im Temperaturbereich zwischen 200 und 1550°C in Schritten von 50°C entgast. Abb. 6.16 zeigt alle Stufenentgasungsdiagramme der Präparate FG2*x*. Die Alterswerte der Separate liegen zwischen 145 und 155 Ma, bei Kaliumgehalten von 2.63 bis 0.75%.

Von der Probe FG3 wurden sechs Separate mit unterschiedlichen Kaliumgehalten hergestellt (s. Tab. 4.9) und anschließend neutronenaktiviert. Die beiden Ampullenknack-Präparate sowie vier weitere FG3-Präparate (FG3*x*) wurden anschließend in denselben Temperaturschritten wie die Präparate der Probe FG2 stufenentgast. Die Stufenentgasungsspektren sind in Abb. 6.17 dargestellt. Die Gesamt-Alterswerte der Präparate (FG3*x*) liegen zwischen 149 und 185 Ma, bei einer nur geringen Streuung der K-Gehalte von 0.56 bis 1.36%.

Die Spektrenform ist bei allen Präparaten der beiden Proben sehr ähnlich. Das Präparat mit dem kleinsten Alterswert hat das plateauähnlichste Spektrum, das Präparat mit dem höchsten Alterswert weicht von dieser Spektrenform am stärksten ab. Die Ca/K- und Cl/K-Spektren verlaufen meist ähnlich wie das jeweilige Altersspektrum.

6.2.1.2 Evaluierungen der Meßdaten

6.2.1.2.1 Kollektive Interpretation der Meßdaten mit Mischungsansatz

Deutung der Stufenentgasungs-Spektren

Für die Probe 15-1 und deren Präparate (15-1, 15-1/2, 15-1a) wurde in Ab. 3.4.2 eine Hypothese für die Entstehung des Entgasungsspektrums vorgestellt, die im Plagioklas vorhandene Kaliumkonzentrationspunkte postuliert und durch Argon-Umverteilung zu den beobachteten Spektren führt. Die von KIRSCH (1984, 1989) gemessenen Spektren konnten bestätigt werden. Das Spektrum des Präparates FG1s gleicht, bis auf den Anfang, dem der Präparate der Probe 15-1 und die Entstehung des Spektrums kann wohl auf dieselbe Art und Weise erklärt werden. Der andere Verlauf des Spektrums am Anfang und der etwas zu hohe Alterswert, könnten auf Überschuß-Argon und/oder durch während der Aufbereitung aufgenommenes Argon hindeuten. Dies ist anhand der vorliegenden Daten aber nicht zu entscheiden.

Die Präparate 17-4a und 19-6a wurden hier erstmals stufenentgast und zeigen einen etwas anderen Spektren-Verlauf als die Präparate der Probe 15-1. Hier reicht die Deutung mit K-Konzentrationen in bestimmten Bereichen des Minerals nicht aus. Es muß eine zweite Komponente angenommen werden, aus jungem und/oder altem Serizit, die den Entgasungsverlauf zusätzlich verändert.

Die Spektren von 17-4a und 19-6a ähneln denen der Präparate FG2*x* und FG3*x*. Letztere können analog zu KIRSCH (1989) als unterschiedliche Mischungen von altem Plagioklas und jungem Serizit gedeutet werden. Die unterschiedlichen Serizitanteile werden durch die unterschiedlichen K-Gehalte der Präparate angedeutet. Die Form der Spektren ist durch die unterschiedlichen Argon-Entgasungseigenschaften der beiden Komponenten festgelegt. Zu Beginn entgast

die durch Argon-Umverteilung dominierte Argon-Gasmenge (ca. 5-10% des kumulativ entgasten ^{39}Ar), ^{39}Ar wird von Serizit zu Plagioklas (\rightarrow Altersverjüngung des hier entgasenden Plagioklases) und ^{37}Ar von Plagioklas zu Serizit umverteilt (\rightarrow Erniedrigung des Ca/K-Verhältnisses durch Verlust von ^{37}Ar aus dem Plagioklas).

Ein Indiz dafür, daß der Anstieg der Alterswerte am Anfang des Spektrums nicht nur auf Argon-Umverteilung zurückzuführen ist, ist die Tatsache, daß bei kleineren K-Gehalten, d.h. bei höheren Plagioklas-Anteilen, das Maximum des Alterswertes am Anfang des Spektrums höher ist als bei den Präparaten mit hohen K-Gehalten, d.h. größeren Serizit-Anteilen. Dasselbe gilt für die Ca/K-Verhältnisse (vgl. Abb. 6.18). Dies müßte bei einem reinen Umverteilungsphänomen genau umgekehrt sein, da der Serizit-Anteil bei kleinerem K-Gehalt kleiner ist und deswegen auch der Umverteilungseffekt im Bezug auf die jeweiligen Alterswerte von Plagioklas und Serizit. Das Entgasungsschema und auch die Umverteilung spielen bei der Höhe dieser Maxima eine Rolle, da das Maximum des Alterswertes bei unterschiedlich gewählten Schrittweiten der Temperatur sich erhöhen bzw. erniedrigen kann.

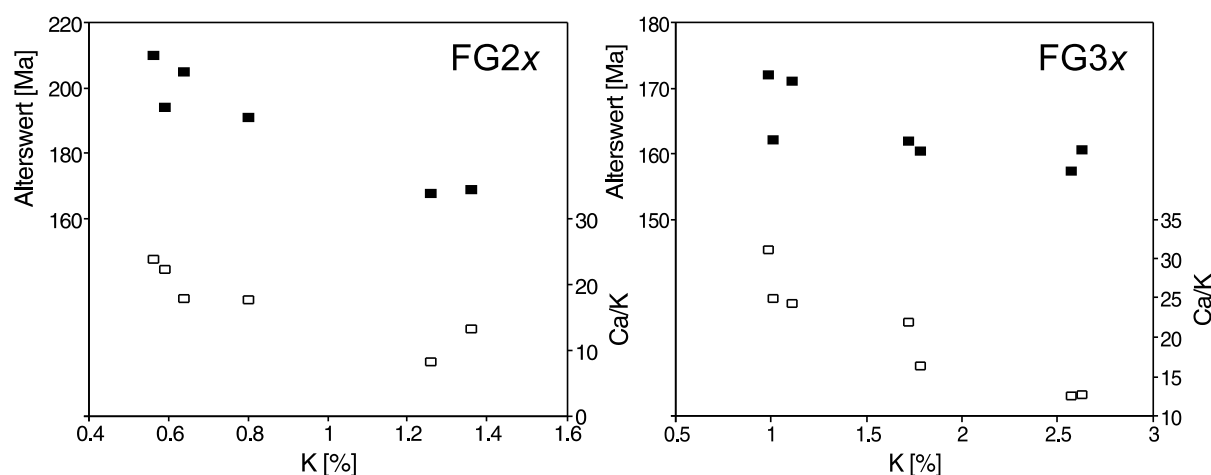


Abbildung 6.18: Auftragung der Maxima der Alters- und Ca/K-Spektren, für die Präparate FG2x und FG3x, in der Anfangsphase der Entgasung in einem kombinierten Alterswert, bzw. Ca/K vs. K-Diagramm

Im Anfangs-Bereich der Entgasung ist demzufolge der Plagioklas dominant und erhöht die Alterswerte. Anschließend entgast vermehrt der Serizit (Hauptentgasung bei ca. 600 - 1200°). Am Ende (> 1200°) steigt der Alterswert wieder an, da der Serizit nahezu entgast ist und der Plagioklas wiederum zur dominierenden Phase wird.

Die Frage, ob die erhöhten Alterswerte, die bei den serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklasen auftreten und durch weitreichende Argon-Umverteilung oder Überschuß-Argon erklärt werden können, bei den Präparaten FG2x und FG3x auch eine Rolle spielen, kann mit den Stufenentgasungsspektren alleine nicht beantwortet werden. Hierzu sind weitere Auswertungen der Argon-Isotopen-Daten notwendig. Trotzdem kann man davon ausgehen, daß die Minima der Spektren Maximalalter der Serizitphase und zumindest am Ende des Spektrums die Alterswer-

te Minimalalter für den Plagioklas darstellen. Am Anfang des Spektrums kann das Maximum durch Umverteilung beeinflußt sein.

Die hier gezeigten Stufenentgasungen stimmen mit den von KIRSCH an Präparaten des Frankenstein-Gabbros bestimmten Plagioklasen im wesentlichen überein. Durch die meistens größere Anzahl der Schritte ergibt sich ein größeres Interpretationsspektrum als bei den Stufenentgasungen von KIRSCH (1984, 1989).

Deutung durch Mischungsrechnung

Abb. 6.19 zeigt ein bei KIRSCH vorgestelltes t vs. $1/K$ -Diagramm mit Daten der serizitfreien bzw. unbeeinflußten Plagioklase. Die Daten in diesem Diagramm können zusammen mit den Mikrosondendaten (s. Tab. 6.1) Aufschluß über das Vorhandensein von weiteren Mineralphasen geben. Die genauen Werte dieser Daten sind in Tab. 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4: Alterswerte und Kaliumgehalte aller Präparate der optisch reinen Plagioklase (15-1, 17-4, 19-6, FG1) nach KIRSCH (1984, 1989) und nach den neuen Messungen (mit Xa gekennzeichnet); die K-Gehalte wurden bei den konventionellen Messung mittels Flammenphotometrie bestimmt, bei den Stufenentgasungen wurden die K-, Ca- und Cl-Gehalte über die jeweiligen Argon-Gasmengen berechnet

Präparat	K	Ca	Cl	Alterswert	Präparat	K	Ca	Cl	Alterswert
	[%]	[%]	[ppm]	[Ma]		[%]	[%]	[ppm]	[Ma]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungen									
15-1	0.06	9.1	–	362 ± 15	17-4a	0.25	8.1	13	360.7 ± 2.2
15-1/2	0.06	9.1	–	351 ± 9	19-6	0.34	6.6	–	358 ± 7
15-1a	0.08	10.3	26	356 ± 8	19-6a	0.64	7.0	24	332.8 ± 3.3
17-4	0.21	7.5	–	358 ± 10	FG1s	0.12	14.5	34	379 ± 4
konventionell $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$									
FG1a	0.10	–	–	342 ± 22	FG1b	0.10	–	–	351 ± 22

Alle gemessenen Alterswerte der Präparate liegen innerhalb einer bestimmten Schwankungsbreite der Alterswerte (Abb. 6.19 grau hinterlegter Bereich), mit einem fehlergewichteten Mittelwert (ohne Präparat 19-6a) von 363 ± 5 Ma. Bei den drei Präparaten 15-1 x stimmen die mittels Flammenphotometrie bzw. über die ^{39}Ar -Gasmenge bestimmten K-Gehalte (0.06 bzw. 0.08%) mit dem der Mikrosondenmessung (0.063%) gut überein (Näheres zu den Fehlern der einzelnen Messungen s. Ab. 2.3.5). Gleiches gilt für die Probe FG1 (0.10 bzw. 0.12 gegen 0.079%), wobei der über die ^{39}Ar -Gasmenge berechnete K-Gehalt etwas über den mittels Mikrosonde bestimmten Werten liegt.

Bei den Präparaten der Proben 17-4 und 19-6 ist dies anders. Der bei KIRSCH (1989) bestimmte Wert des K-Gehaltes der Probe 17-4 (0.21%), und der neu über die ^{39}Ar -Gasmenge bestimmte K-Gehalt (0.25%) liegt deutlich über dem der Mikrosondenmessung (0.090%). Gleiches

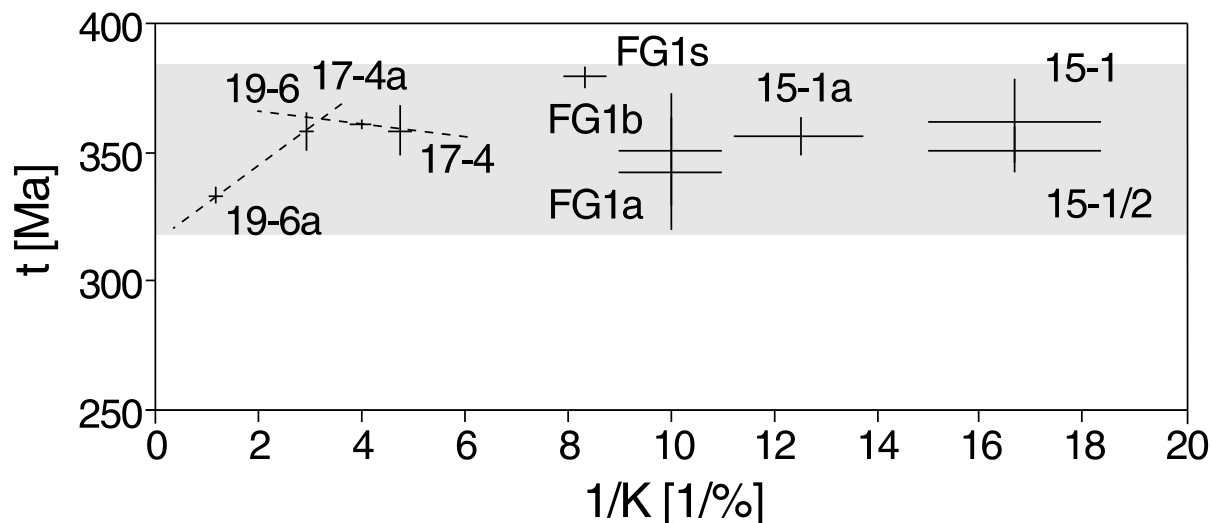


Abbildung 6.19: Daten der Präparate der serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase der Frankenstein-Gabbro-Proben (aus Tab. 6.4) in einem t vs. $1/K$ -Diagramm

gilt für die Präparate der Probe 19-6: KIRSCH (1989) 0.34%, neue Messung über ^{39}Ar -Gasmenge 0.64%, mittels Mikrosonde 0.22%. Hier ist der K-Gehalt der Messung von KIRSCH (1989) niedriger als der der neuen Messung. Der Alterswert des Präparates der Probe 19-6 mit dem höheren K-Gehalt ist dabei niedriger.

Die Unterschiede einiger K-Gehalte von Präparaten bzw. Plagioklasen, die mittels Mikrosonde und mittels Flammenphotometrie bzw. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenetgasungstechnik ermittelt worden sind, sind signifikant. Sie können im Prinzip nur dadurch erklärt werden, daß sich in einigen Präparaten eine zusätzliche K-haltige Komponente befindet. Der erniedrigte Alterswert des Präparates 19-6a, und der zugehörige, meßtechnisch zuverlässige erhöhte K-Gehalt, weisen auf eine jüngere K-haltige Komponente hin. Bei der Probe 17-4 lassen sich jedoch die Diskrepanzen der K-Gehalte nur durch eine alte K-reiche Phase erklären, da die Alterswerte in dem für den Gabbro festgestellten und oben genannten Altersbereich liegen.

An den genannten beiden Meßpaaren ließen sich Extrapolationen auf die beiden Endglieder durchführen, die durch die gestrichelten Linien in Abb. 6.19 gekennzeichnet sind. Bei beiden Proben ergäben sich Extrapolationswerte für die beteiligten Komponenten Plagioklas und Serizit die in dem grau markierten Bereich liegen.

Insgesamt haben nahezu alle serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase Alterswerte die in das Abkühlalter des Gabbros fallen (Ausnahme: 19-6a), weisen aber teilweise Unterschiede in K-Gehalt zwischen Präparaten derselben Probe auf, die dann auch z.T. verschiedene Alterswerte aufweisen. Dies deutet auf mindestens zwei Phasen, wenn nicht drei Phasen bei den verschiedenen Proben und Präparaten hin: eine alte Plagioklaskomponente, eine alte und eine junge Serizitkomponente.

Aufgrund der Tatsache, daß die Alterswerte der hier näher betrachteten Präparate sich im wesentlichen im Bereich des für den Frankenstein-Gabbro bestimmten Abkühlalters befinden (s. UAb. 4.2.2.1) ist die zu Beginn dieses Abschnitts aufgestellte Hypothese einer großräumigen Argon-Umverteilung zwischen den in den Präparaten enthaltenen Plagioklasen und Seriziten am wahrscheinlichsten. Überschuß-Argon kann aufgrund der Tatsache, daß im Prinzip bei allen Messungen der aus verschiedenen Lokalitäten stammenden Präparate dasselbe Abkühlalter bestimmt werden konnte, nahezu ausgeschlossen werden. Ebenso existiert kein Hinweis auf eine ältere Mineralphase, da bei unterschiedlichen K-Gehalten der verschiedenen Proben und Präparate ebenfalls übereinstimmende Alterswerte erzielt wurden.

Im vorangegangenen wurde eindeutig gezeigt, daß es sich bei den Präparaten der Proben FG2 und FG3 um Mischpräparate zwischen Plagioklas und Serizit handelt. Die Auftragung der Meßdaten dieser Präparate in einem Mischungsdiagramm zur Extrapolation auf die Daten der Endglieder Plagioklas und Serizit ist sinnvoll, wenn die Proben die in UAb. 2.3.4.2 genannten Voraussetzungen erfüllen (chemische Invarianz der beteiligten Minerale und Zweiphasenmischung). Dies scheint nach den bisherigen Ergebnissen der Fall zu sein. Tabelle 6.5 faßt alle, über Stufenentgasungen bzw. konventionelle K-Ar-Analytik ermittelten Alterswerte und K-, Ca- und Cl-Gehalte der Präparate der Proben FG2 und FG3 zusammen.

Abb. 6.20a) und b) zeigt die t vs. $1/K$ -Mischungsdiagramme für die Präparate der Proben FG2 und FG3. Die Extrapolation in Richtung des Serizit-Alterswertes ergibt für die Probe FG2 $t_{Ser} = 142 \pm 2$ Ma (Korrelationskoeffizient $r = 0.8991$, Standardabweichung $S = 1.581$) und die Probe FG3 $t_{Ser} = 125 \pm 4$ Ma ($r = 0.8966$, $S = 7.3242$).

Bei der Extrapolation auf den Plagioklaswert zeigt sich die Schwierigkeit, daß die Meßpunkte alle bei hohen K-Gehalten, d.h. sehr nahe bei den Alterswerten der Serizite liegen, und daß die Extrapolationen auf die Alterswerte der Plagioklase deswegen einen großen Fehler besitzen. Die Extrapolationen über eine fehlergewichtete lineare Regression ergibt bei FG2 $t_{Pl} = 335 \pm 31$ Ma und bei FG3 $t_{Pl} = 580 \pm 60$ Ma. Das Modellalter des Serizits muß damit im Altersbereich zwischen 120 und 150 Ma zu suchen sein. Für die Probe FG3 ist wegen der größeren Streuung der Meßwerte der Korrelationskoeffizient kleiner und die Standardabweichung größer als bei der Probe FG2.

Das Modellalter des Plagioklases hat eine sehr viel größere Schwankungsbreite, die Alterswerte sind 335 und 580 Ma. Diese extreme Schwankungsbreite von ca. 250 Ma ist z.T. auf die Streuung der FG3-Werte und die Größe der Extrapolationsstrecke zurückzuführen.

Die Abweichung der Meßpunkte von einer idealen Mischungsgeraden, zwischen *zwei* Mineralphasen, kann nur durch eine weitere Komponente in einigen Präparaten oder unterschiedlicher Mischung dieser Komponenten hervorgerufen werden (vgl. UAb. 2.3.4.2). Bei den Präparaten der Probe FG2 sind die Abweichungen weitaus geringer als bei den Präparaten der Probe FG3.

Die Alterswerte der Probe FG2 liegen innerhalb ihrer Fehler alle auf der eingezeichneten Referenzgeraden, was bei dieser Probe den Schluß zuläßt, daß es sich um eine Zweiphasenmischung zwischen jungem Serizit und altem Plagioklas handelt. Die Alterswerte der Probe FG3

Tabelle 6.5: Alterswerte und K-, Ca- und Cl-Gehalte aller Präparate der Proben FG2 und FG3 sowie Extrapolationswerte bez. Abb. 6.20; die K-Gehalte wurden bei den konventionellen Messung mittels Flammenphotometrie bestimmt, bei den Stufenentgasungen über die ^{39}Ar -Gasmenge; die Ca-Gehalt werden über ^{37}Ar -Gasmenge, der Cl-Gehalt über die $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Gasmenge berechnet

FG2					FG3				
Präparat	K	Ca	Cl	Alterswert	Präparat	K	Ca	Cl	Alterswert
	[%]	[%]	[ppm]	[Ma]		[%]	[%]	[ppm]	[Ma]
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungen									
FG2A	1.78	8.00	98	146.5 ± 2.2	FG3/2A	1.26	8.52	103	152.3 ± 1.8
FG2B	2.57	5.87	66	145.1 ± 2.1	FG3/4BIII	0.59	7.56	21	179.1 ± 3.0
FG2C	1.72	6.93	115	145.9 ± 0.9	FG3/4BIII _s	0.64	7.09	28	182.3 ± 1.5
FG2T	2.63	6.41	119	145.6 ± 0.8	FG3/4BIII _p	0.56	7.82	29	184.4 ± 4.5
FG2UI _p	0.75	9.18	25	154.5 ± 1.5	FG3/4BIV	0.80	6.77	36	171.0 ± 1.1
FG2UI _s	1.11	8.80	27	152.3 ± 1.2	FG3F	1.36	7.09	78	149.2 ± 2.2
FG2UII	1.01	8.73	29	148.6 ± 2.0					
konventionell $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$									
					FG3-A	1.10	–	–	158.8 ± 3.3
					FG3-B	0.89	–	–	171 ± 7
					FG3-C	1.21	–	–	150.2 ± 3.8
					FG3-E	0.98	–	–	144 ± 6
Extrapolationswerte									
Serizit	7.50			142 ± 2	Serizit	6.15			125 ± 4
Plagioklas	0.063			335 ± 31	Plagioklas	0.084			580 ± 60

liegen, mit einer Ausnahme, innerhalb ihrer Fehler auf oder etwas oberhalb der in Abb. 6.20bII) eingezeichneten Referenzgeraden. Diese Referenzgerade entspricht der Geraden, auf der die Meßpunkte liegen müßten, wenn es sich um eine Mischung zwischen *einem* Serizit mit 140 Ma und *einem* Plagioklas mit 360 Ma handeln würde.

In UAb. 2.3.4.2 wurde eine Anordnung der Meßpunkte wie sie bei der Probe FG3 existiert mit dem Vorhandensein einer älteren Serizitkomponente erklärt. Eine zusätzliche andere für dieses Diagramm relevante Komponente kann durch die XRD-Untersuchungen der Präparate im wesentlichen ausgeschlossen werden.

Welchen Alterswert diese zweite Serizitkomponente besitzt kann aus dem t vs. 1/K-Diagramm nicht abgelesen werden. Die Anordnung der Meßpunkte kann auf eine synintrusive Serizitbildung hindeuten, es kann aber auch eine mehrfache Serizitisierung in einem begrenzten Zeitraum stattgefunden haben. In diesen beiden Fällen ergeben sich die beobachteten Abweichungen der Meßpunkte im Diagramm nach oben von der idealen Mischungsgeraden, da bei jedem Präparat dann eine unterschiedliche Menge der jeweiligen Komponenten vorhanden wäre.

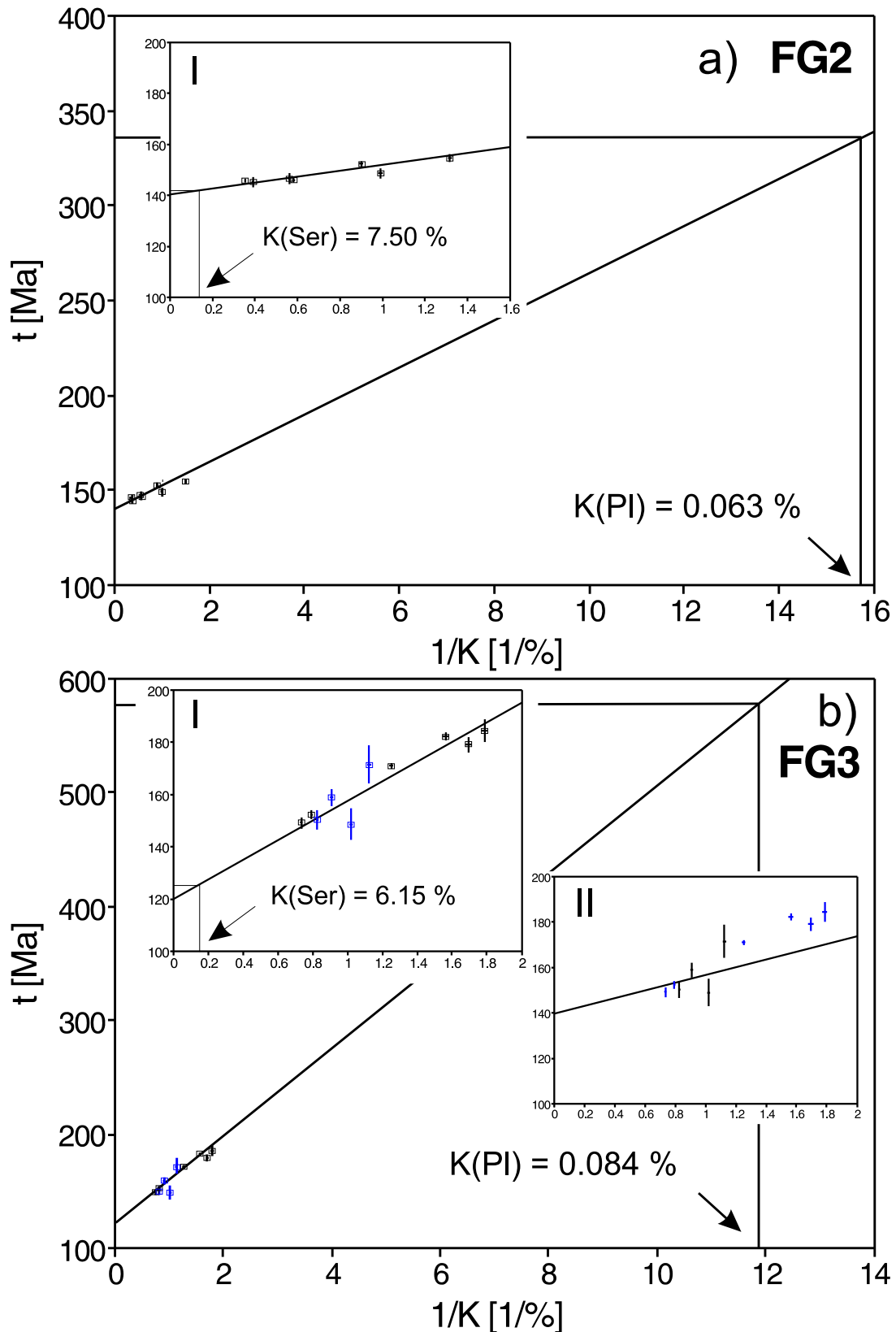


Abbildung 6.20: Daten der Präparate der Frankenstein-Gabbro-Proben a) FG2 und b) FG3 (aus Tab. 6.5) in t vs. $1/K$ -Diagrammen; die Extrapolationen auf die entsprechenden Endglieder Plagioklas und Serizit sind eingezeichnet; I: jeweils höhere Auflösung der Meßdaten, II: höhere Auflösung der Meßdaten mit einer Referenzgraden $t_{\text{Ser}} = 140$ Ma, $K = 6.15\%$ und $t_{\text{Pl}} = 360$ Ma und $K = 0.084\%$; K-Gehalte mittels Mikrosonde ermittelt (s. Tab. 6.1)

Zu beachten ist, daß sich die Meßpunkte der Präparate FG3/2A, FG3-E und FG3F auf der Geraden für eine Zwei-Phasen-Mischung befinden und in ihnen wohl kein alter Serizit vorhanden ist. Dies alles führt dann bei der Konzentration der Meßpunkte im linken Bereich des Diagramms zu einer steiler werdenden Mischungsgeraden, die sich in einem verjüngten Serizitalterswert und einem erhöhten Plagioklasalterswert niederschlägt.

Ein weiteres Indiz für die Zweiphasigkeit der Minerale ist eine lineare Korrelation der K- und Ca- und mit Abstrichen auch der Cl-Gehalte. Bei einer Zweiphasenmischung zwischen einem Serizit und einem Plagioklas müßten sich die Meßpunkte der einzelnen Präparate entlang einer Geraden in einem Ca bzw. Cl vs. K-Diagramm aufreihen.

In Abb. 6.21 ist dieser Zusammenhang zwischen Ca und K für die Probe FG2 deutlich zu sehen. Für die Probe FG3 existieren Abweichungen von einer Geraden, insbesondere bei den Präparaten FG3/2A und FG3F die vermutlich keine ältere Serizitphase tragen. Diese Abweichungen bei der Probe FG3 im Ca vs. K-Diagramm kann durch unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Serizitphasen erklärt werden.

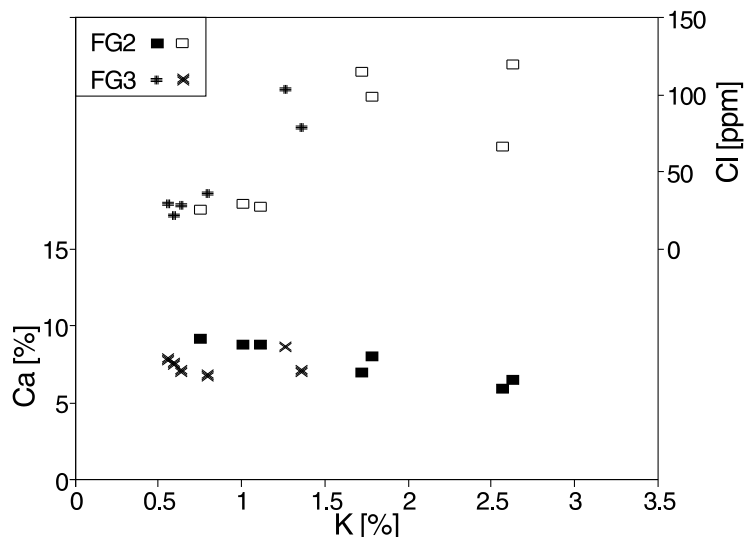


Abbildung 6.21: Daten der Präparate der Proben FG2 und FG3 (aus Tab. 6.5) in Ca bzw. Cl vs. K-Diagrammen (nur Stufenentgasungen)

Die Präparate der Proben zeigen bei den Cl vs. K-Diagrammen eine deutliche Korrelation, bei FG3 besser als bei FG2. Allerdings kann hier der Zusammenhang zwischen Cl und K, d.h. dem bei der Alteration beteiligten Fluid (das möglicherweise Cl-haltig ist) und dem Mineral selbst nicht-linear sein, da sich das Cl-Angebot während der Alteration verändern kann. Diese Abweichungen von einer streng linearen Korrelation ist also kein sicheres Anzeichen für unterschiedliche alte Serizitphasen bzw. zeitlich weit auseinander liegende Serizitisierungsprozesse.

Beide Diagramme belegen die im wesentliche Zweiphasigkeit der beiden Proben, bei FG2 deutlicher als bei FG3. Die Cl vs. K-Diagramme zeigen zudem, daß mit zunehmendem K-Gehalt des Präparates, d.h. mit zunehmendem Serizit-Gehalt der Cl-Gehalt zunimmt. Das bedeutet, daß der Cl-Gehalt in den Seriziten höher sein muß als in den Plagioklasen.

6.2.1.2.2 Evaluierung der Einzelmessungen mittels Isotopenkorrelationen

Die serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase, 15-1a, 17-4a, 19-6a, FG1s und einige Präparate der Proben FG2 und FG3 wurden für eine nähere Betrachtung der Argon-Isotopie ausgewählt. Von jeder FG-Probe sind drei Präparate einbezogen, die sich in ihrem K-Gehalt stärker unterscheiden (FG2C, FG2B, FG2UII, FG3/4BIII, FG3/4BIV und FG3F, K-Gehalt s. Tab. 6.5).

Alterswert-(Ca/K)-Korrelation

Eine Alterswert t ($\sim ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. Ca/K ($\sim ^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)-Darstellung erbrachte in Kap. 3 einen Ansatz zur Interpretation von Daten eines Mischsystems aus einer einzigen Stufenentgasung. Um zu prüfen, ob die dort gewonnen Erkenntnisse auf die neuen Messungen übertragbar sind, wurde für die obigen Präparate der Proben eine solche Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Auftragung durchgeführt (s. Abb. 6.22 - 6.24).

Im Falle der serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase sollten im Idealfall sich alle Meßwerte an einem Punkt des Diagramms befinden, da bei einem homogenen Mineral jeder Schritt einer Stufenentgasung denselben Alterswert und dieselbe Argon-Isotopie ergeben sollte. Dies ist aber, wie schon in den Stufenentgasungsspektren zu sehen war, offensichtlich nicht der Fall, da sich sowohl in den Alterswerten, als auch in den Ca/K-Verhältnissen Abweichungen ergeben. Legt man die in Ab. 3.4.1 aufgestellte Hypothese einer Konzentration des Kaliums als Grundlage für die Entgasung des Präparates 15-1a zugrunde, so sieht man, daß die Anordnung der Meßpunkte in einem Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm (s. Abb. 6.22a) und c)) mit dieser Hypothese in Einklang gebracht werden kann.

Die Meßpunkte des Präparates FG1s (Abb. 6.22b)) folgen ebenfalls dem Verlauf dieser ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Umverteilung, die in (Abb. 6.22c)) mit Pfeilen andedeutet ist. Diese Umverteilung geschieht für beide Argon-Isotope gleichzeitig und führt dann zu dem angezeigten und bei den beiden genannten Präparaten zu den in Abb. 6.22a) und b) gezeigten Meßpunktverteilungen.

Im Falle der Präparate 17-4a und 19-6a war der Verlauf der Alterswert- und Ca/K-Spektren unterschiedlich zu denen des Präparates 15-1a (s. Abb. 6.14). Die Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme (s. Abb. 6.23) dieser beiden Präparate lassen sich, was man schon nach den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt vermuten konnte, nicht mit reiner Argon-Umverteilung deuten.

Bei diesen beiden Präparaten ist wesentlich, daß die Totalalter im Altersbereich des Intrusionsalters des Gabbros liegen. Es wäre hier ebenfalls im Idealfall eine Punktwolke die sich an einem Punkt dieses Diagramms befindet zu erwarten. Allerdings wurde im vorherigen Abschnitt die Existenz zusätzlicher Mineralkomponenten gezeigt, so daß eine solche Punktwolke nicht wahrscheinlich ist. Es zeigen sich auch in beiden Fällen eine deutliche Abweichung von einer Punktwolke.

Bei den festgestellten zusätzlichen Mineralkomponenten muß es sich um Serizite handeln, die teilweise denselben Alterswert wie der Plagioklas besitzen und die teilweise jünger sind. Ein junger Serizit würde die ersten Meßpunkte nach links unten in dem Diagramm verschieben, wohingegen eine ältere Serizitkomponente eine zusätzliche Verschiebung nach links oben bewirken würde.

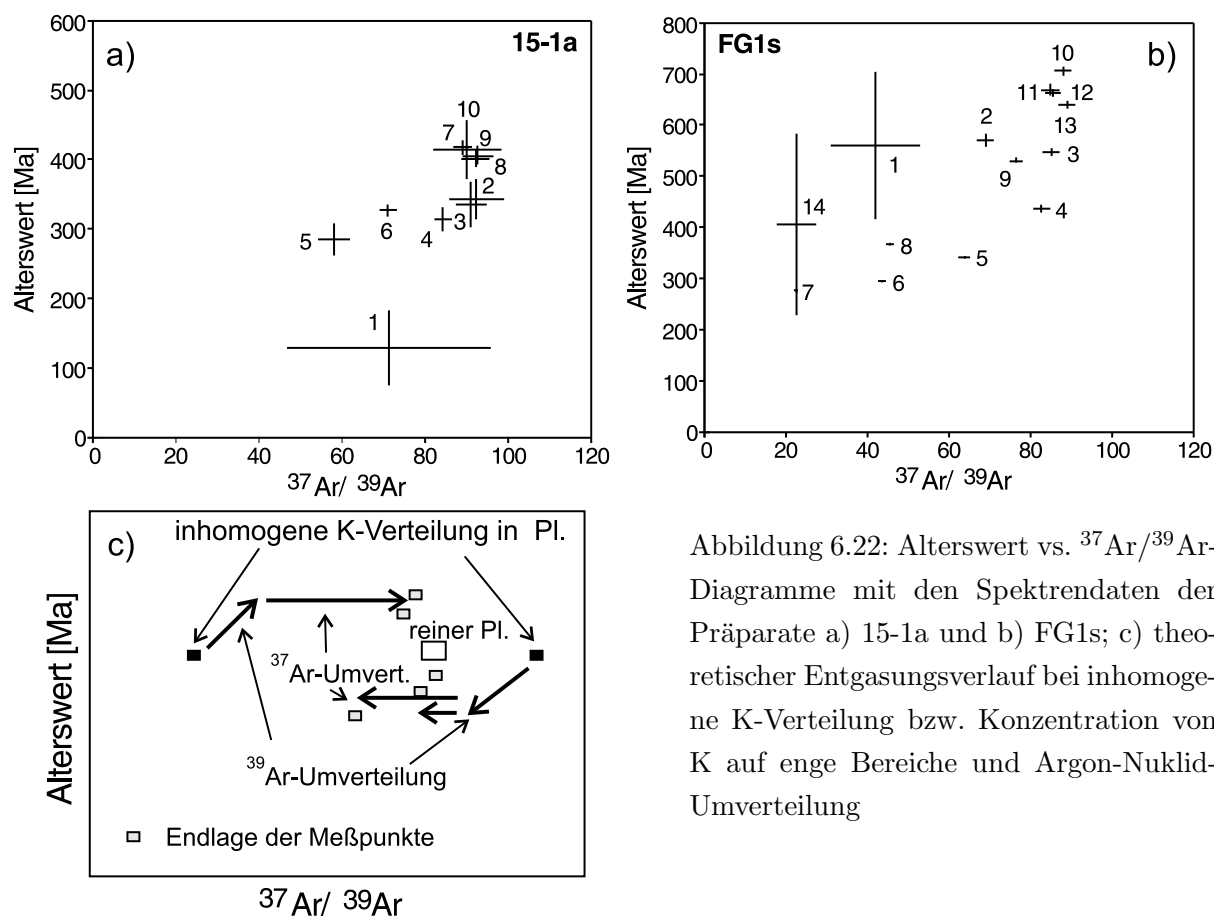


Abbildung 6.22: Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme mit den Spektrendaten der Präparate a) 15-1a und b) FG1s; c) theoretischer Entgasungsverlauf bei inhomogener K-Verteilung bzw. Konzentration von K auf enge Bereiche und Argon-Nuklid-Umverteilung

Es treten auch für hohe Ca/K-Verhältnisse höhere Alterswerte als das Intrusionsalter des Gabbros auf. Diese zu hohen Alterswerte die in diesen Diagrammen eindeutig den Plagioklasen zugeordnet werden können zeigen entweder Exzeß-Argon oder die erhöhten Alterswerte kommen durch Argon-Umverteilung wie bei dem Präparat 15-1a zustande.

Dies kann durch das Vorhandensein von K-Konzentrationen im Plagioklas mit entsprechender Nuklid-Umverteilung von ^{37}Ar und ^{39}Ar erklärt werden, die sich durch Verschiebung einzelner Meßpunkte nach links unten und rechts oben bemerkbar macht (s. Ausführungen zu 15-1a). Im Präparat 19-6a muß sich demnach eine jüngere Serizit-Komponente befinden, ebenso in geringerem Umfang in dem Präparate 17-4a. Bei beiden ist eine ältere Serizitphase ebenfalls wahrscheinlich.

Die Alternative einer Mischung zweier unterschiedlich alter Mineralphasen würde bei einer Extrapolation auf die jeweiligen Endglieder durch die Meßpunkte 10 bis 17 mit einer fehlergewichtete Regression zu Alterswerten für das Präparat 17-4a und die jeweiligen Endglieder von 149 ± 9 Ma (Serizit bei $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} = 0$) und 740 ± 30 Ma (Plagioklas bei $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} = 50$, $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis aus Tab. 6.1) führen. Für das Präparat 19-6a läßt sich eine Regressionsgeraden nicht eintragen. Die Meßpunkte weisen aber insgesamt für $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} = 0$ auf dieselbe Größenordnung des Alterswertes für den Serizit wie bei 17-4a hin.

Dies würde bedeuten, daß eine Exzeß-Argon-führende Mineralkomponente (mit einem schein-

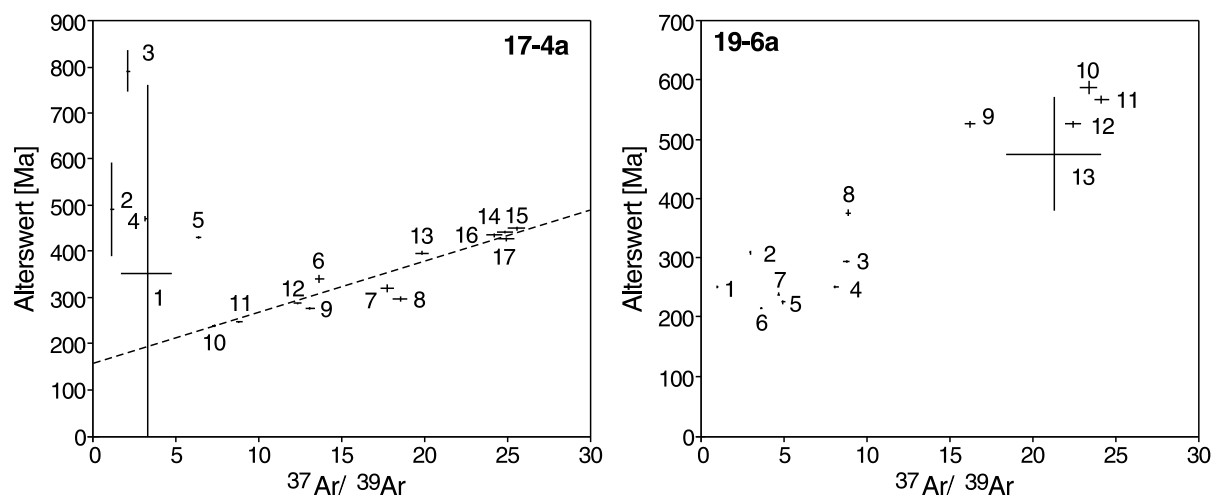


Abbildung 6.23: Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate 17-4a und 19-6a; eingezeichnet sind Referenzgeraden für hypothetische Mischungslinien

baren Alterswert von ca. 740 Ma) vorhanden sein müßte, bei der es sich nach den vorliegenden Untersuchungen nur um den Plagioklas handeln kann. Dem widersprechen die Übereinstimmungen der Totalalterswerte mit dem Intrusionsalter des Gabbros. Die Präparate die aus drei verschiedenen Gesteinsvarianten und Lokalitäten des Frankenstein-Gabbros gewonnen wurden und zudem unterschiedliche K-Gehalte aufweisen müßten genau die richtige Menge an Exzeß-Argon aufweisen um dieses Ergebnis zu erzielen. Dies ist nach den jetzigen Betrachtungen unwahrscheinlich.

Die im Folgenden betrachteten Meßwerte der Präparate der Proben FG2 und FG3 besitzen zu den bisher betrachteten Mineralen drei wesentliche Unterschiede: sie besitzen alle höhere K-Gehalte (Ausnahme: 19-6a), die Totalalterswerte liegen alle unterhalb des Intrusionsalters des Gabbros und es treten in den Stufenentgasungen keine Alterswerte auf die höhere Alterswerte als das Intrusionsalter besitzen. Somit ist kein direkter Hinweis auf mögliches Exzeß-Argon vorhanden.

Unter der Voraussetzung einer Zwei-Komponentenmischung aus einem alten Plagioklas und einem jungen Serizit, die durch die Aussagen der Mischungsrechnung im Fall der Probe FG2 eindeutig und im Fall der Probe FG3 mit Abstrichen gezeigt werden konnten, sollten sich die Meßpunkte im t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm im Idealfall entlang einer Geraden anordnen (vgl. UAb. 2.3.4.2). Ein jeweils entsprechender Anteil jeder Probenkomponente entgast mit einem dann für jeden Schritt typischen Mischung von ^{37}Ar und ^{39}Ar und einem dem Anteil der Mineralphasen entsprechenden Alterswert.

Die Argon-Nuklid-Umverteilung findet bei diesen Präparaten zwischen den beiden Mineralphasen statt und es ist auch nicht auszuschließen, daß Effekte wie bei den vorher besprochenen Präparaten auftreten, die dann zu Abweichungen der Meßpunkte von dieser idealen Mischungsgeraden führen würden. In ersterem Fall ist diese Umverteilung bereits in den Stufenentgasungs-

diagrammen zu sehen, die in den ersten Schritten Abweichungen von dem angenommenen Modell zeigen. Der zweite Fall läßt sich nur durch weitergehende Untersuchungen klären.

Wenn diese Effekte der Argon-Nuklid-Umverteilung nicht allzu groß sind, was zumindest für den ersten Effekt der Umverteilung zwischen den beiden postulierten Mineralphasen der Fall ist, läßt dies eine Extrapolation auf die jeweiligen Endglieder (Plagioklas und Serizit) zu. Um diese Extrapolation auf die Endglieder vornehmen zu können, werden die $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ bzw. Ca/K-Verhältnisse für den Serizit und den Plagioklas in den Proben, und damit den einzelnen Präparaten, gebraucht. Diese wurden mittels Mikrosonde bestimmt (s. Ab. 6.1.1). Die Probe FG2 hat $(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Ser}} = 0.052$ und $(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Pl}} = 161$, die Probe FG3 $(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Ser}} = 0.160$ und $(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Pl}} = 102$ (s. Tab. 6.6).

Tabelle 6.6: Altersdaten aus den Extrapolationen in Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen für alle Präparate FG2*x* und FG3*x*; angegeben sind jeweils der Korrelationskoeffizient (r^2) der linearen Regression und die extrapolierten Alterswerte (und Fehler) für die Serizit- und Plagioklas-Endglieder der Mischung; zudem sind die Ca/K-Verhältnisse des Plagioklases und des Serizits der Proben FG2 und FG3 angegeben (Werte berechnet aus Tab. 6.1)

Probe/ Präparat	Schritte f. Reg.	Korr.- Koeff.	Alterswert [Ma]		Probe	Schritte f. Reg.	Korr.- Koeff.	Alterswert [Ma]	
			Serizit	Plagioklas				Serizit	Plagioklas
FG2C	11 - 27	0.77	141 ± 4	366 ± 25	FG3/4BIII	10 - 24	0.67	153 ± 7	359 ± 30
FG2B	9 - 24	0.47	144 ± 3	310 ± 40	FG3/4BIV	8 - 23	0.89	159 ± 8	335 ± 29
FG2UII	8 - 19	0.96	137 ± 3	359 ± 10	FG3F	8 - 23	0.91	139 ± 4	340 ± 25
FG2A	10 - 25	0.92	141 ± 3	351 ± 12	FG3/2A	11 - 24	0.96	138 ± 5	355 ± 9
FG2T	9 - 23	0.24	144 ± 3	240 ± 105	FG3/4BIII _s	5 - 15	0.67	163 ± 9	345 ± 46
FG2UIIp	5 - 16	0.90	143 ± 5	330 ± 30	FG3/4BIII _p	5 - 13	0.89	156 ± 9	357 ± 21
FG2UIIs	5 - 14	0.99	141 ± 2	380 ± 14					
Mittel- werte	fehlergewichtet nicht fehlergew.		141 ± 3 142 ± 2	359 ± 17 334 ± 44	Mittel- werte	fehlergewichtet nicht fehlergew.		146 ± 6 151 ± 10	344 ± 18 349 ± 9
			$(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Pl}} = 161$					$(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Ser}} = 0.052$	
								$(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Pl}} = 102$	
								$(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Ser}} = 0.160$	

Die Anordnung der Meßpunkte sind exemplarisch für sechs Präparate in Abb. 6.24 zu sehen. Die anderen hier nicht dargestellten Präparate zeigen ähnliche Meßpunktverteilungen. Eine sinnvolle Regression läßt sich nur durch die Meßpunkte durchführen die im wesentlichen von der genannten Umverteilung zwischen den Mineralphasen unabhängig ist. Diese Meßpunkte sind durch die Stufenentgasungsdiagramme bereits angedeutet und in der weiteren Diskussion der Meßergebnisse in diesem Unterkapitel werden weitere Kriterien erarbeitet welche Meßpunkte für eine solche Regression sinnvoll sind.

In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der Extrapolationen für alle Präparate der Proben FG2 und FG3 aufgelistet. Welche der Meßpunkte für die Regression verwendet wurden ist jeweils angegeben. Die Fehler der Regression resultieren aus der Streuung der Meßpunkte um die jeweilige Regressionsgeraden. Die Güte der Regression wird im Korrelationskoeffizient sichtbar.

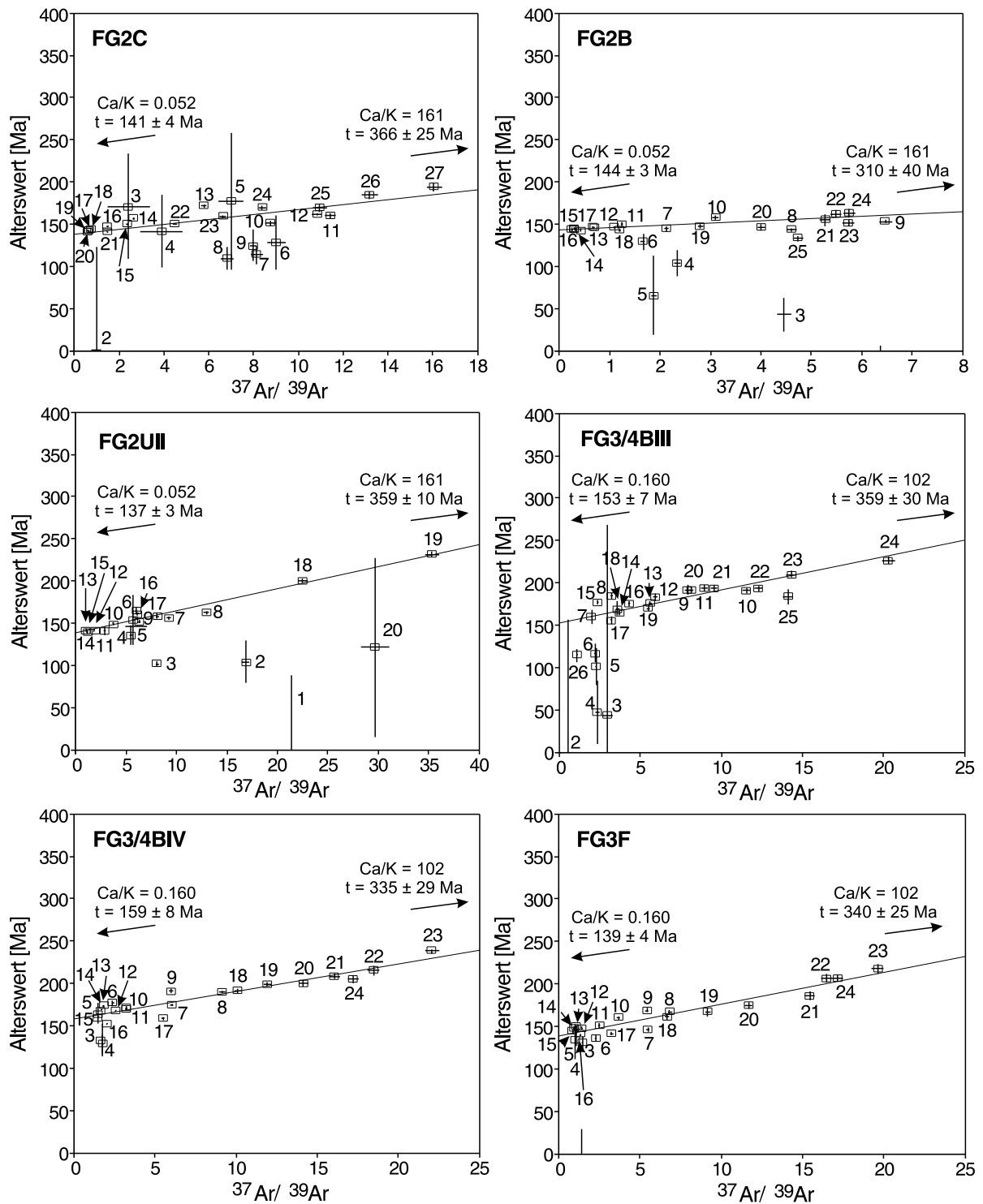


Abbildung 6.24: Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme mit den Meßwerten für die Präparate FG2B, 2C, 2UII, FG3/4BII, 3/4BIV und 3F; jeweils eingezeichnet sind die Regressionsgeraden sowie die Ca/K ($^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)-Werte für die Extrapolationen auf die Endglieder Plagioklas und Serizit und die damit extrapolierten Alterswerte; nicht dargestellt sind Meßpunkte mit negativem oder Nullwert

Es sind Abweichungen der Meßpunkte von den Regressionsgeraden erkennbar, die im wesentlichen aber innerhalb der Fehlergrenzen der Meßpunkte liegen (angegeben sind hier wie in der ganzen Arbeit 1σ -Fehler). Es treten aber auch z.T. systematische Abweichungen zum Ende der Spektren auf, z.B. daß bei erhöhten $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen die Alterswerte nach oben stärker als zu erwarten ansteigen. Dies ist aber nicht in allen Diagrammen der Fall. Diese Abweichung könnte auf die an den Präparaten 15-1a etc. festgestellte K-Konzentration zurückzuführen sein, die in diesem Bereich des Diagramms zu erhöhten Alterswerten führen würde.

Eine solche für die gesamte Stufenentgasung signifikante Argon-Umverteilung würde bedeuten, daß die Extrapolationen keine realen Mischphasen repräsentieren, sondern die Meßpunktverteilung im wesentlichen durch Umverteilung entstanden ist. Dieser Hypothese widerspricht aber, daß die aus dem im vorigen Abschnitt verwendeten Mischungsdiagramm ermittelten von Umverteilung unabhängigen Alterswerte und die in den Extrapolationsdiagrammen ermittelten Alterswerte zumindest für die Probe FG2 gut übereinsimmen. Die Mittelwerte aller Präparate dieser Probe betragen für den Serizit $t_{Ser} = 141 \pm 3$ (fehlergewichtet) bzw. $t_{Ser} = 142 \pm 2$ (nicht fehlergewichtet) und für den Plagioklas $t_{Pl} = 359 \pm 17$ bzw. $t_{Pl} = 334 \pm 44$ in sehr guter Übereinstimmung mit den über Mischungsrechnung ermittelten Alterswerte von $t_{Ser} = 142 \pm 2$ und $t_{Pl} = 335 \pm 31$ (s. Tab. 6.6).

Zudem besitzen die Präparate dieser Probe K-Gehalte zwischen 0.75 und 2.57% was einer sehr großen Variationsbreite der Plagioklas-Serizit-Zusammensetzung entspricht. Nimmt man K-Konzentrationen und entsprechende Argon-Nuklid-Umverteilung wie bei den Präparaten 15-1a etc. innerhalb der Plagioklasse an, so müßte sich eine ebenso große Variationsbreite der Extrapolationen ergeben. Diese Variation der Meßergebnisse ist bis zu einem gewissen Maß vorhanden was das Vorhandensein dieser K-Konzentrationen möglich macht, die aber offenbar keinen entscheidenden Einfluß wie bei den Präparaten 15-1a etc. auf die Meßpunktverteilung in diesem Diagramm haben.

Dasselbe gilt für die Präparate der Probe FG3. Die Extrapolationen auf alle Serizitalterswerte bei den verschiedenen Präparaten und gegenüber den Präparaten der Probe FG2 zeigen aber eine stärkere Streuung. Die Plagioklasalterswerte dagegen stimmen innerhalb der Fehler überein und zeigen eine geringere Streuung als bei FG2 ($t_{Ser} = 146 \pm 6$ und $t_{Pl} = 344 \pm 18$ (fehlergewichtet), $t_{Ser} = 151 \pm 10$ und $t_{Pl} = 349 \pm 9$ (nicht fehlergewichtet)), wobei die Alterswerte der Serizite für die Präparate FG3/2A und FG3F innerhalb der Fehler denen der Präparate der Probe FG2 entsprechen (s. Tab. 6.6). Das sind diejenigen Präparate der Probe FG3 bei denen bei der Mischungsrechnung (s. UAb. 6.2.1.2.1) eine bei den anderen Präparaten dieser Probe vermutete ältere Serizitkomponente nicht erkennbar war und die im Ca vs. K-Diagramm die stärksten Abweichungen zeigte.

Die Abweichungen der anderen Serizit-Extrapolationsalterswerte könnte durch eine ältere Serizit-Komponente erklärt werden. Durch sie würde es im vorderen Teil des Diagrammes zu einer Anhebung der Alterswerte kommen, da das $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis gleich bleiben würde (es ist im wesentlichen unabhängig vom Alterswert) sich der Alterswert aber erhöhen würde. Dies würde zu einer Abflachung der Regressionsgeraden führen und zu einer größeren Streuung

der Meßpunkte um die Regressionsgeraden, da jeder Meßpunkt dann aus drei Argon-Isotopie-Komponenten zusammengesetzt sein würde.

Dies erklärt die großen Abweichungen der extrapolierten Serizit-Alterswerte der Probe FG3 gegenüber der Probe FG2. Die größeren Abweichungen der Plagioklas-Alterswerte der Probe FG2 gegenüber der Probe FG3 können innerhalb dieses Modells durch den niedrigeren K-Gehalt der FG3-Präparate und daraus resultierenden größeren Plagioklasanteilen und damit einer weiteren Verteilung der Meßpunkte entlang der x-Achse resultieren. Dies führt dann bei der Regression, trotz der älteren Serizitphase, zu einem genaueren Alterswert des Plagioklases.

Eine mögliche Ursache für Abweichungen von diesem Modell ist das Vorhandensein von Überschuß-Argon, dessen Existenz bisher nicht belegt werden konnte. Ein weiterer Hinweis, daß keine relevante Exzeß-Argon-Gasmenge innerhalb der Plagioklassubstanz vorhanden ist sind diese Diagramme. Wäre Exzeß-Argon vorhanden würden die Plagioklas dominierten Schritte mit hohen $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen entsprechend nach oben in diesen Diagramm verschoben werden und zu einer größeren Streuung der Meßpunkte führen. Zudem würde die Steigung der Regressionsgeraden vergrößert. Dies müßte dann aufgrund der hohen Variationsbreite der Plagioklas-Serizit-Mengenverhältnisse auf unterschiedliche Extrapolationen insbesondere zu einer Erhöhung der Plagioklasalterswerte führen.

Dies ist im großen und ganzen nicht der Fall, so daß das Vorhandensein von relevanten Mengen an Exzeß-Argon auszuschließen ist. Kleine Mengen von Exzeß-Argon können aber nicht ganz ausgeschlossen werden, was zu einer weiteren Streuung der Meßpunkte um die Regressionsgerade und evtl. zu den beobachteten Variationen der Alterswerte führen würde.

Alle vorgestellten Daten bestätigen aber das Modell einer im wesentlichen zweiphasigen Mischung (z.T. mit geringen Zumischungen einer dritten Komponente) die durch die genannten Effekte in den verwendeten Diagrammen zu mehr oder weniger großen Abweichungen, insgesamt aber zu plausiblen und genauen Alterswerten der beiden Mineralphasen führen.

(Cl/K)-(Ca/K)-Korrelation

Um zu überprüfen, ob die Meßdaten der Stufenentgasungen sich durch das genannten Mischungsmodell erklären lassen, kann als weiteres Indiz eine Cl-K-Ca-Korrelation dienen, da bereits festgestellt wurde, daß die an den Mischungen beteiligten Minerale unterschiedliche Cl-Gehalte besitzen müssen (s. Abb. 6.21). Diese Unterschiede können aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsgeschichten der Minerale auftreten. Über das bei der Neutronenaktivierung aus Chlor entstehende $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ kann eine Zuweisung der Cl-Gehalte zu den Mineralphasen versucht werden.

Schichtsilikate besitzen meist OH-Gruppen in ihrer Gitterstruktur, welche dann Chlor enthalten können (s. u.a. SAKOMA et al. 2000, 10 - 260 ppm und hydrothermal gebildet 10 - 500 ppm, s. u.a. VOLFINGER & PASCAL 1989). Bei Feldspäten kann Chlor in Form von Fluideinschlüssen vorliegen. Die Cl-Gehalte können wie bei den Seriziten sehr unterschiedlich sein (s. z.B. BINDEMAN & BAILEY 1999, 40 - 100 ppm).

Die Meßpunkte lassen sich analog den t ($\sim ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - in $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs.

$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen eintragen. Im Falle der Präparate 15-1a, 17-4a, 19-6a und FG1s sind die Meßpunktverteilungen sehr unterschiedlich (s. Abb. 6.25). Im Falle der homogenen Verteilung von K, Ca und Cl sollten sich die Meßpunkte in diesem Diagramm auf einen eng begrenzten Bereich beschränken. Dies ist aber nicht der Fall und die Meßpunktverteilungen ähneln sehr stark denen der oben vorgestellten t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen.

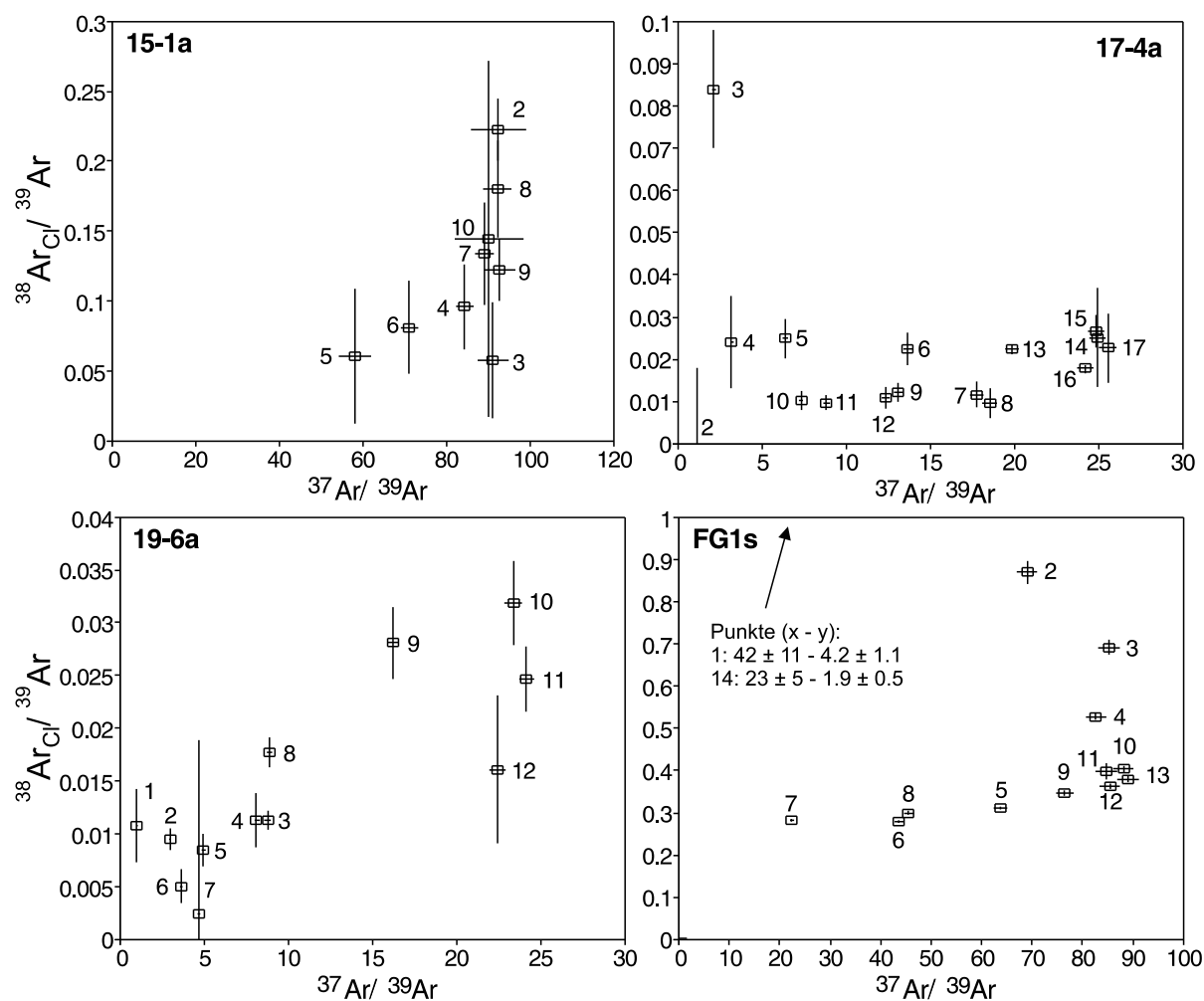


Abbildung 6.25: $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate 15-1a, 17-4a, 19-6a und FG1s

In den $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen wird streng genommen nur das $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ gegen das $^{40}\text{Ar}^*$ bei den t ($\sim ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen ersetzt. Daraus resultiert in beiden Diagrammen im wesentlichen dieselbe Erklärung der Meßpunktverteilungen, was ^{37}Ar und ^{39}Ar betrifft. Es existieren aber Unterschiede zwischen den Meßpunktverteilungen der beiden genannten Diagramme was auf den vorhandenen Rückstoß von $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ gegenüber $^{40}\text{Ar}^*$ zu erklären ist. Die Meßpunkte werden dabei entlang der y-Achse nach oben bzw. unten verschoben.

Dies zeigt, daß das $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ (und damit das Cl) und das $^{40}\text{Ar}^*$ offenbar dieselben Verteilungen innerhalb der Präparate besitzen. Dies bestätigt die Annahme von K-Konzentrationspunkten

innerhalb des Plagioklases, an die dann das $^{40}\text{Ar}^*$ und das $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ gebunden sind.

Für die untersuchten serizitisierten Plagioklase (FG2x und FG3x) ist im vorigen Abschnitt (Mischungsdiagramme) ein Zusammenhang zwischen K-Gehalt des Präparates (und damit Plagioklas/Serizit-Verhältnis) und dem Cl-Gehalt festgestellt worden. Zur näheren Untersuchung dieser Tatsache wurden exemplarisch dieselben sechs Präparate für die Auftragung in $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme (s. Abb. 6.26) ausgewählt wie für die t ($\sim ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme.

Die Korrelation in den $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm ist nicht so gut wie in den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen. Es gibt wie bei den drei vorher betrachteten Messungen eine breitere Streuung um eine mögliche Korrelationsgerade. Zudem zeigen einige Präparate zum Schluß der Messung (in den letzten Meßpunkten) eine Abweichung von einer möglichen Korrelationsgeraden. Insbesondere tritt dies bei den Meßpunktverteilungen der Präparate der Probe FG3 auf.

Das kann bedeuten, daß die $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Umverteilung bei der Probe FG3 eine größere Rolle spielt als bei der Probe FG2 oder, daß das Cl nicht homogen über den Serizit und den Plagioklas verteilt sind. Eine dritte Möglichkeit ist das Vorhandensein einer dritten Komponente mit unterschiedlichem Cl-Gehalt. Dies wäre die bereits angesprochene ältere Serizit-Komponente, die insbesondere die Schritte in der Mitte einer Stufenentgasung beeinflussen würde, da in diesem Bereich die Hauptentgasung des Serizits stattfindet. Zum Ende der Messung würde der Plagioklas mit seinem spezifischen Cl-Gehalt dominieren und eine Abweichung von einer möglichen Regressionsgeraden bewirken.

Vergleicht man die Meßpunktverteilungen der serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase und der serizitisierten Plagioklase so fällt auf, daß die Verteilungen der ersteren meist einen Bogen nach unten besitzen (15-1a, FG1s) und die serizitisierten Plagioklase einen Bogen nach oben. Bei den Präparaten 17-4a und 19-6a, bei denen eine Serizitkomponente angenommen wird sind die Meßpunktverteilungen ähnlich denen der serizitisierten Plagioklase, wobei bei dem Präparat 17-4a mit der Annahme eines älteren Serizits sich auch ein nach unten geöffneter Bogen ergibt. Bei dem Präparat 19-6a bei dem auch junger Serizit vermutet wird ergibt sich eine nahezu lineare Anordnung.

Dies zeigt, daß die Meßdaten meist nur die qualitative Feststellung ermöglichen, daß es zwei oder mehrere Cl-Reservoirs gibt, die in jedem Schritt durch eine Mischung vertreten sind. Wie die Verteilung innerhalb der einzelnen Mineralsubstanzen ist, ob Flüssigkeitseinschluß, integraler Bestandteil des Gitters etc., kann mit der alleinigen Betrachtung der Stufenentgasungsdaten nicht erkannt werden.

Für die Präparate der serizitisierten Plagioklase ist die Annahme einer im wesentlichen Zweiphasenmischung am wahrscheinlichsten, so daß bei entsprechender Kenntnis der chemischen Zusammensetzung, d.h. der $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse (s. Tab. 6.6) und der ^{39}Ar -Konzentrationen der beiden Mineralphasen, die $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Konzentrationen für den Serizit und den Plagioklas, mit Hilfe einer Extrapolation berechnet werden können.

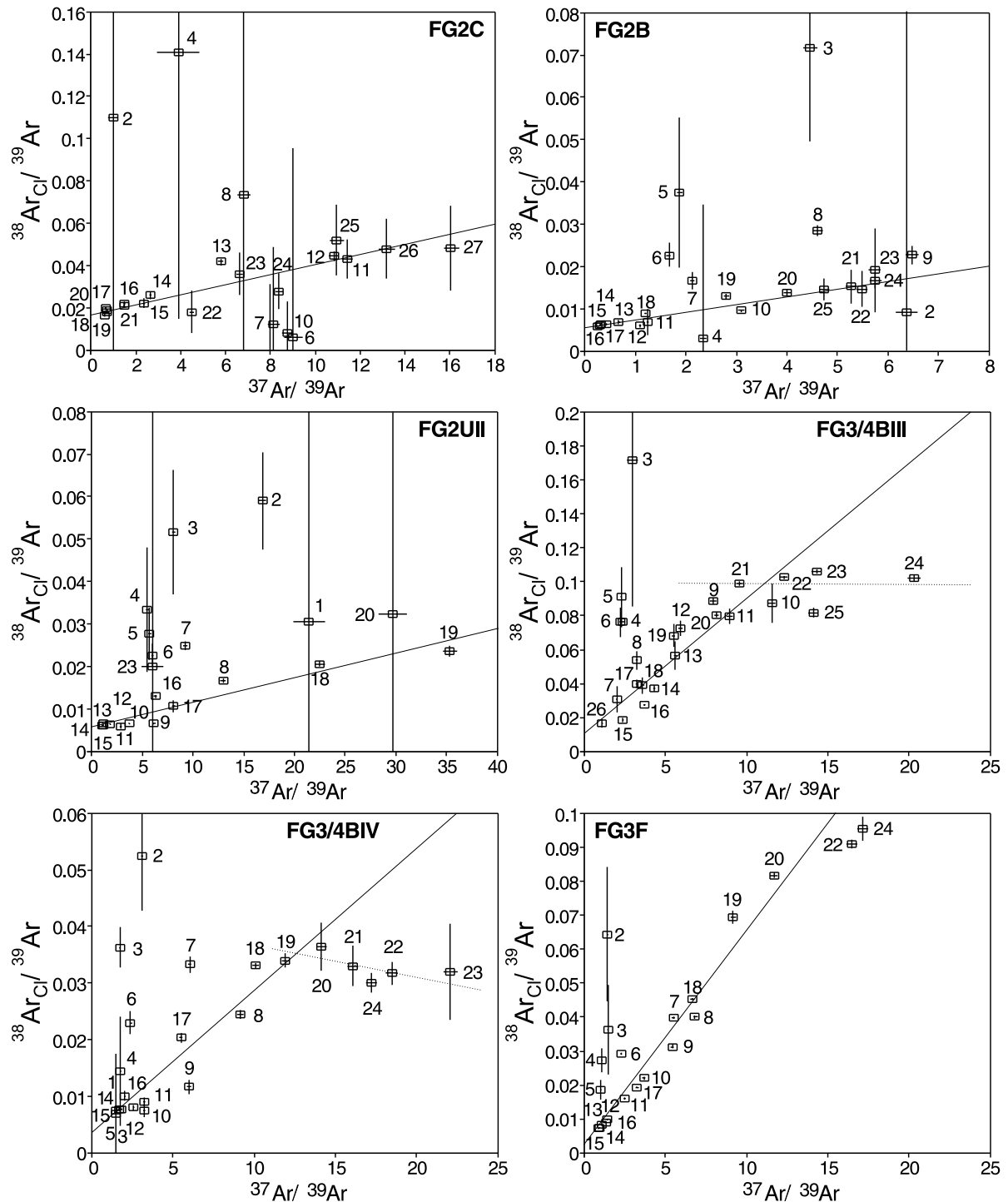


Abbildung 6.26: $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme der Präparate FG2B, 2C, 2UII, FG3/4BII, 3/4BIV und 3F; nicht dargestellt sind Meßpunkte mit negativem oder Null-Wert

Hierzu muß wie bei den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen auf die entsprechenden $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse extrapoliert werden, die dann ein $(^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar})_{\text{Extr.}}$ -Verhältnis liefern, was mit den ^{39}Ar -Konzentrationen dann die den Mineralen entsprechenden $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Konzentrationen liefern würde. Diese ^{39}Ar -Konzentrations- bzw. Aufteilungsberechnungen werden im nächsten Abschnitt der Arbeit behandelt, und es wird dort eine nähere, quantitative Betrachtung der Chlor-Meßdaten durchgeführt.

Erläuterungen zur Meßpunktverteilung

Die Anordnung der einzelnen Meßpunkte der FG-Präparate in diesen beiden Diagramm-Typen läßt sich analog den Stufenentgasungsdiagrammen erklären. Die jeweils ersten Entgasungsschritte einer Stufenentgasung sind von Argon-Umverteilung geprägt, insbesondere vom Rückstoß von ^{39}Ar aus Serizit in den Plagioklas und einem ^{37}Ar -Rückstoß aus Plagioklas in den Serizit (Verschiebung der Meßpunkte meist nach links unten, s. auch UAb. 6.2.1.2). Anschließend ordnen sich die Meßpunkte wie theoretisch begründbar mehr oder weniger genau entlang einer Mischungsgeraden. In beiden Diagramm-Arten weichen die Meßpunkte bei denen Argon-Umverteilung über die Stufenentgasungsdiagramme sichtbar ist von dieser Mischungsgeraden ab.

Dabei ist die Anordnung der Meßpunkte durch den jeweiligen entgasenden Anteil von Plagioklas bzw. Serizit festgelegt. Zuerst wandern die Meßpunkte in beiden Diagrammen nach rechts oben, da der Plagioklasanteil an der Entgasung zunimmt (ca. bis Schritt 10); anschließend wandern die Meßpunkte nach links unten, bei zunehmender Serizitentgasung (ca. bis Schritt 15). Danach übernimmt der Plagioklas einen immer größeren Anteil an der Entgasung und die Punkte wandern wieder nach rechts oben.

Über die $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme lassen sich diejenigen Schritte die von der Argon-Umverteilung betroffen sind mit denen in den Alterswert vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen vergleichen. In denjenigen Fällen, in denen in beiden Diagrammen Abweichungen der Meßpunkte von den Mischungsgeraden, auftreten ist anzunehmen, daß diese, zumindest zum Beginn der Entgasung, von Argon-Umverteilung betroffen sind.

Bei einigen Präparaten (z.B. FG3/4BIII, FG3/4BIV) weichen einige der letzten Entgasungsschritte nach links unten ab. Dies könnte durch eine apparativ bedingte Argon-Kontamination durch einen zuvor im Ohmschen Ofen gemessenen Kalifeldspat und damit zusätzlichem ^{39}Ar hervorgerufen sein. Dies zeigte sich schon in den Alterswert-, Ca/K- bzw. Cl/K-Stufenentgasungsspektren (s. Abb. 6.16 und 6.17).

In den (Cl/K)-(Ca/K)-Diagrammen weisen alle Präparate der Probe FG3 einen Knick im Bezug auf die Regressionsgerade auf. Das $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis bleibt bei zunehmendem $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis konstant oder sinkt leicht. Dies könnte ein Hinweis auf ein drittes Chlor-Reservoir sein, den bereits vermuteten vom jungen Serizit chemisch verschiedenen oder unterschiedlich großen alten Serizit.

Die Ursachen dafür, daß die Meßpunkte nicht immer exakt entlang einer Geraden aufgereiht sind, können nicht immer eindeutig erkannt werden. Eine Ursache, die vor allem am Anfang der

Spektren zu einer starken Streuung der Meßpunkte führt, ist die bereits mehrfach angesprochene Argon-Umverteilung zwischen den beiden unterschiedlichen Mineralen. Eine weitere Ursache für die Streuung der ersten Meßpunkte könnte die Argonumverteilung zwischen unterschiedlich großen, chemisch verschiedenen oder unterschiedlich alten Serizitkörnern sein (vgl. Ab. 6.1.3), weil sie unterschiedliche Argon-Isotopien und verschiedene Entgasungscharakteristiken besitzen. Ebenso könnten die in Kap. 3 festgestellten Konzentrationsunterschiede des Kaliums im Plagioklas zu einer ungleichmäßigen Entgasung im gesamten Spektrum des Plagioklases und damit zu einer Abweichung aller Meßpunkte von einer idealen Mischungsgeraden in beiden Diagrammen führen.

Offensichtlich ist aber die Menge des umverteilten Argons korreliert mit dem Serizitisierungsgrad und der Oberfläche die die verschiedenen Phasen miteinander haben. Die serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase zeigen die größten Umverteilungs-Effekte, unter Annahme von K-Konzentrationen, die mehr oder weniger regelmäßig über den Plagioklaskristall verteilt sind. Die Phasen der serizitisierten Plagioklase haben dagegen eine weit geringer Oberfläche zueinander, wie durch die REM-Aufnahmen gezeigt wurde (s. Ab. 6.1.3). Damit ist allein das Plagioklas/Serizit-Verhältnis im wesentlichen für die Stärke der Argon-Umverteilung verantwortlich ist. Um dies weiter zu untermauern muß versucht werden, die hier gewonnen Erkenntnisse in theoretischen Berechnungen zu evaluieren.

6.2.1.2.3 Spektrale Phasenerlegung (Teilungsrechnung)

Alle vorangegangenen Evaluierungen der Meßdaten gehen damit konform, daß es sich bei den Proben um Mischsysteme aus Plagioklas und Serizit handelt. Um diesen Sachverhalt weiter zu überprüfen und um festzustellen, wie sich ein Entgasungsspektrum anteilmäßig zusammensetzt, können die jeweiligen Phasenanteile aus den Stufenentgasungs-Resultaten und zusätzliche K- und Ca-Analysen berechnet werden. Dies ist möglich, da sich der Plagioklas und der Serizit in ihren Ca- und K-Gehalten sehr deutlich unterscheiden.

Berechnung der Phasen-Anteile

Bei einem zweiphasigen System aus Plagioklas und Serizit können mit dem aus der Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge des Präparates berechneten K-Gehalt, und den mittels Mikrosonde bestimmten K-Gehalten der beiden einzelnen Phasen über

$$K_{Ges} = x \cdot K_{Pl} + y \cdot K_{Ser} \quad (6.1)$$

bzw.

$$^{39}\text{Ar}_{Ges} = x \cdot ^{39}\text{Ar}_{Pl} + y \cdot ^{39}\text{Ar}_{Ser} \quad (6.2)$$

und

$$1 = x + y \quad (6.3)$$

mit K_{Ges} : über Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge berechneter K-Gehalt des Präparates; K_{Pl} , K_{Ser} : mittels Mikrosonde bestimmte K-Gehalte der einzelnen Phasen (s. Tab. 6.1); $^{39}\text{Ar}_{Ges}$: Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge des Präparates; $^{39}\text{Ar}_{Pl}$: ^{39}Ar -Gasmenge im Plagioklas; $^{39}\text{Ar}_{Ser}$: ^{39}Ar -Gasmenge im Serizit; x = Plagioklasanteil, y = Serizitanteil der Probe

die prozentuale Anteile an der Phasenmischung berechnet werden. Die K-Gehalte der Proben und ^{39}Ar -Gasmengen-Gehalte sind proportional, und bei bekannten ^{39}Ar -Gasmengen der beiden Phasen lassen sich die Phasen-Anteile über Glng. (6.2) berechnen (s. Tab. 6.8). Analog ließe sich über den Ca-Gehalt bzw. die ^{37}Ar -Gasmenge des Präparates bzw. die Mikrosondendaten der beiden Phasen der jeweilige Anteil von Plagioklas und Serizit an dem Meßpräparat gewinnen.

Bei einer Stufenentgasung allerdings können die in jedem Schritt gemessen unterschiedlichen ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Gasmengen nicht mehr so einfach zugeordnet werden. Zur Teilung der beiden Argon-Isotope auf die beiden Mineralphasen müssen die aus diesen beiden Isotopen gebildete Verhältnisse ($^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} \sim \text{Ca}/\text{K}$) pro Schritt bekannt sein. Um nun eine rechnerische Teilung vornehmen zu können müssen die mittels Mikrosonde bestimmten Ca- und K-Gehalte jedes Präparates hinzugenommen werden. Mit aus den $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen berechneten Ca/K-Verhältnissen für jeden Schritt lassen sich damit die prozentualen Anteile von Plagioklas und Serizit pro Schritt und auch für das Gesamt-Präparat mit

$$\left(\frac{\text{Ca}}{\text{K}}\right)_{\text{Ges,Schritt}} = \frac{x \cdot \text{Ca}_{Pl} + y \cdot \text{Ca}_{Ser}}{x \cdot \text{K}_{Pl} + y \cdot \text{K}_{Ser}} \quad (6.4)$$

und

$$\left(\frac{^{37}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_{\text{Ges,Schritt}} = \frac{x \cdot ^{37}\text{Ar}_{Pl} + y \cdot ^{37}\text{Ar}_{Ser}}{x \cdot ^{39}\text{Ar}_{Pl} + y \cdot ^{39}\text{Ar}_{Ser}} \quad (6.5)$$

und

$$1 = x + y \quad (6.6)$$

mit $(\text{Ca}/\text{K})_{\text{Ges,Schritt}}$: über $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis berechneter Gesamt-Ca/K-Verhältnis bzw. pro Schritt; Ca_{Pl} , Ca_{Ser} , K_{Pl} , K_{Ser} : mittels Mikrosonde bestimmte K- und Ca-Gehalte der einzelnen Phasen (s. Tab. 6.1); $\left(\frac{^{37}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_{\text{Ges,Schritt}}$: Gesamt- $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis bzw. pro Schritt; $^{37}\text{Ar}_{Ser/Pl}$, $^{39}\text{Ar}_{Ser/Pl}$: Argon-Gasmengen des Serizit bzw. Plagioklas; x = Plagioklasanteil, y = Serizitanteil der Probe (gesamt bzw. pro Schritt)

berechnen. Analog zur Glng. (6.1) lassen sich bei bekannten jeweiligen Argon-Gasmengen für ein solches Zweiphasensystem die Proben-Gew.-Anteile der einzelnen Schritte und die Proben-Anteile der gesamten Stufenentgasung berechnen (s. Tab. 6.8). Bei der Berechnung der Plagioklas- bzw. Serizit-Gesamt-Anteile über die Glng. (6.1) und (6.4) können sich geringe Abweichungen ergeben, die zum einen auf den Fehler der Mikrosondenanalysen, aber auch durch chemische Variation innerhalb der an der Mischung beteiligten Minerale zurückzuführen sind.

In den Abb. 6.27 und 6.28 sind die prozentualen Anteile für Plagioklas und Serizit für die einzelnen Schritte einiger Präparate der Proben FG2 und FG3 zu sehen. Die Präparate wurden beispielhaft für alle anderen ausgewählt, da sie unterschiedlich viel K und Ca enthalten.

Diese Mengen-Anteile können über die ^{39}Ar -Entgasung oder über ein Isotopenverhältnis (z.B. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) aufgetragen werden (vgl. Abb. 6.27). Ebenso ist aber die Auftragung über die einzelnen Schritte, bzw. der Entgasungstemperatur möglich (s. Abb. 6.28). Die Auftragung über die ^{39}Ar -Entgasung betont die ^{39}Ar -Komponente (und somit die Serizit-Komponente) sehr stark. Bei einer Auftragung gegen das $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis werden die Meßpunkte nach ihrem Ca/K-Verhältnis sortiert. Die Auftragung gegen die Temperatur ist unabhängig von den jeweiligen

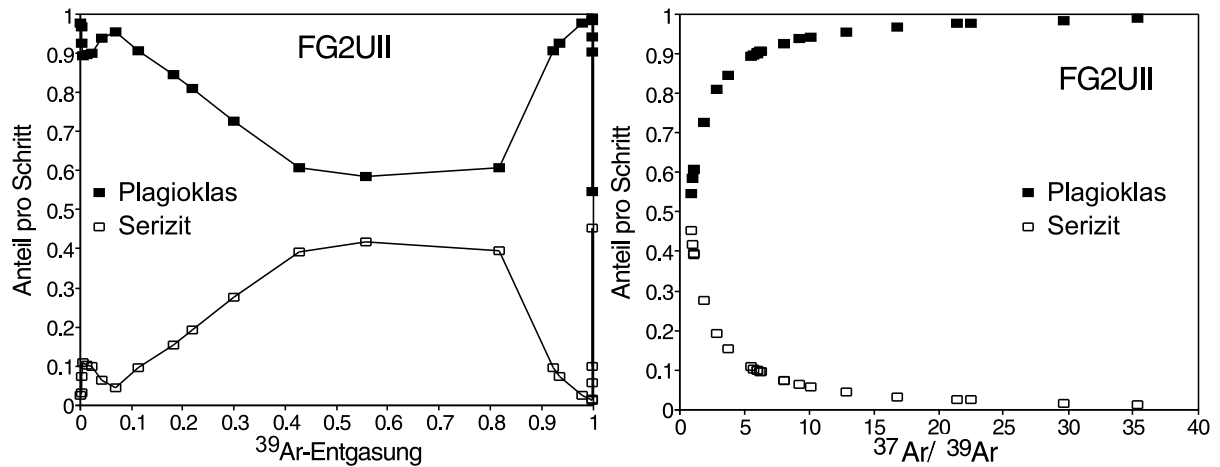


Abbildung 6.27: Phasenteilungsdiagramme der Stufenentgasung des Präparates FG2UII; die prozentualen Anteile von Plagioklas und Serizit für sind in einem Anteil vs. ^{39}Ar -Entgasungs- und einem Anteil vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm aufgetragen

Argon-Entgasungsmengen und spiegelt die Entgasungsreihenfolge der einzelnen Schritte wieder und ist somit für die weiteren Betrachtungen am aussagekräftigsten.

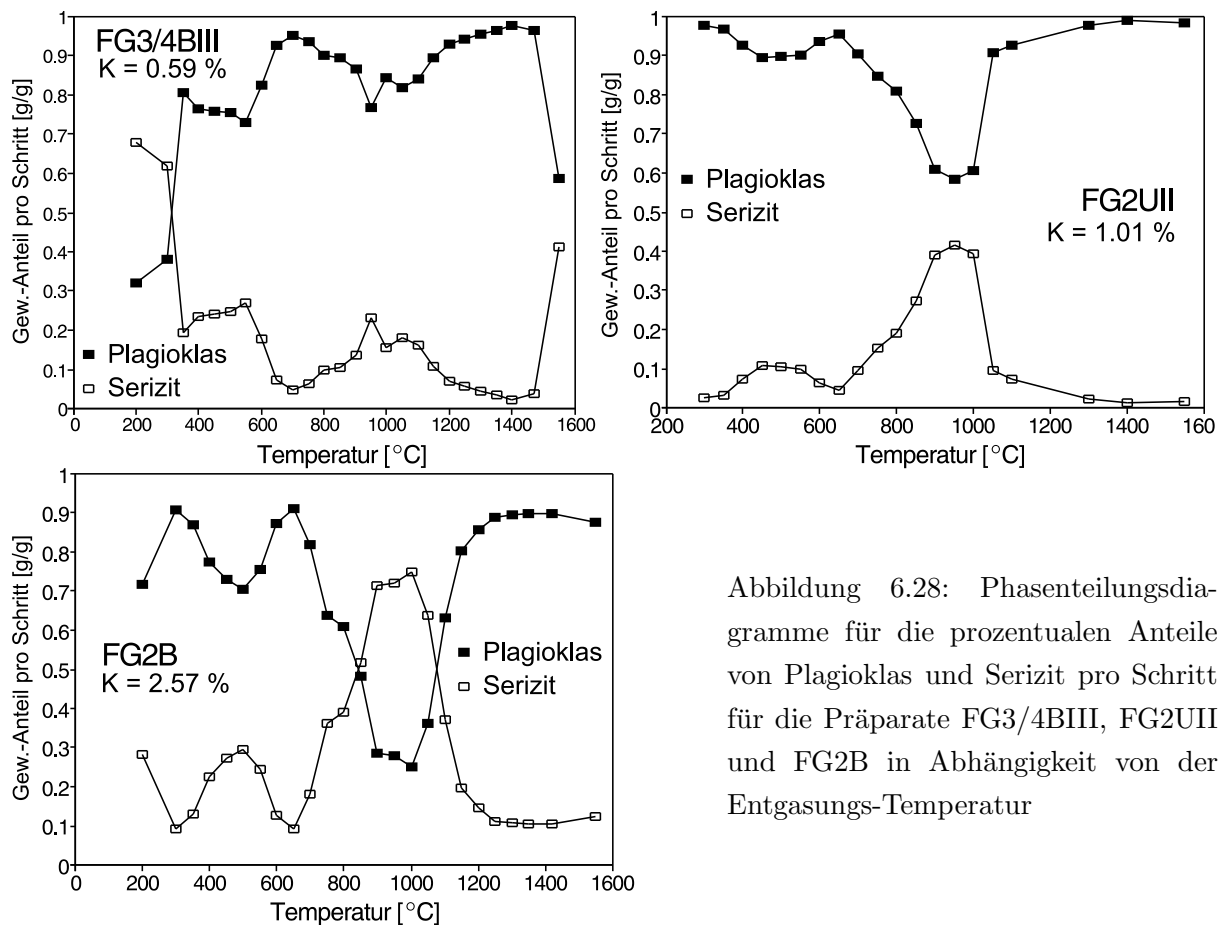


Abbildung 6.28: Phasenteilungsdiagramme für die prozentualen Anteile von Plagioklas und Serizit pro Schritt für die Präparate FG3/4BIII, FG2UII und FG2B in Abhängigkeit von der Entgasungs-Temperatur

Bei allen Präparaten ist der Plagioklas-Gesamt-Anteil größer als der des Serizits. Je mehr Kalium, d.h. je mehr Serizit vorhanden ist, desto größer ist der Serizit-Anteil in der Mitte des Spektrums (bei ca. 800-1000°C), und er übersteigt den Anteil des Plagioklases. Dieses Maximum des Serizitanteils liegt jeweils in den Temperaturbereichen in denen die Stufenentgasungsspektren beider Proben ein Minimum des Alterswertes aufweisen (vgl. Abb. 6.16 und 6.17). Dies deckt sich mit den bisher gemachten Aussagen über das Entgasungsverhalten der Phasenmischung, daß der Serizit in der Mitte des Spektrums seine Hauptentgasungsphase besitzt. Bei allen anderen Präparaten der beiden Proben sind die Formen und Verläufe der Meßpunkte ähnlich, jeweils abhängig von ihren K- bzw. Ca-Gehalten.

Berechnung der phasenbezogenen Argon-Isotopenanteile

Für eine nähere Untersuchung der beiden Mineralphasen müssen ihre Argon-Gasmengen berechnet werden. Mit den über die Gln. (6.4) berechneten Mineralphasenanteilen (x, y) lassen sich für jeden Schritt oder für die Gesamt-Entgasung bei bekanntem K- und Ca-Gehalten der beiden Phasen (aus den Mikrosondenanalysen) und der ^{39}Ar -Gasmenge für jeden Schritt oder der Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge die jeweils anteilige ^{39}Ar -Gasmenge für den Plagioklas bzw. den Serizit pro Schritt oder für die Gesamt-Entgasung über zwei Gleichungen bestimmen:

$$^{39}\text{Ar}_{Pl} = \frac{K_{Pl}}{K_{Pl} + K_{Ser}} \cdot x_S \cdot ^{39}\text{Ar}_{S,Ges} \quad (6.7)$$

und

$$^{39}\text{Ar}_{Ser} = ^{39}\text{Ar}_{S,Ges} - ^{39}\text{Ar}_{Pl} \quad (6.8)$$

mit x_S = Plagioklasanteil pro Schritt; $^{39}\text{Ar}_{S,Ges}$: ^{39}Ar -Gasmenge pro Schritt oder Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge; $^{39}\text{Ar}_{Ser/Pl}$: Argon-Gasmengen des Serizit bzw. Plagioklas (pro Schritt oder Gesamt)

Die ^{37}Ar -Mengen aus Plagioklas und Serizit lassen sich analog berechnen:

$$^{37}\text{Ar}_{Pl} = \frac{Ca_{Pl}}{Ca_{Pl} + Ca_{Ser}} \cdot x_S \cdot ^{37}\text{Ar}_{S,Ges} \quad (6.9)$$

und

$$^{37}\text{Ar}_{Ser} = ^{37}\text{Ar}_{S,Ges} - ^{37}\text{Ar}_{Pl} \quad (6.10)$$

x_S = Plagioklasanteil pro Schritt; $^{37}\text{Ar}_{S,Ges}$: ^{37}Ar -Gasmenge pro Schritt oder Gesamt- ^{37}Ar -Gasmenge; $^{37}\text{Ar}_{Ser/Pl}$: Argon-Gasmengen des Serizit bzw. Plagioklas (pro Schritt oder Gesamt)

Mit diesen Gleichungen und den Daten der Stufenentgasungen und Mikrosonde lassen sich die ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Gasmengen der beiden Phasen aufteilen. In Abb. 6.29 ist die prozentuale Aufteilung für die drei Präparate der Abb. 6.28 zu sehen. Deutlich ist zu sehen, daß in allen Schritten der Präparate der ^{39}Ar -Anteil in den Seriziten am größten ist und der ^{37}Ar -Anteil in den Plagioklasen. Dies erklärt sich leicht durch die großen K- bzw. Ca-Gehaltsunterschiede der beiden Minerale, selbst wenn der Anteil des Plagioklases pro Schritt größer ist als der des Serizits oder umgekehrt (vgl. Abb. 6.28).

Auffallend ist, daß bei denjenigen Präparaten die einen niedrigen Gesamt-K-Gehalt besitzen zum Ende des Spektrums anteilmäßig mehr ^{39}Ar in den Plagioklasen vorhanden ist als in

den vorherigen Schritten. Diese prozentuale Verteilung pro Schritt von ^{39}Ar und ^{37}Ar bestätigt die Aussagen über das Entgasungsverhalten von Plagioklas und Serizit bei den verschiedenen Temperaturen, die schon in den vorigen Unterabschnitten gemacht wurden.

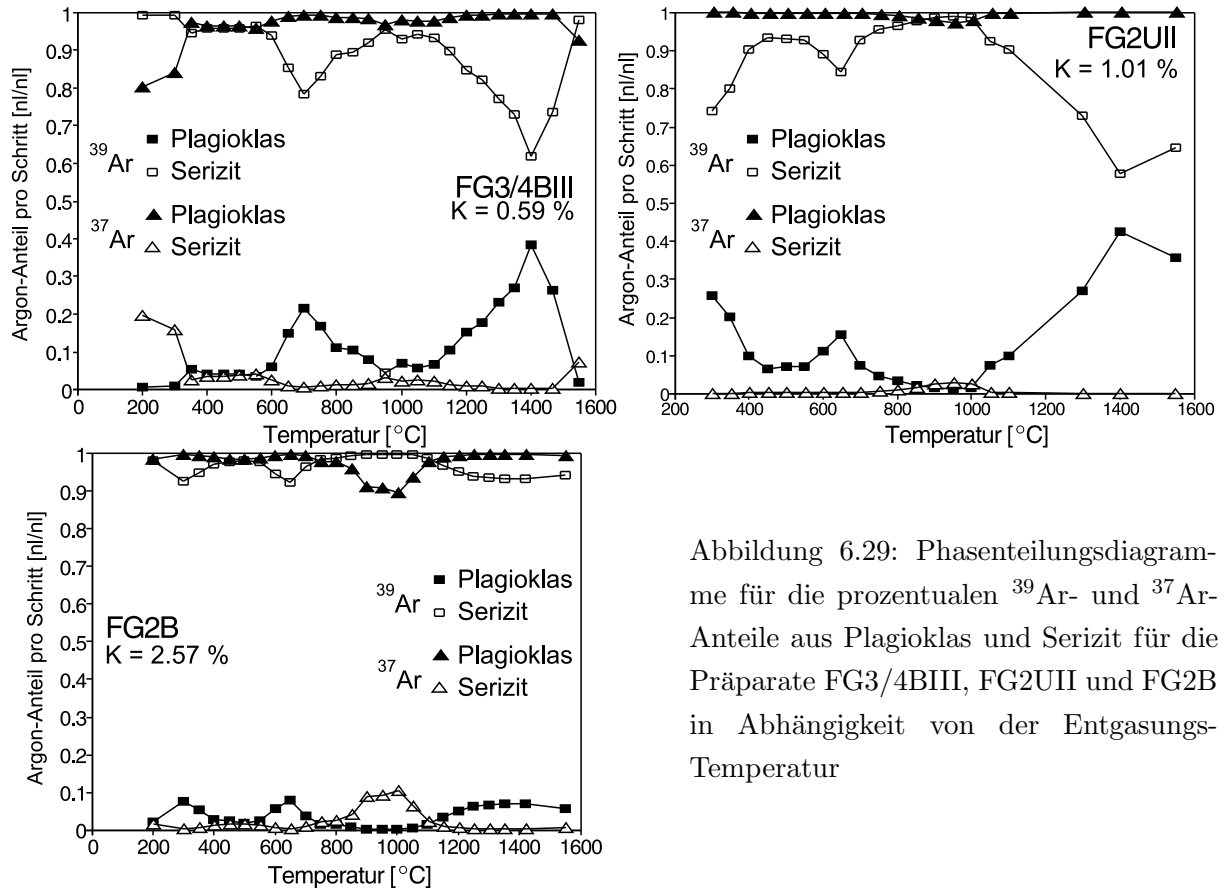


Abbildung 6.29: Phasenteilungsdiagramme für die prozentualen ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Anteile aus Plagioklas und Serizit für die Präparate FG3/4BIII, FG2UII und FG2B in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur

Die Aufteilung der ^{39}Ar -Gasmengen von je drei beispielhaften Präparaten der Proben FG2 und FG3 sind in den Abbildungen 6.31 und 6.32 jeweils in den unteren Teilbildern für jedes Präparat zu sehen. Es sind die ^{39}Ar -Gasmengen (^{39}Ar [fA]) der beiden Phasen sowie die Gesamt- ^{39}Ar -Gasmengen ($\sum_{Pl-Ser} ^{39}\text{Ar}$ [%]) logarithmisch aufgetragen.

Bei allen sechs Separaten fand die Hauptentgasung der Serizite zwischen 800 - 1200°C statt. In diesem Bereich liegen ebenfalls die Schritte mit der Hauptentgasung des Serizits. Die Entgasung des Plagioklases verläuft im Gegensatz zu der des Serizits über das gesamte Spektrum relativ gleichmäßig. Diese Beobachtungen gelten für alle anderen, nicht dargestellten Präparate.

Berechnungen der Chlorbeiträge der Phasen

Mit Hilfe der zuvor berechneten Gesamt- ^{39}Ar -Gasmengen-Anteile der Plagioklase und Serizite der Präparate lassen sich nun mit Hilfe der in UAb. 6.2.1.2.2 über die in den $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme bestimmbaren Extrapolationen auf die Endglieder Plagioklas und Serizit über die $(^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar})_{Extr.}$ -Werte die den beiden Mineralphasen zugehörigen $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Gasmengen bestimmen. Dies gilt für den Plagioklas, wie für den Serizit und kann mit:

$$({}^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}})_{\text{Pl/Ser}} = \left(\frac{{}^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_{\text{Extr.}(Pl/Ser)} \cdot {}^{39}\text{Ar}_{\text{Pl/Ser}}[\text{fA}] \quad (6.11)$$

mit $({}^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/{}^{39}\text{Ar})_{\text{Extr.}(Pl/Ser)}$: aus vorigem Abschnitt extrapoliertes ${}^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/{}^{39}\text{Ar}$ Verhältnis für Plagioklas bzw. Serizit; ${}^{39}\text{Ar}_{\text{Pl/Ser}}$: über Phasenteilung berechnete Gasmenge der Minerale, in [fA]

berechnet werden. Damit erhält man eine Aufteilung des ${}^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ auf die beiden an dem Mischsystem beteiligten Minerale. Daraus lassen sich dann zusammen mit den ${}^{39}\text{Ar}$ -Gasmengen der Plagioklasse bzw. Serizite (und damit im Prinzip deren K-Gehalten, s. Tab. 6.1) und unter Berücksichtigung der im vorigen Abschnitt bestimmten Plagioklas/Serizit-Verhältnisse (s. Tab. 6.7) die Verhältnisse der Cl-Gehalte bestimmen.

In Tabelle 6.7 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen aufgelistet. Angegeben sind dort die K-Gehalte der Plagioklasse bzw. Serizit, die Cl-Gehalte, sowie die Verhältnisse der Cl-Gehalte in Plagioklas und Serizit. Diese Berechnungen beruhen auf Extrapolationen mit meist sehr geringer Korrelation was nur zu einer Abschätzung der Chlor-Verhältnisse und damit der Cl-Gehalte führen kann. Aus diesen Berechnungen ergibt sich, daß in allen Präparaten die Cl-Gehalte der Serizite ca. 4 - 10 mal höher sind als die der Plagioklasse.

Tabelle 6.7: Cl-Gehalte aller Präparate der Proben FG2 und FG3 berechnet über die Extrapolationen auf die Endglieder aus dem vorigen Abschnitt

Probe	K_{Ser} [%]	K_{Pl} [%]	Cl_{Ges} [ppm]	Probenanteil Pl/Ser (üb. Ca/K)	Cl-Gehalte		Cl-Geh.- Verh. Pl/Ser
					Pl [ppm]	Ser [ppm]	
FG2C			115	75 / 25	33	362	8 / 92
FG2B			66	63 / 37	30	127	19 / 81
FG2UII			29	87 / 13	11	148	7 / 93
FG2A	7.50	0.063	98	77 / 23	84	144	37 / 63
FG2T			119	64 / 36	93	165	36 / 64
FG2UIIp			25	91 / 9	12	158	7 / 93
FG2UIIs			27	86 / 14	12	120	9 / 91
FG3/4BIII			21	91 / 9	18	47	28 / 72
FG3/4BIV			36	87 / 13	30	74	29 / 71
FG3F	6.15	0.084	78	79 / 21	45	203	18 / 82
FG3/2A			103	84 / 16	57	347	14 / 86
FG3/4BIIIIs			28	90 / 10	18	119	13 / 87
FG3/4BIIIp			29	92 / 8	15	194	7 / 93

Die Cl-Gehalt der Plagioklasse wie der Serizite bewegen sich innerhalb der typischen Gehalte der beiden Minerale (s. S. 193), wobei die Cl-Gehalte der Plagioklasse am unteren Ende der für sie typischen Gehalte angesiedelt sind, die der Serizite im mittleren bis höheren Bereich. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß der Plagioklas wohl durch die hydrothermale Alteration kein Cl aus den an diesem Prozeß beteiligten Fluiden aufgenommen hat und somit nicht weitergehend verändert wurde, was dann auch Auswirkungen auf die Argon-Isotopien gehabt hätte.

Berechnung der radiogenen $^{40}\text{Ar}^*$ -Beiträge der Phasen

Das radiogene $^{40}\text{Ar}^*$ entgast ebenso wie die anderen Argon-Isotope bei einem Zweiphasensystem mit unterschiedlichen K-Gehalten und Alterswerten der Phasen, in jedem Schritt der Entgasung in einem anderen Verhältnis. Um eine $^{40}\text{Ar}^*$ -Aufteilung pro Schritt oder für die Gesamt-Entgasung berechnen zu können, muß eine Annahme für den Alterswert einer der Phasen gemacht werden, da keine Möglichkeit besteht, die Gasmengen analog ^{37}Ar bzw. ^{39}Ar zu teilen. Der Alterswert wird für den Plagioklas zu 360 Ma angenommen. Mit den Bestrahlungsparametern des Bestrahlungsstandards (dem J -Wert, d.h. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis des Mineralstandards) und den vorher berechneten ^{39}Ar -Gasmengen der einzelnen Phasen kann über die Altersgleichung

$$t_{Pl} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right)_{Pl} \cdot J \right] \quad (6.12)$$

mit $\lambda = 5.543 \cdot 10^{-10}/\text{a}$, $J = (e^{\lambda t_{St}} - 1) / \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right)_{St}$, St = Standardmonitor

die $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge des Plagioklases pro Schritt oder die Gesamtentgasung berechnet werden. Die $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge des Serizits läßt sich aus der Differenz des jeweiligen Gesamt- $^{40}\text{Ar}^*$ und des Plagioklasanteils berechnen:

$$^{40}\text{Ar}_{Ser}^* = ^{40}\text{Ar}_{S,Ges}^* - ^{40}\text{Ar}_{Pl}^* \quad (6.13)$$

mit $^{40}\text{Ar}_{S,Ges}^*$: radiogene $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge pro Schritt oder gesamt; $^{40}\text{Ar}_{Pl/Ser}^*$: $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge von Plagioklas bzw. Serizit

Das $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis pro Schritt oder die Gesamtentgasung für die Berechnung des Serizit-Alterswertes kann auch direkt über

$$\frac{^{40}\text{Ar}_{Ser}^*}{^{39}\text{Ar}_{Ser}} = \frac{^{40}\text{Ar}_{S,Ges}^* - ^{40}\text{Ar}_{Pl}^*}{^{39}\text{Ar}_{S,Ges} - ^{39}\text{Ar}_{Pl}} \quad (6.14)$$

mit $^{40}\text{Ar}_{S,Ges}^*$: radiogene $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge pro Schritt oder gesamt; $^{40}\text{Ar}_{Pl/Ser}^*$: $^{40}\text{Ar}^*$ -Gasmenge von Plagioklas bzw. Serizit; $^{39}\text{Ar}_{Pl/Ser}^*$: über Glng. (6.7) berechnete $^{39}\text{Ar}^*$ -Gasmenge von Plagioklas bzw. Serizit

bestimmt werden. Die Altersgleichung (6.12) ergibt mit diesem Verhältnis einen Serizitalterswert t_{Ser} pro Schritt oder für die Gesamtentgasung. Diese Berechnungen wurden für alle Präparate durchgeführt. Beispielhaft wurden diese Berechnungen durchgeführt für die sechs Präparate die für die Isotopenkorrelationsuntersuchungen und anderen Phasenteilungsrechnungen verwendet wurden.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen können wie zuvor in einem t vs. $^{39}\text{Ar}_{int}$ -Entgasungs- bzw. in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm dargestellt werden (s. Abb. 6.30). In diesen beiden Diagrammen liegen die Schwerpunkte, wie bei den ersten Phasenteilungsdiagrammen, entweder auf der ^{39}Ar -Gasmenge und damit dem kalimreichen Mineral oder dem $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis welches dann die Entgasungsreihenfolge nicht mehr widerspiegelt. Aus diesem Grund erfolgt die Auftragung der berechneten Werte hier nur für eines der sechs genannten Präparate. Alternativ wurden die sechs genannten Präparate in einem t vs. Temperatur-Diagramm eingetragen, da

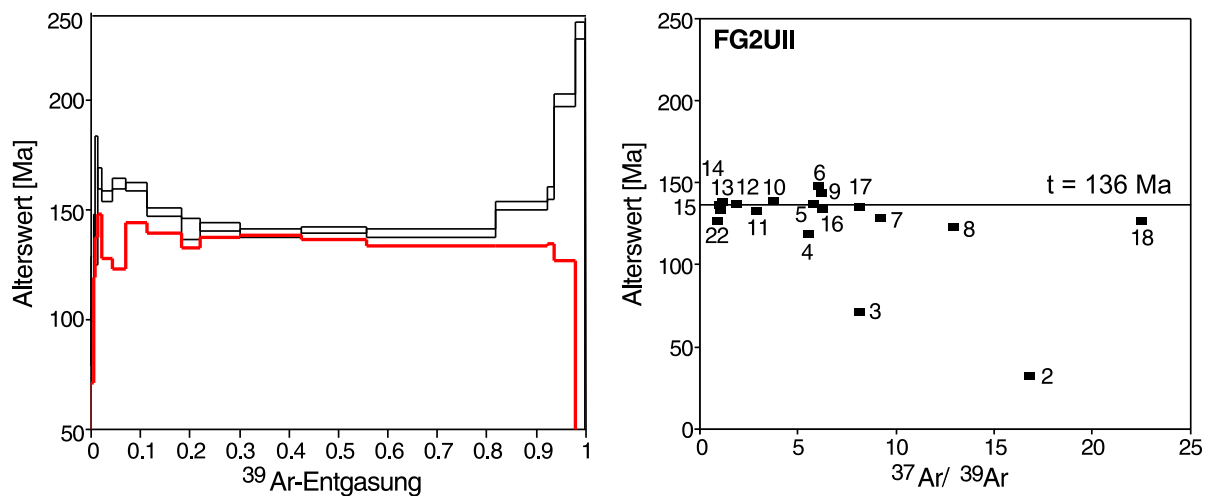


Abbildung 6.30: Serizitalterswerte der einzelnen Entgasungsschritte des Präparates FG2UII in einem t vs. ^{39}Ar -Entgasungs- und einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm; dicke Linie: berechnete Serizit-Werte; dünne Linie: Original-Messungen

hier die Aufteilung der Alterswerte in den entscheidenden Bereichen wo die Berechnungen starke Auswirkungen haben (wo die Plagioklasphase an jedem Schritt einen größeren Anteil besitzt als in der Hauptentgasungsphase des Serizits in der Mitte des Spektrums), am Anfang und am Ende, besser als in einem t vs. ^{39}Ar -Entgasungs- bzw. t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm zu erkennen sind.

In den oberen Teilbildern den Abb. 6.31 und 6.32 sind die Ergebnisse der $^{40}\text{Ar}^*$ -Teilungsrechnung und Serizit-Alterswertberechnung zu sehen. Die gepunktete Linie gibt hierbei das gemessene Stufenentgasungsspektrum an, aufgetragen über der Schrittnummer bzw. der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist der berechnete Alterswert des Serizits pro Schritt, nach Abzug des Plagioklases ($t_{Pl} = 360 \text{ Ma}$).

Bei den Präparaten der Probe FG2 ergeben sich in den Hauptentgasungsschritten des Serizits zwischen $600 - 1200^\circ\text{C}$ Alterswerte pro Schritt zwischen 140 und 150 Ma. Bei den Präparaten der Probe FG3 liegen die Alterswerte zwischen 130 und 160 Ma. Der Fehler dieser Berechnungen liegt im Hauptentgasungsbereich nur unwesentlich über dem der Originalmessung (gepunktete Linie). Für die Bereiche, die stark der Korrektur über den Ca-, bzw. den K-Gehalt unterliegen, erhöht sich der Fehler. Er summiert sich aus den Fehlern der Mikrosondenmessung und den Original-Alterswertfehlern, oft auf mehr als 10%.

Die Abweichungen am Anfang des Spektrums vom Mittelwert bei den berechneten Serizitalterswerten (bis ca. 600°C) ist auf eine Umverteilung von ^{39}Ar und ^{37}Ar , wie sie in allen bis jetzt gezeigten Diagrammen zu sehen ist, zurückzuführen. Bei den ^{39}Ar -Gasmengen der Plagioklasse ist am Anfang jedes Spektrums in genau diesem Bereich bis ca. 600°C ein Anstieg und anschließend ein kleines Maximum der zu erkennen.

Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß ^{37}Ar weiter umverteilt wird als ^{39}Ar und eine

Fehlberechnung der Phasenanteile von ^{39}Ar zwischen dem Plagioklas und dem Serizit auftritt. Dies alles führt dann zu den beobachteten Abweichungen in den berechneten Serizitalterswerten der ersten Schritte.

Diese umverteilungsbedingten Fehlberechnungen lassen dann Rückschlüsse auf die in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm für eine Regression zu verwendenden Meßpunkte zu. Bei den Schritten, bei denen solche Fehlberechnungen auftreten, handelt es sich um dieselben Schritte die in den Stufenentgasungsdiagrammen Anzeichen von Argon-Umverteilung haben und die für die Berechnungen in den $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen nicht verwendet wurden.

Am Ende der Spektren ($> 1200^\circ\text{C}$) ist die Berechnung weitaus ungenauer und die Schwankungen der berechneten Serizit-Alterswerte größer. Dies ist zum einen auf die o.g. Unsicherheiten der Mikrosondendaten zurückzuführen; zum anderen entgast in den letzten Schritten der jeweiligen Präparate meist nur sehr wenig ^{39}Ar ($< 0.1\%$ Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge) bei dem die Meßpräzision der Massenspektrometer für eine genau Bestimmung des Alterswertes nicht mehr ausreichend ist. Dieser Fehler kann sich auf bis zu 50% summieren.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen für die Serizitalterswerte (bei einem Plagioklasalterswert von 360 Ma) sind in Tabelle 6.8 für alle untersuchten – auch die der nicht in den Abbildungen gezeigten – FG2- und FG3-Präparate zusammengefaßt. Zudem sind die Gesamt-Kalium- und Calcium-Gehalte und die Gewichts-Anteile von Plagioklas und Serizit angegeben, einmal über den Kalium-Gehalt und zum anderen über den Gesamt-Ca- und -K-Gehalt berechnet. Dazu ist das Verhältnis der Chlor-Gehalte von Plagioklas zu Serizit angegeben.

Tabelle 6.8: Serizitalterswerte (über alle Schritte), sowie das Verhältnis der Cl-Gehalte (normiert auf 100) von Plagioklas und Serizit nach der Phasenteilungsrechnung für alle Präparate der Proben FG2*x* und FG3*x* (Annahme: $t_{Pl} = 360$ Ma)

Probe	K_{Ges}	Ca_{Ges}	Cl_{Ges}	proz. Probenanteile Pl/Ser		Cl-Geh.-Verh.	Alterswert
	[%]	[%]	[ppm]	üb. Ges.-K	üb. Ca u. K	Pl/Ser	[Ma] Ser
FG2C	1.72	6.93	115	78 / 22	75 / 25	8 / 92	140
FG2B	2.57	5.87	66	66 / 34	63 / 37	19 / 81	142
FG2UII	1.01	8.73	29	87 / 13	87 / 13	7 / 93	136
FG2A	1.78	8.00	98	77 / 23	77 / 23	37 / 63	140
FG2T	2.63	6.41	119	65 / 35	64 / 36	36 / 64	142
FG2UIIp	0.75	9.18	25	88 / 12	91 / 9	7 / 93	136
FG2UIIs	1.11	8.80	27	85 / 14	86 / 14	9 / 91	141
FG3/4BIII	0.59	7.56	21	92 / 8	91 / 9	28 / 72	152
FG3/4BIV	0.80	6.77	36	88 / 12	87 / 13	29 / 71	153
FG3F	1.36	7.09	78	79 / 21	79 / 21	18 / 82	138
FG3/2A	1.26	8.52	103	81 / 19	84 / 16	14 / 86	137
FG3/4BIIIIs	0.64	7.09	28	91 / 9	90 / 10	13 / 87	160
FG3/4BIIIp	0.56	7.82	29	92 / 8	92 / 8	7 / 93	155

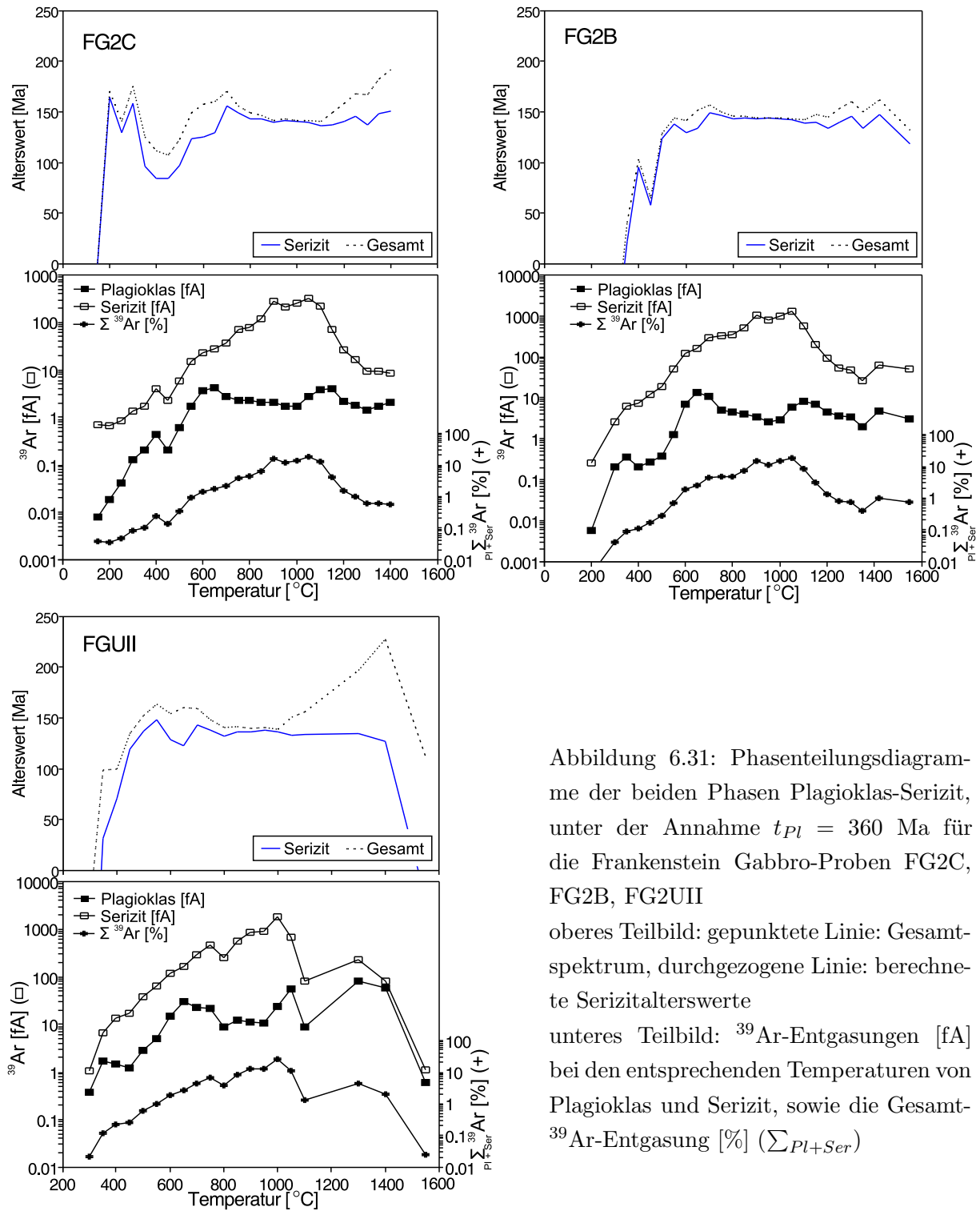


Abbildung 6.31: Phasenteilungsdiagramme der beiden Phasen Plagioklas-Serizit, unter der Annahme $t_{Pl} = 360$ Ma für die Frankenstein Gabbro-Proben FG2C, FG2B, FG2UII

oberes Teilbild: gepunktete Linie: Gesamtspektrum, durchgezogene Linie: berechnete Serizitalterswerte

unteres Teilbild: ^{39}Ar -Entgasungen [fA] bei den entsprechenden Temperaturen von Plagioklas und Serizit, sowie die Gesamt- ^{39}Ar -Entgasung [%] (Σ_{Pl+Ser})

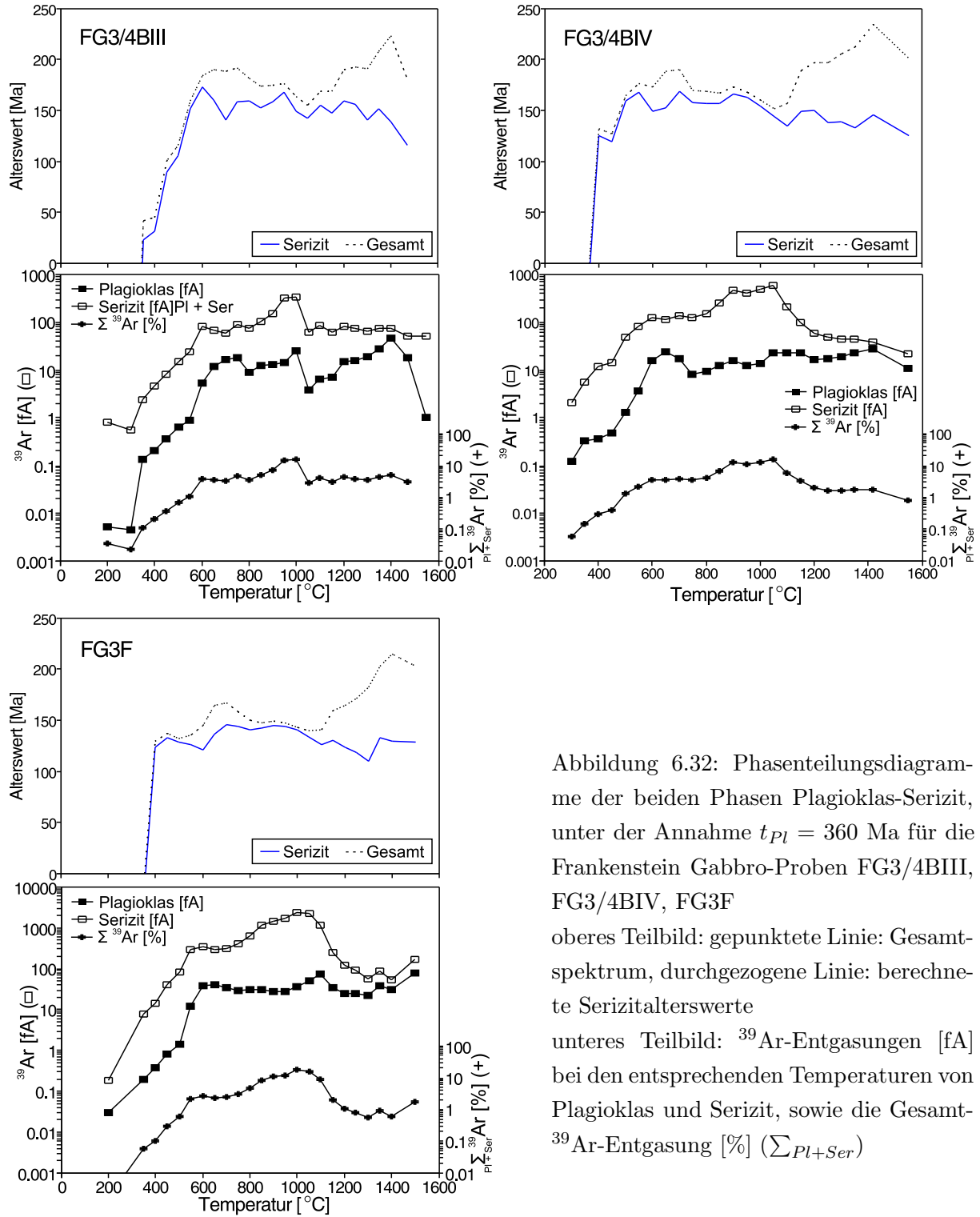


Abbildung 6.32: Phasenteilungsdiagramme der beiden Phasen Plagioklas-Serizit, unter der Annahme $t_{Pl} = 360$ Ma für die Frankenstein Gabbro-Proben FG3/4BIII, FG3/4BIV, FG3F
 oberes Teilbild: gepunktete Linie: Gesamtspektrum, durchgezogene Linie: berechnete Serizitalterswerte
 unteres Teilbild: ^{39}Ar -Entgasungen [fA] bei den entsprechenden Temperaturen von Plagioklas und Serizit, sowie die Gesamt- ^{39}Ar -Entgasung [%] (Σ_{Pl+Ser})

Die Alterswerte für die Serizite besitzen eine Streuung zwischen 135 und 160 Ma. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den bis jetzt ermittelten Alterswerten für die Serizite. Die Berechnung der Serizitalterswerte basiert hier, wie bei den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen auf den Meßwerten und den Mikrosondendaten. Dort wird aber, anders als in diesem Abschnitt, auf beide Endglieder extrapoliert; hier wird der Alterswert des Endgliedes Plagioklas als feste Größe angenommen.

Bei der Berechnung der Probenanteile nach den Gleichungen (6.1) und (6.4), jeweils über den Gesamt-K-Gehalt (berechnet über Gesamt- ^{39}Ar -Gasmenge) bzw. dem Ca/K-Verhältnis der Gesamtentgasung (berechnet über das Gesamt- $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis) und dem Ca- und K-Gehalt (über Mikrosondendaten), ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen (s. Tab. 6.8). Dies belegt mit den anderen Phasenteilungsrechnungen die Richtigkeit der gemachten Annahme einer im wesentlichen zweiphasigen, chemisch nicht sehr variablen Mischung von Plagioklas und Serizit in den untersuchten Präparaten.

Die größere Streuung der berechneten Serizit-Alterswerte und die z.T. leicht höheren Alterswerte der Probe FG3 gegenüber der Probe FG2 weisen wiederum auf eine ältere Serizit-Phase hin. Diese ist nicht in allen Präparaten der Probe FG3 vorhanden, da die beiden Präparate FG3F und FG3/2A (dieselben Präparate, die in den vorigen Abschnitten als frei von älterem Serizit angenommen wurden) der Probe FG2 entsprechende Alterswerte aufweisen.

Die Konsistenz, insbesondere der FG2-Serizitalterswerte zeigt, daß in den beiden beteiligten Mineralphasen keine chemischen Variationen existieren können, da die Phasenteilungsrechnung auf chemischer Invarianz und einem angenommenen Alterswert beruht. Wäre eine relevante chemische Varianz gegeben, so müßte es größere Abweichungen in den berechneten Alterswerten geben, da die berechneten Alterswerte insbesondere auf Änderungen des Plagioklas-K-Gehaltes empfindlich reagieren. Verdoppelt man den K-Gehalt des Plagioklases würde sich der Alterswert des Serizits um 10% senken.

Die Cl-Konzentrationen sind in den Seriziten ca. 4 - 10 mal so hoch wie in den Plagioklasen, bei jeweils typischen Konzentrationen (s. S. 193). Dies deutet auf eine hydrothermale Alteration hin, in dessen Verlauf Cl im Serizit eingebaut oder eingeschlossen worden ist. Ob im Zuge einer solchen Alteration chlorhaltige Fluideinschlüsse in den Plagioklas entstanden sind kann aufgrund der in dieser Arbeit nur relativ ungenauen Bestimmung und der breiten Streuung der typischen Cl-Konzentrationen von Plagioklasen nicht eindeutig beantwortet werden, ist aber aufgrund aller bisherigen Untersuchungen unwahrscheinlich.

6.2.1.2.4 Argon-Kinetik der untersuchten Minerale

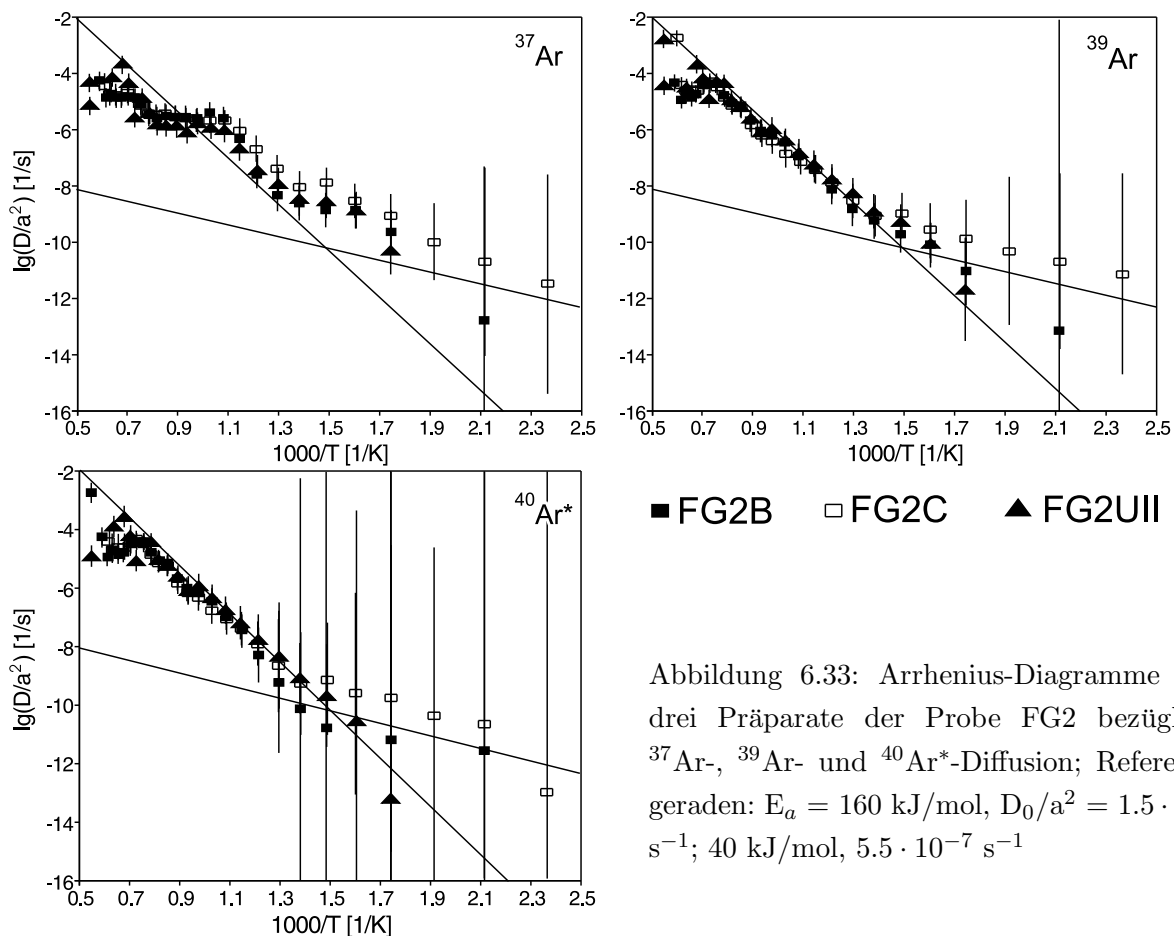
Die bei den Stufenentgasungen gewonnenen Daten können zur Untersuchung der Argon-Kinetik in den Mischphasenmineralen verwendet werden. Hierzu dienen die in UAb. 2.5.2.3 aufgestellten Näherungsformeln für die Diffusionsparameter, die Gln. (2.13) und (2.14) bzw. die Arrheniusgleichung (2.8).

KIRSCH (1989) führte solche Untersuchungen der Argon-Kinetik an Plagioklas-Serizit-Präparaten durch. Dies sollte der Untersuchung der Retentivität und der Bestimmung der Diffusions-

parameter der an solchen Mischsystemen beteiligten Minerale dienen. Er zeigte, daß die Retentivität sowohl für den Plagioklas als auch für den Serizit ausreichend hoch ist, um Argon über geologisch signifikante Zeiträume hinweg zu halten. Er zeigte auch, daß es grundsätzlich möglich ist die Diffusionsparameter der beiden Mineralphasen zu bestimmen, obwohl es für ein Phasengemisch sehr schwierig ist die Parameter aus den gemessenen Daten zu ermitteln.

Im Falle von Phasengemischen spielen bei der Entgasung der unterschiedlichen Argon-Isotope insbesondere die mittlere freie Diffusionsweglänge, d.h. die unterschiedlichen nicht genau bestimmbar Korngrößen, die die Entgasungsparameter verändern, das Mischungsverhältnis und der Umverteilungseffekt, d.h. welche Oberfläche die Serizite und Plagioklase miteinander haben, eine Rolle. Dies zeigt die Schwierigkeiten die bei der Interpretation der Argon-Kinetik und der daraus resultierenden Bestimmung der Diffusionsparameter (für eine Entgasungssimulation) zu beachten sind. Aufgrund der durchgeführten Teilungsrechnungen konnten aber die relevanten Daten für beide Mineralphasen voneinander getrennt werden.

Näher betrachtet werden hier die für die untersuchten Phasengemische interessanten Isotope ^{37}Ar , ^{39}Ar und $^{40}\text{Ar}^*$ in den bisher näher untersuchten drei Präparaten der Probe FG2. Abb. 6.33 zeigt die Arrheniusdiagramme mit den Daten der genannten drei Präparate, jeweils getrennt für die verschiedenen Argon-Isotope. Deutlich zu sehen ist die Übereinstimmung in den Diffusionskoeffizienten der drei Präparate bei allen drei Argon-Isotopen.



Die ^{37}Ar -Diffusionskoeffizienten ordnen sich insgesamt nicht entlang einer Geraden an, die bei einer gleichmäßigen Volumendiffusion zu erwarten wäre. Dies ist bei den anderen beiden Isotopen anders, dort ordnen sich die Diffusionskoeffizienten mehr oder weniger an einer Geraden an. Bei ca. 500°C ($1000/T$ [K] ≈ 1.3), ca. 700°C ($1000/T$ [K] ≈ 1) und ca. 1000°C ($1000/T$ [K] ≈ 0.8) verändert sich das Entgasungsverhalten des ^{37}Ar . Die ^{39}Ar - und die $^{40}\text{Ar}^*$ -Diffusion verläuft jeweils relativ gleichmäßig. Bei niedrigen Temperaturen ist eine niedrigere Aktivierungsenergie möglicherweise beherrschend. Dies ist aber mit letzter Sicherheit nicht zu sagen, da die Gasmengen in diesen Schritten sehr klein sind und entsprechend große Fehler besitzen. Ab einer Temperatur von 400°C ($1000/T$ [K] ≈ 1.5) liegen alle Diffusionskoeffizienten der ^{39}Ar - und $^{40}\text{Ar}^*$ -Entgasung auf einer Geraden und weichen erst bei ca. $1000 - 1200^\circ\text{C}$ davon ab.

Danach zeigt sich bei allen drei Isotopen eine Veränderung des Entgasungsverhaltens, was sich in einer unregelmäßigen Anordnung der Meßpunkte widerspiegelt. Diese ist auf die endgültige Veränderung bzw. Auflösung der Gitterstruktur der beteiligten Minerale zurückzuführen.

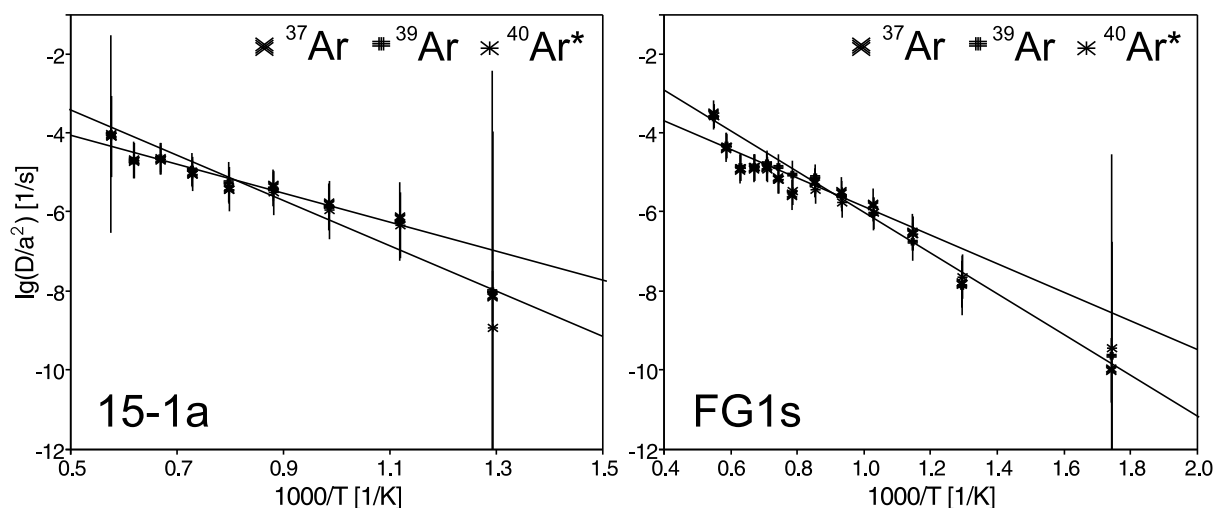


Abbildung 6.34: Arrhenius-Diagramme für die Präparate 15-1a und FG1s bezüglich ^{37}Ar -, ^{39}Ar - und $^{40}\text{Ar}^*$ -Diffusion; Referenzgeraden: $E_a = 70$ kJ/mol, $D_0/a^2 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 90 kJ/mol, $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

Aus diesen Daten lassen sich aber, aus den oben genannten Gründen, keine Diffusionsparameter für die einzelnen Mineralphasen ableiten. Einzig die Parameter der Präparate 15-1 und FG1s können für die Bestimmung der Plagioklasdiffusionsdaten herangezogen werden. Hier ist die $^{40}\text{Ar}^*$ -Entgasung am aussagekräftigsten, da bei den anderen Isotopen die Argon-Umverteilung eine Rolle spielt.

In Abb. 6.34 sind die Arrheniusplots der Präparate 15-1a und FG1s jeweils für die drei Argon-Isotope ^{37}Ar , ^{39}Ar und $^{40}\text{Ar}^*$ zu sehen. In beiden Fällen ist das Entgasungsverhalten der drei Isotope nahezu identisch. Erst ab einer Temperatur von ca. 1200°C ($1000/T$ [K] ≈ 0.65) weichen die Meßpunkte von einer Geraden ab. Die ersten, bei FG1s auch der zweite, Schritte weichen ebenfalls von dieser Geraden ab.

Bei den serizitisierten Plagioklasen FG2*x* und FG3*x* lassen sich über die vorhergehende Teilungsrechnung genauere Zuordnungen der Argon-Isotope und evtl. genauere Aussagen über die Diffusionsparameter für die beiden Minerale Plagioklas und Serizit treffen, wobei die Teilungsrechnung nur mit den gemessenen Argon-Gasmengen vorgenommen wurden und Umverteilungs- oder andere Effekte nicht berücksichtigt werden konnten. Um dies zu prüfen wurde jeweils ein Arrheniusdiagramm, getrennt nach Plagioklas und Serizit, für die Präparate FG2B (viel K) und FG2UII (wenig K) des Argon-Isotops ^{39}Ar erstellt (s. Abb. 6.35).

In dem ^{39}Ar -Serizit-Arrheniusdiagramm ist zu erkennen, daß die Diffusionskoeffizienten ab einer Temperatur von ca. 600°C ($1000/T$ [K] ≈ 1.1) einer steiler werdenden Geraden folgen. Diese Temperatur stimmt mit den Temperaturen überein, die bei der Argon-Umverteilung eine Rolle spielen, wie in den vorigen Abschnitten festgestellt werden konnte. Für die Bestimmung der Diffusionsparameter der Serizite lassen sich also nur die von Argon-Umverteilung unabhängigen Meßwerte verwenden. Für die Plagioklas- ^{39}Ar -Entgasung gilt dasselbe, die Verteilung der Meßpunkte ist aber wesentlich unregelmäßiger als bei der Serizit-Entgasung.

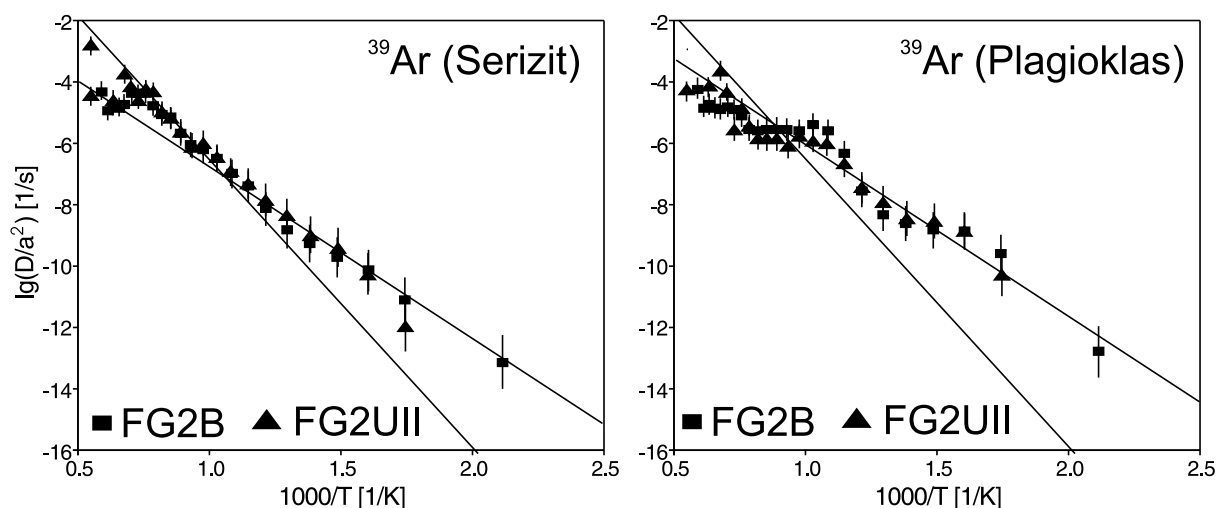


Abbildung 6.35: Arrhenius-Diagramme für die beiden Präparate der Probe FG2 für die ^{39}Ar -Diffusion der berechneten Serizit- und Plagioklasanteile; Referenzgeraden: $E_a = 180$ kJ/mol, $D_0/a^2 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 100 kJ/mol, $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Serizit), $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Plagioklas)

Die Aktivierungsenergie für die Hauptentgasung des Serizits beträgt demnach 180 kJ/mol (aus Abb. 6.35), der Frequenzfaktor $D_0/a^2 = 1 \cdot 10^{-2}$, (bei einer Korngröße von 200 – 315 μm). Für die Plagioklaskomponente liegen die Diffusionsparameter E_a zwischen 70 und 100 kJ/mol, bei Frequenzfaktoren zwischen $D_0/a^2 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Korngrößen von 100 – 200 μm (aus Abb. 6.34 und 6.35).

Für die Entgasungssimulationen sind die notwendigen, berechneten Diffusionsparameter von KIRSCH (1989) und aus diesem Abschnitt in Tab. 6.9 aufgelistet. Die Diffusionsparameter aus allen aufgezeigten Quellen (s. auch Tab. 2.5 in UAb. 2.5.2.3) stimmen für den Plagioklas und den Serizit gut überein.

Tabelle 6.9: Argon-Vakuum-Diffusionsparameter für die Minerale Plagioklas und Serizit (aus KIRSCH (1989) und dieser Arbeit), sowie die für die Entgasungs-Simulation der Proben des Frankenstein-Gabbro notwendigen Angaben zum Korngrößenradius und dem Alterswert der Mineralphase; E_a = Aktivierungsenergie, D_0 = Frequenzfaktor, a ($\hat{=}$ R: Korngrößenradius) = mittlere freie Diffusionsweglänge

Mineral	E_a [kJ/mol]	$\lg(D_0)$ [cm ² /s]	a [μm]	t [Ma]	Ref.
Plagioklas	85	-5.5	125	360	KIRSCH
Serizit	190	-5	2	140	(1989)
Plagioklas	70 – 100	-5.2 – -6.4	dto.	dto.	diese
Serizit	180	-5	dto.	dto.	Arbeit

6.2.1.2.5 Numerische Entgasungssimulation einiger Stufenentgasungsspektren

Um die Annahmen und die Interpretationen der Ergebnisse zu überprüfen, wurden die Stufenentgasungen zweier Präparate der Probe FG2 unter der Annahme eines Zwei-Komponentenmischsystems, ähnlich wie bei KIRSCH (1989), numerisch durch Simulation der Entgasung durchgeführt. Weiterführend wurde aber versucht die Argon-Umverteilungseffekte, die bei einer Neutronenaktivierung auftreten in den Simulationen zu berücksichtigen.

Zur Durchführung einer Simulation ist es notwendig ein oder mehrere Modelle für das Untersuchungsobjekt – hier der serizitisierten Plagioklase – zu erstellen, dann die Art des Experimentes zu definieren und schließlich die Randparameter und Anfangsbedingungen des Experimentes festzulegen. Die Anpassung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse liefert Hinweise auf die Zweckmäßigkeit des Modells und die Plausibilität der bei der Berechnung angenommenen Versuchsbedingungen. Durch Variation der Parameter kann das Modell verfeinert werden.

Als Modell für die serizitisierten Plagioklase nahm KIRSCH (1989) eine Mischung eines 360 Ma alten Plagioklases und eines 140 Ma alten Serizits an (vgl. UAb. 2.5.2.4). Dieser prinzipielle Ansatz wird in diesem Abschnitt für die Berechnungen übernommen und dadurch erweitert, daß die Argon-Umverteilung bei der Neutronenaktivierung von Plagioklas in Serizit und umgekehrt berücksichtigt wird. Die Modellierung dieser Umverteilung ist wesentlich von der Geometrie, d.h. der Kontaktfläche von Plagioklas zu Serizit abhängig, da nur eine Umverteilung von Plagioklas zu Serizit und umgekehrt eine Veränderung der Argon Isotopie herbeiführt. Bei Umverteilung z.B. innerhalb der Serizit-Bereiche würde sich keine Veränderung der Gesamt-Isotopie dieser Serizite ergeben (s. auch UAb. 2.5.2.4).

KIRSCH (1989) konnte unter der Annahme einer mittleren Korngröße für Plagioklase und Serizite eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation zeigen. Dieses Konzept wurde durch die Annahme zweier weiterer Bereiche, welche durch Argon-Isotopen-Umverteilung entstandene Plagioklas- bzw. Serizit-Anteile bestimmt sind, ergänzt. Der Simulation wurden die Annahme einer Kugelgeometrie, der dann vier Bereiche, zugrunde gelegt.

Für die Simulation werden die fraktionellen Gasverluste der vier Kugeln berechnet. Die

Anfangsbedingungen sind die durch K-Zerfall (hier gehen die Alterswerte ein) bzw. durch Neutronenaktivierung (hier gehen die K- und Ca-Gehalte ein) entstandenen Argon-Isotopengehalte. Die Randparameter sind die Größen- und Verwachsungsrelationen der Serizite und Plagioklase in den Mischsystemen bzw. die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Berechnung der Kugeln und das bei den tatsächlichen Experimenten verwendete Entgasungsschema.

Im Falle von zwei verwachsenen Mineralen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (im Bezug auf K und Ca), wobei eines sehr feinkörnig ist, werden die Spektren der Mischsysteme, neben den durch die beiden Phasen verschiedenen Anfangsbedingungen bestimmten Spektren, immer Umverteilungseffekte aufweisen. Je nach Anfangsbedingungen, z.B. gleiches K-Ar-Alter der beiden Minerale, aber unterschiedliche Rand- und Entgasungsparameter ist es möglich, daß starke Abweichungen von einer erwarteten Spektrenform auftreten (vgl. Ab. 3.4.2). Diese können dann zu erhöhten und erniedrigten Alterswerten führen (s. z.B. Abb. 3.6, S. 62).

Bei verschiedenen Alterswerten der beiden Minerale ist es denkbar, daß die Variation der Alterswerte in einem Spektrum sowohl von der Mischung als auch von der genannten Umverteilung herrührt. Den Fall, daß beide Minerale eine sehr feinkörnige Struktur besitzen hat KIRSCH (1989) für die dort experimentell angereicherten Serizitpräparate in einer grundsätzlichen Simulation eines gemessenen Spektrums überprüft (vgl. UAb. 2.5.2.4).

Simulation der Spektren FG2B und FG2UII

Um nun das oben angesprochene und von KIRSCH (1989) berechnete und in dieser Arbeit erweiterte Modell zu simulieren müssen einige Annahmen für die Anfangsbedingungen und Randparameter gemacht werden. Dies sind einmal die für die Simulation notwendigen Diffusionsparameter, die z.T. im vorigen Abschnitt berechnet wurden. Zum Zweiten werden für die mittleren freien Diffusionsweglängen ($a \hat{=} \text{Korngrößenradius}$) der beiden Hauptphasen Plagioklas und Serizit die Siebkorngröße (Plagioklas) sowie die in Ab. 6.1.3 gemachten Beobachtungen zur Korngröße der Serizite verwendet. Für die beiden oben genannten durch den Rückstoßeffect entstandenen neuen Mineralphasen sind als Diffusionsweglängen die entsprechenden Rückstoßweiten von $0.1 \mu\text{m}$ (^{39}Ar) bzw. $0.2 \mu\text{m}$ (^{37}Ar) angenommen (s. UAb. 2.3.3.3).

Die Argon-Gasmengen-Anteile und Argon-Zusammensetzungen in diesen meßmethodisch neu erzeugten Mineralphasen müssen zusätzlich berechnet bzw. abgeschätzt werden. Dies geschieht über die Argonumverteilungs-Gasmengen von ^{39}Ar und ^{37}Ar , die im wesentlichen von den Kontakt-Oberflächen der Plagioklase zu den Seriziten abhängig sind. Ebenso muß die radiogene ^{40}Ar -Gasmenge aus dem Alterswert der jeweiligen Mineralphasen berechnet werden.

Für diese vier Entgasungsphasen müssen die jeweiligen Anteile an der Probe bestimmt werden (s. auch UAb. 6.2.1.2.3), um die fraktionellen Gasverluste der einzelnen Mineralphasen nach dem Anteil der entgasten Phase zu gewichten. Der Anteil der zwei, durch Argon-Umverteilung entstandenen Phasen läßt sich nur abschätzen, da die Oberfläche mit der sich der Plagioklas und der Serizit berühren nicht genau bekannt ist. Aus den in Ab. 6.1.3 gemachten Beobachtungen ist anzunehmen, daß die Umverteilung von Argon innerhalb der untersuchten FG-Präparate nicht sehr groß sein kann. Die Umverteilung erfolgt entlang der Serizitisierung an Rissen (vgl. Abb.

6.9) bzw. an den Kontakt-Oberflächen großräumiger Serizitisierungen (vgl. Abb. 6.10). Bei einer stärkeren Serizitisierung wurde eine Häufung dieser Kontaktflächen, also eine stärkere Argon-Umverteilung angenommen. In den Tabellen 6.9 und 6.10 sind die für die Simulationen verwendeten Parameter der Proben aufgelistet.

Tabelle 6.10: Chemische Parameter für die Entgasungssimulationen von zwei FG2-Präparaten (FG2B, FG2UII); angegeben sind die Gesamt-K- bzw. Ca-Gehalte der Präparate sowie die prozentualen Anteile der vier Mineralphasen und damit die entsprechenden enthaltenen Argon-Gasmengen (Plagioklas, Serizit und durch Umverteilung entstandene Mineralphasen (Ph1, Ph2))

Präparat	K_{Ges} [%]	Ca_{Ges} [%]	$(K / Ca)_{Pl}$ [%] / [%]	$(K / Ca)_{Ser}$ [%] / [%]	Anteil Pl / Ser [%] / [%]	Anteil Ph1 / Ph2 Umvert. [%] / [%]
FG2B	2.57	5.87	0.06 / 10	7.5 / 0.4	63 / 33	2 / 2
FG2UII	1.01	8.73	0.06 / 10	7.5 / 0.4	86 / 12	1 / 1

Für die Berechnung der fraktionellen Gasverluste und der entsprechenden Argon-Gasmengen wurden die in Ab. 2.5.2 aufgestellten Gleichungen (2.10) bzw. (2.11) und die in Tab. 6.10 angegebenen Anteile der jeweiligen vier Phasen in einem PASCAL-Computerprogramm berechnet und die Ergebnisse anschließend in ein Stufenentgasungsdiagramm eingetragen. Die fraktionellen Gasverluste wurden getrennt für die vier Phasen, beginnend bei einer Temperatur von 300°C, in Schritten von 50°C, mit Entgasungszeiten von 30 min pro Schritt berechnet. Anschließend wurden sie nach ihren Anteilen an den Präparaten und ihren unterschiedlichen Alterswerten ($t_{Pl} = 360$ Ma, $t_{Ser} = 140$ Ma) gewichtet und pro Schritt addiert. Dabei ergibt sich neben dem Alterswertespektrum auch ein Ca/K-Spektrum (Ca/K-Verhältnisse aus Tab. 6.6). Die derart berechnete Entgasung für die beiden Präparate ergeben die in Abb. 6.36 gezeigten Spektren.

In Abb. 6.36 ist zum Vergleich jeweils ein simuliertes Entgasungsspektrum ohne Argon-Umverteilung eingetragen (gestrichelte Linie), das verdeutlicht welche Auswirkungen diese Umverteilungen auf die Entgasungsspektren haben. Zudem sind die Originalmessungen der beiden Präparate eingezeichnet. Vergleicht man nun die simulierten Spektren mit (durchgezogene Linie) und ohne Umverteilung so erkennt man, daß jeweils die Maxima der beiden Spektren (Alterswert und Ca/K) von Umverteilung mitbestimmt werden. Die Höhe ist aber abhängig von den Anteilen von Plagioklas und Serizit der durch den K-Gehalt gekennzeichnet ist (s. Tab. 6.10, vgl. auch Abb. 6.18).

Die simulierten Spektren mit Argon-Umverteilung entsprechen weitgehend den tatsächlich gemessenen Spektren (s. Abb. 6.36, untere Teilbilder). Abweichungen voneinander sind durch die idealisierten Annahmen bei der Simulation zu erklären. Die im vordersten Teil der gemessenen Spektren auftretenden Abweichungen könnten z.B. auf geringfügige Verunreinigungen der Präparate mit anderen Mineralkomponenten und einer damit nicht exakt erfaßbaren Umverteilung der Argon-Isotope zurückzuführen sein. Die Abweichungen können aber auch auf die bereits erwähnten möglichen inhomogenen Kaliumverteilung innerhalb des Plagioklases zurückzuführen

sein.

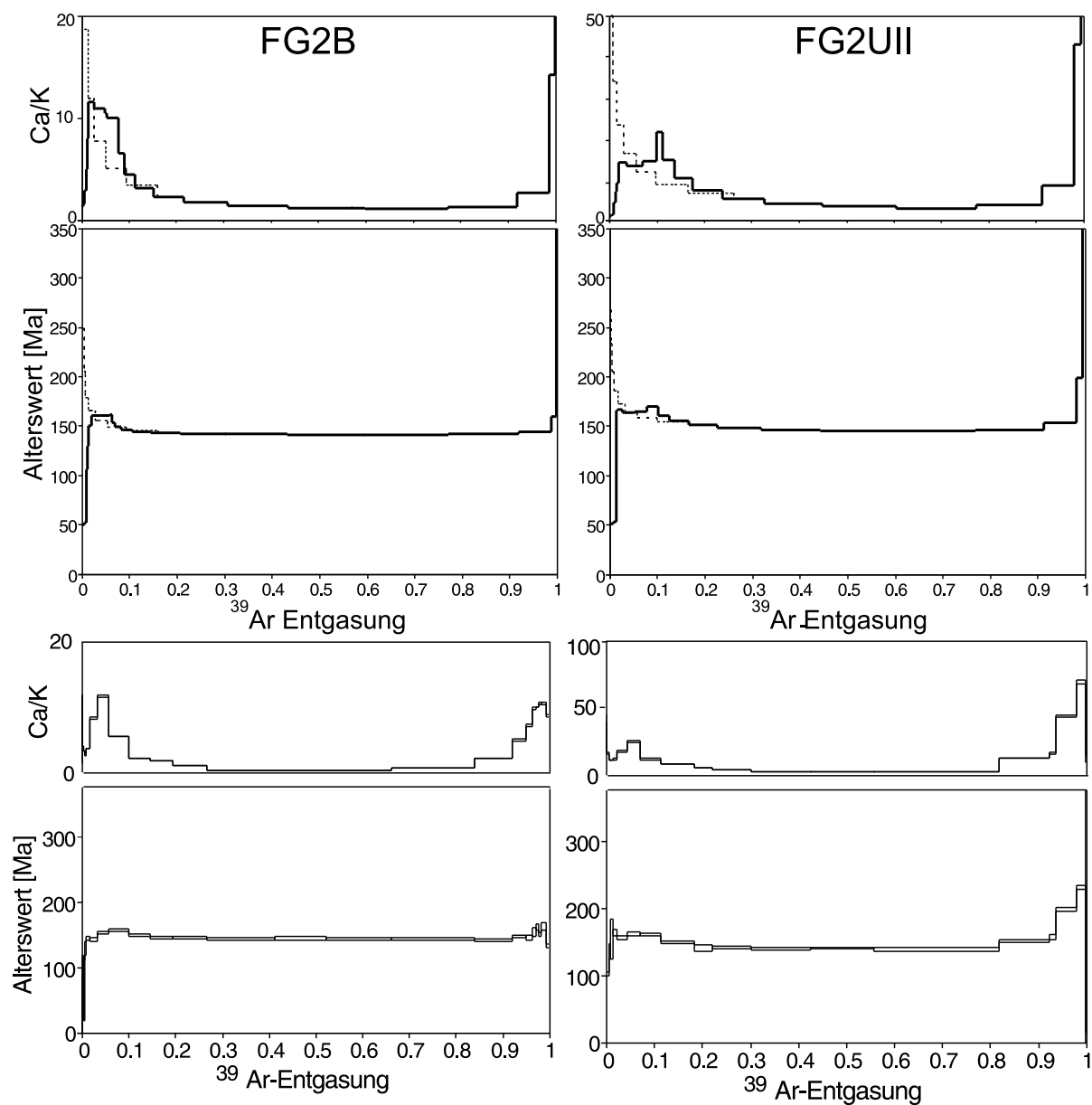


Abbildung 6.36: Berechnete und gemessene Spektren der Präparate FG2B, FG2UII; dünn gestrichelt: ohne Argon-Umverteilung, dick durchgezogen: mit Argon-Umverteilung

Im hinteren Teil der simulierten Spektren ergeben sich ebenfalls leichte Abweichungen gegenüber den gemessenen Spektren. Dies kann einmal mit dem oben genannten Effekt der inhomogenen Kaliumverteilung im Plagioklas zusammenhängen. Der Einfluß einer solchen möglichen Kaliuminhomogenität ist aber weit geringer als bei den serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklasen, da die Simulation das Modell einer Zweiphasenmischung im großen und ganzen bestätigt. Diese Abweichungen zum Ende des Spektrums könnten auch auf einer nicht mehr stimmenden Berechnung der entgasten Argon-Gasmengen beruhen, da das Ficksche Gesetz eine

intakte Gitterstruktur bei den entsprechenden Temperaturschritten fordert. Dies ist zum Ende des Spektrums spätestens ab einer kritischen Temperatur (ca. 1000 - 1200°) nicht mehr gegeben.

Durch Variation einiger Parameter insbesondere mit Blick auf den gesuchten Alterswert des Serizits, lassen sich verschiedene Spektren berechnen. Führt man diese Berechnungen nach dem obigen Schema durch, so erhält man immer einen ähnlichen Kurvenverlauf, wie er in Abb. 6.36 zu sehen ist. Das Minimum des Spektrums, das ja in diesem Zweiphasensystem die größtmögliche Annäherung an den wirklichen Serizitisierungszeitpunkt ist, verändert seinen Alterswert je nach Annahme des Serizitalters (s. Abb. 6.37). Der Serizitalterswert, bei dem das Minimum der Simulation mit dem gemessenen Minimum übereinstimmt, muß dem realen Serizitalter am nächsten sein. Es zeigt sich, daß die Minima (gemessen bzw. simuliert) beider Präparate bei einem angenommenen Serizitalterswert von 135 bis 140 Ma liegt am besten übereinstimmen.

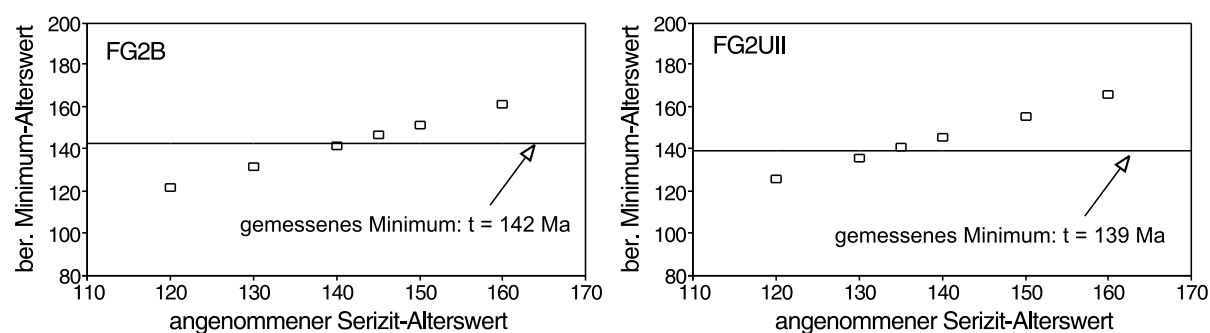


Abbildung 6.37: Minimale Alterswerte der simulierten Spektren bei unterschiedlichen hypothetischen Serizitalterswerten der beiden Präparate FG2B und FG2UII; eingezeichnet sind die gemessenen Minima der beiden Präparate

Mit dieser Parametervariation erhält man prinzipiell eine weitere Möglichkeit die Alterswerte der Serizite zu bestimmen. Voraussetzung hierfür ist ein Kriterium für die Festlegung einer Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation (hier: Minimum der gemessenen Altersspektren).

Bei einer Variation des hypothetischen Plagioklasalters ist ein Kriterium für die Übereinstimmung von gemessener und simulierter Entgasung nicht so einfach festzulegen. Ein Kriterium kann der Anstieg der Alterswerte zu Beginn des Spektrums sein, welcher aber von Argon-Umverteilung zum Teil überlagert wird. Ein anderes Kriterium könnte der Anstieg der Alterswerte zum Ende der Spektren hin sein. Hier stimmen jedoch Messung und Simulation nicht überein. In beiden Fällen ist eine Überprüfung der Übereinstimmung von Simulation und Messung nicht oder nur schwer möglich.

In ein t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm (s. Abb. 6.38 obere Bilder) eingetragen reihen sich die Meßpunkte entlang einer Geraden auf. Abweichungen existieren nur in den ersten Schritten, da hier die Argon-Umverteilung bzw. die erwähnte mögliche inhomogenen K-Verteilung im Plagioklas eine Rolle spielt (ca. bis Schritt 10-12). Diese umverteilungsbeeinträchtigten Meßpunkte liegen hier, wie bei den experimentellen Diagrammen oberhalb oder unterhalb der theoretischen Mi-

schungsgeraden. Die Reihenfolge der simulierten Meßpunkte entspricht der der gemessenen (s. Abb. 6.38 untere Bilder).

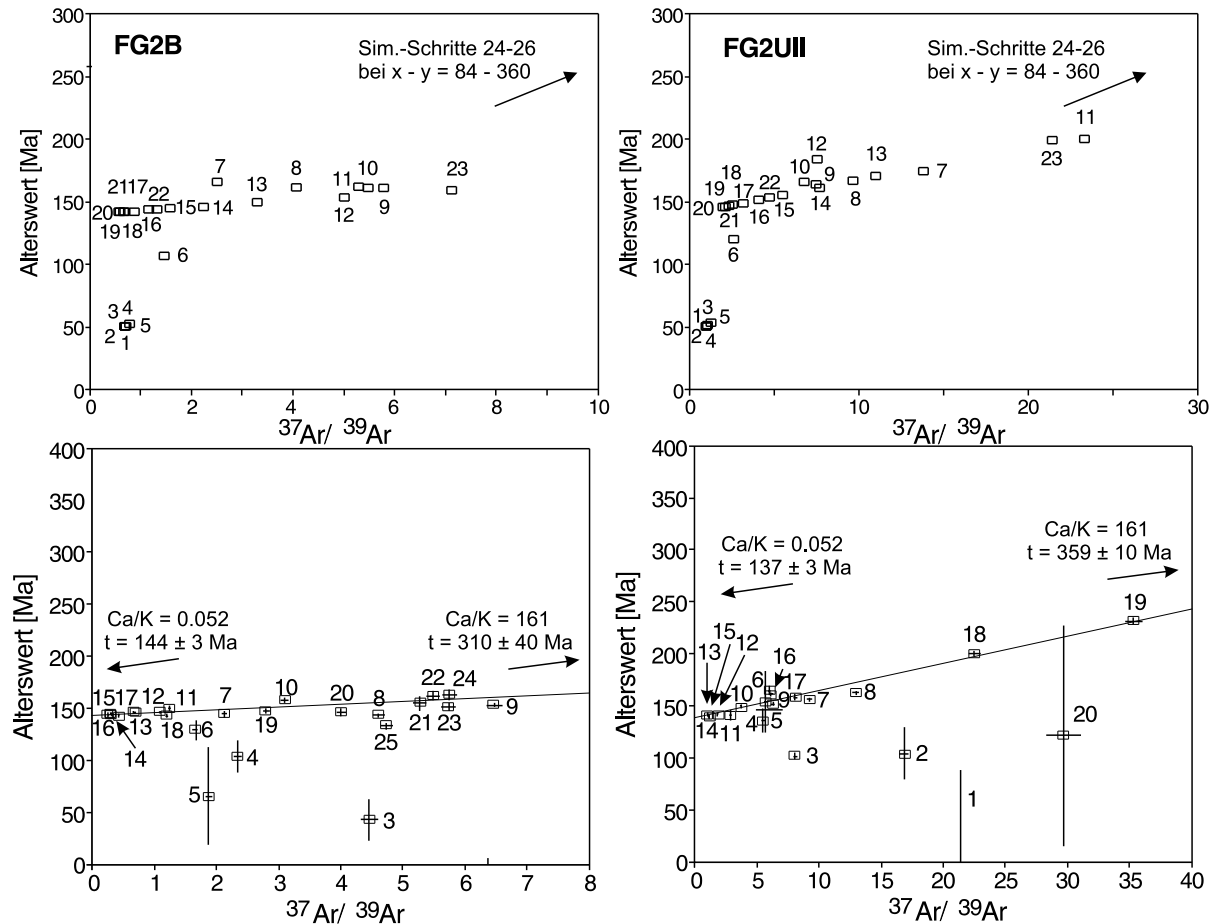


Abbildung 6.38: t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm der Entgasungssimulation und zum Vergleich der Messungen für die Präparate FG2B, FG2UII

Die genauen Positionen der Meßpunkte (identifizierbar an den Schrittnummern) sind zwischen der berechneten und experimentellen Entgasung verschieden, da nicht exakt dieselben Temperaturschritte und Entgasungszeiten verwendet wurden. Erklärbar sind diese Abweichungen in diesem Diagramm genauso wie für die simulierten Entgasungsspektren. Am Anfang können Probenverunreinigungen, K-Inhomogenitäten und die dabei auftretenden Umverteilungseffekte bestimmend sein. Zum Ende ergeben sich aufgrund der oben genannten Tatsachen der Unterschiede zwischen Messung und Simulation die beobachteten Abweichungen.

Eine sehr genaue Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Daten ist nicht zu erwarten, da das Entgasungsverhalten nur idealisiert simuliert werden kann. Insgesamt ergeben sich aber gute Übereinstimmungen in den Simulationen und den Messungen. Der Einfluß einer dritten Mineralkomponente ist nach den durchgeführten Simulationen für diese Präparate eher unwahrscheinlich, aber nicht vollständig auszuschließen, da sich bei einer geringen

Beimengung eines alten Serizits mit möglicherweise unterschiedlicher Korngröße insgesamt nur unwesentliche Veränderungen der Ergebnisse ergäben.

Aus den Simulationen konnte der Einfluß der Argon-Umverteilung auf die gemessenen Argon-Isotopien ermittelt werden. Dies hat z.B. Auswirkungen auf die Extrapolationen im t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm, d.h. welche Meßdaten nicht oder nur wenig von Argon-Umverteilung betroffen sind. Die betroffenen Meßpunkte sind aber weitgehend mit denen identisch, die in dem entsprechenden Abschnitt nicht für die Extrapolationen verwendet wurden. Zusätzlich konnte über Parametervariation in den Simulationen der Serizitisierungsalterwert bestätigt werden. Insgesamt belegen die durchgeführten Berechnungen die Richtigkeit der gemachten Annahmen einer im wesentlichen zweiphasigen Mischung eines ca. 360 Ma alten Plagioklases und eines ca. 140 Ma alten Serizits.

6.2.1.3 Schlußfolgerungen

6.2.1.3.1 Allgemeine Schlußfolgerungen

Insgesamt ergeben die Auswertungen der Daten der Frankenstein-Gabbro-Präparate eine gute Übereinstimmung mit dem Modell einer im wesentlichen Zwei-Phasen-Mischung eines alten Plagioklases mit einem jungen Serizit. Eine zusätzliche ältere Serizitkomponente kann bei allen untersuchten Präparaten aber nicht vollständig ausgeschlossen und bei einigen Präparaten der Probe FG3 sogar angenommen werden. Sie kann aber nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamt-Serizit-Menge haben, da sich nur geringe Veränderungen der entscheidenden Werte ergeben. Die überwiegende Zweiphasigkeit der Präparate konnte aus der Interpretation der Stufenentgasungsspektren, durch die Auftragung der Isotope in Isotopenkorrelationsdiagrammen und durch Phasenteilungsrechnung belegt werden. Aus den experimentell ermittelten Daten ergab sich dieses Modell und mit Hilfe einer Entgasungssimulation wurden die gemachten Beobachtungen in zwei Fällen belegt.

Insbesondere die Daten der serizitfreien bzw. unbeeinflussten Plagioklase weichen aber von dieser Modellvorstellung scheinbar ab. Sie besitzen irreguläre Spektren bei für die Gabbro-Intrusion meist signifikanten Alterswerten. Die Spektren der Präparate der Proben 15-1 und FG1 konnten durch eine Hypothese, die auf großräumiger Umverteilung von Argon-Isotopen basiert, zwischen unterschiedlich K-reichen Zonen der Plagioklase bei der Neutronenaktivierung, plausibel gemacht werden. Bei den Präparaten der Proben 17-4 und 19-6 konnte in dem t vs. $1/K$ -Diagramm und den Isotopenkorrelationen gezeigt werden, daß Beiträge einer oben genannten älteren, aber auch einer jüngeren Serizit-Komponente wahrscheinlich sind. Ein weiterer Beleg für diese möglicherweise vorhandenen unterschiedlich alten Serizit-Komponenten ist der teilweise vorhandene Unterschied der K-Gehalte dieser Präparate (durch Mikrosondenanalysen, Flammenphotometrie und über Neutronenaktivierung bestimmt).

Die systematischen Untersuchungen an den Präparaten der Proben FG2 und FG3 zeigten, daß diese inhomogene Kaliumverteilung bei zunehmendem K-Gehalt (also zunehmender Serizitisierung) eine immer geringe Rolle zu spielen scheint und das obige Zweiphasen-Modell im Großen und Ganzen zutrifft.

Die Cl-Gehalte der beteiligten Phasen konnten unter Zuhilfenahme der Isotopenkorrelationen und Phasenteilungsrechnung abgeschätzt werden. Die Serizite haben nach diesen Abschätzungen eine 4 - 10 mal höheren Cl-Gehalt als die Plagioklas. Die ermittelten Cl-Gehalte der Plagioklas und Serizite sind für diese Minerale nicht ungewöhnlich. Es kann aus den ermittelten Cl-Gehalten geschlossen werden, daß der Cl-Gehalt der Plagioklas und damit die Plagioklas selbst sich nicht wesentlich bei der hydrothermalen Alteration verändert haben.

6.2.1.3.2 Entstehungs- und Alterationschronologie der Plagioklas

In Abb. 6.39 sind die Altersdaten aller gemessenen Präparate sowie die mit den verschiedenen Methoden ermittelten Plagioklas-Abkühl- und Serizitisierungsalter eingetragen. Insgesamt kann daraus die Annahme eines großteils einmaligen fluidalen Einflusses im Jura, bei dem eine Serizitisierung eines ca. 360 Ma alten Plagioklases (s. UAb. 4.2.2.1) stattfand, bestätigt werden.

Die ermittelten Alterswerte der Serizite aus den Mischungsdiagrammen, den Phasenteilungsrechnungen und den Entgungssimulationen betragen ca. 120 - 175 Ma (s. Abb. 6.39). Die Unterschiede in den ermittelten Serizitisierungsaltern können durch eine länger andauernde oder/und mehrfache Alteration der Plagioklas erklärt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist das Vorhandensein einer älteren Serizitphase in einigen Präparaten, die identifiziert werden konnte und die die Berechnung der Alterswerte für die Plagioklas und Serizite erschwerte. Trägt man dem Rechnung so erhält man für die Serizitisierung einen Zeitrahmen von ca. 130 - 150 Ma.

Der Alterswert für die Abkühlung der Plagioklas konnte mit Hilfe der Altersbestimmung der serizitfrei bzw. unbeeinflussten Plagioklas und den Auswertungen der Proben FG2 und FG3 im wesentlichen bestätigt werden (s. UAb. 4.2.2.1). Die einzige signifikante Abweichung von dem zu erwartenden Alterswert von 360 Ma lieferten einige Präparate der Probe FG3 im t vs. $1/K$ -Diagramm (s. Abb. 6.20b)). Hier könnte eine ältere Serizitkomponente sowohl den Plagioklas als auch den Serizitalterswert verändert haben.

Die mittels Isotopenkorrelation- und Phasenteilung bestimmten Alterswerte der Präparate der Probe FG3 zeigen eine größere Streuung als die der Probe FG2. Die dort in eine Richtung gehenden Abweichungen (zu höheren Alterswerten) deutet ebenfalls auf einen älteren, möglicherweise synintrusiven Serizit in einigen Präparaten hin. Die Präparate der Probe FG2 stimmen innerhalb ihrer Fehler überein und entsprechen somit dem postulierten Zwei-Phasen-Modell. Ebenso zeigen die Präparate der Proben 17-4 und 19-6 eine alte Serizit Komponente an. Der Anteil dieses kaliumreichen alten Minerals ist bei den entsprechenden FG-Präparaten als geringer als bei den Präparaten der Proben 17-4 und 19-6 anzunehmen.

Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen ist eine kontinuierliche Serizitisierung über einen sehr langen Zeitraum (z.B. von der Abkühlung des Gabbros bis heute) nahezu ausgeschlossen, da ansonsten bei den systematischen Untersuchungen an ein und derselben Probe aus demselben Handstück durch die verschieden alten und verschieden häufigen Serizite die Alterswerte eine größere Streuung haben müßten. Diese Vorstellung über die Bildung und Serizitisierung der Plagioklas entspricht der Vorstellung, die KIRSCH (1989) und LIPPOLT & KIRSCH (1994a) über den Ablauf und die Zeiträume dieser Prozesse entwickelt haben (s. auch UKap. 3.2).

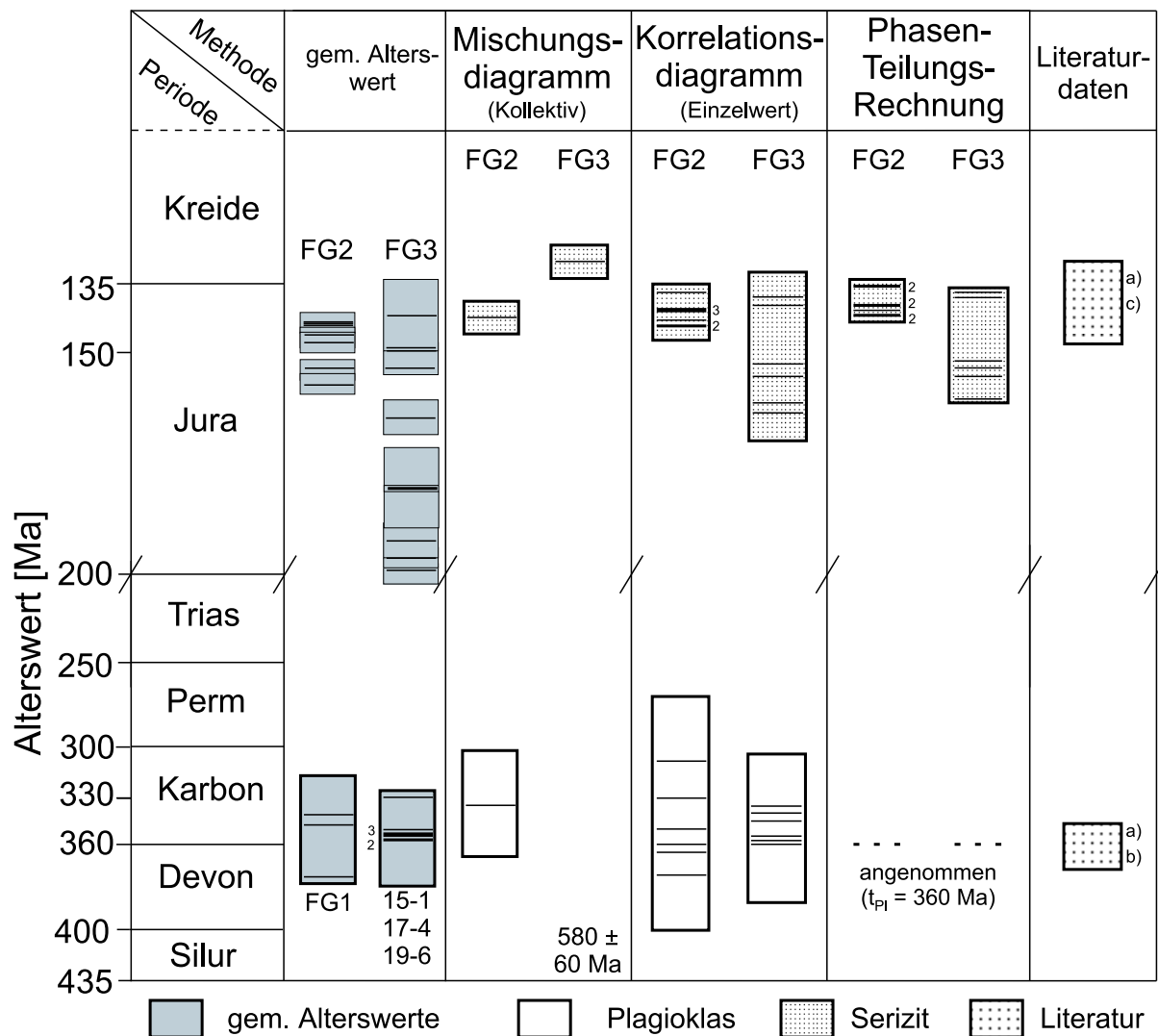


Abbildung 6.39: Übersicht über die gemessenen Alterswerte der Präparate (dunkelgrau hinterlegt) und auf unterschiedliche Weise abgeleiteten Plagioklas-Abkühlalter (weiß hinterlegt) und Alterations-Serizitisierungsalter (hellgrau hinterlegt) sowie die Literaturdaten aus a) KIRSCH (1984, 1989), b) KIRSCH et al. (1988) und c) LIPPOLT & KIRSCH (1994a) des Frankensteingabbro; Rahmen: Reichweite der Messwerte inklusive Fehler; Striche: Einzelmessungen (die Zahlen geben die Anzahl der Präparate mit gleichen Alterswerten an); gestrichelte Linie: angenommener Alterswert für Plagioklas bei der Phasenteilungsrechnung; der Altersbereich 100 - 200 Ma ist gegenüber dem Altersbereich von 200 - 430 Ma gespreizt

Die untersuchten Proben zeigen zudem, daß es wahrscheinlich ist, daß die K-Ar-Altersinformationen der Plagioklase (ca. 360 Ma) intakt sind, da es keinen Hinweis darauf gibt, daß die hydrothermale Alteration, durch die die Serizite entstanden sind, zu einem entscheidenden Verlust von radiogenem Argon aus den Plagioklasen oder zur Aufnahme von Argon in die Plagioklase geführt hat. Das läßt auch eine Abschätzung der maximalen Temperatur zu, bei der die

Alteration stattgefunden hat. Sie kann nicht über der Schließtemperatur des Plagioklases (ca. 250°C) und nicht über einer Temperatur gelegen haben, bei der sich der Plagioklas verändert (s. UAb. 4.1.2.2). Dies deckt sich ebenfalls mit den Vorstellungen von KIRSCH (1989) und LIPPOLT & KIRSCH (1994a).

6.2.2 Bande-Médiane-Andesit

Um die Übertragbarkeit im Falle Frankenstein-Gabbro angewendeten Arbeitsansatzes auf eine andere Gesteinseinheit zu prüfen, wurde ein Andesit-Komplex in den Nord-Vogesen für eine parallele Studie ausgewählt. Hinsichtlich der Gesteinsart erfolgte ein Wechsel von Plutonit zu Vulkanit. Daß die Anwendbarkeit einiger gezeigten Methoden nicht alleine auf den Frankenstein-Gabbro beschränkt ist, haben schon KIRSCH (1989) für den Schwarzwald bzw. den Ballachulish-Intrusivkomplex (Schottland) und GOLL (1996) für den Thüringer Wald gezeigt.

6.2.2.1 Darstellung der Meßergebnisse als Stufenentgasungsspektren

Es wurden acht Präparate von vier Andesit-Proben aus unterschiedlichen Lokalitäten des Bande-Médiane der Nord-Vogesen untersucht. Für diese Untersuchungen wurden die Proben MO4, VABM3, VABM5 und VABM6 ausgewählt (s. UAb. 4.2.2.2).

Bei dem Präparat MO4 ($K = 0.95\%$, $Ca = 6.4\%$, s. Tab. 6.11) handelt es sich um teilweise serizitisierten Plagioklas (Ab. 6.1.3) und somit eine Plagioklas-Serizit-Mischung ähnlich des bisher untersuchten Gabbros. Die Entgasungsspektren (Abb. 6.40) unterscheiden sich stark von denen der Frankenstein-Präparate. Das Altersspektrum steigt von ca. 210 Ma bis auf einen Alterswert von ca. 330 Ma an. Das Ca/K-Spektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf und besitzt wie das Alterswertspektrum gegen Ende hin einen ebenen Bereich mit einem maximalen Ca/K-Verhältnis von 22 (Ca/K-Verhältnis des Plagioklases liegt bei 101, wie aus Mikrosondenanalysen ersichtlich, s. Tab. 6.1). Das Cl/K-Spektrum verläuft umgekehrt, die Verhältnisse sinken mit zunehmender Entgasung. Dieses Entgasungsverhalten wurde bei keinem anderen serizitisierten Plagioklas bisher beobachtet und auch Präparat in der Vogesen-Serie tritt kein ähnlicher Fall auf.

Das Präparat VABM3 besitzt K-Gehalt bzw. Ca-Gehalt von 4.55 bzw. 4.2% (s. Tab. 6.11). Das Altersspektrum (Abb. 6.41) sieht den Frankenstein-Spektren ähnlich und reicht von ca. 130 bis 220 Ma. Die Ca/K- und die Cl/K-Verhältnisse folgen beide dem Alterswertspektrum. Die Form des Spektrums kann also in ähnlicher Weise wie dort durch eine unterschiedliche Entgasung der Plagioklas-Serizit-Mischung mit verschiedenen Parametern (wie Alter, Diffusion etc.) erklärt werden. Das Präparat hat mit 143.3 ± 2.0 Ma den niedrigsten Gesamt-Alterswert aller Andesit-Präparate.

Die zwei Präparate der Probe VABM5 besitzen unterschiedliche chemische Zusammensetzung. VABM5A hat K- bzw. Ca-Gehalte von 1.46% und 5.2%, während VABM5B Gehalte von $K = 2.68\%$ und $Ca = 6.1\%$ aufweist (s. Tab. 6.11).

Das Altersspektrum des Präparates VABM5A (Abb. 6.42) ähnelt zwar im Verlauf dem von VABM3, unterscheidet sich aber in den Alterswerten, die zwischen 250 und 460 Ma liegen.

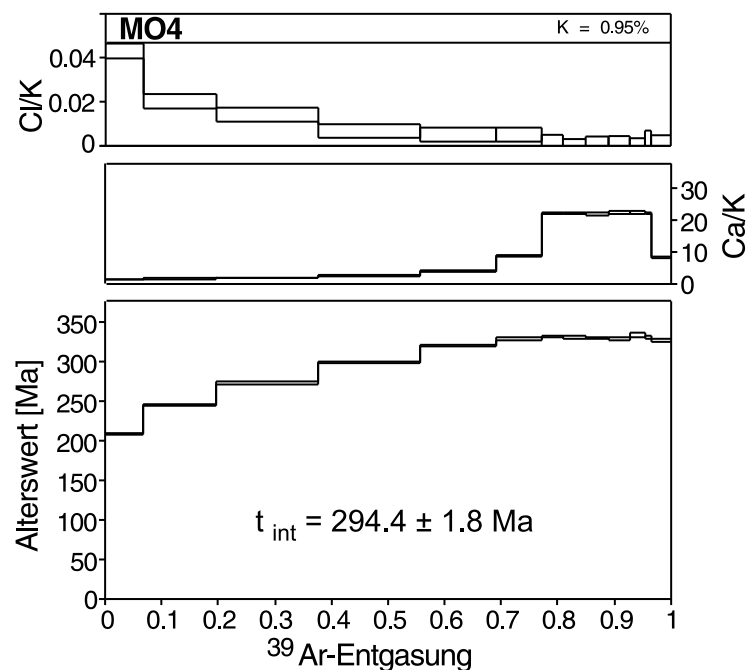


Abbildung 6.40: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Spektren des Präparates MO4

Die Ca/K- und Cl/K-Spektren folgen im wesentlichen dem Verlauf des Alterswertes, zum Ende zeigen sich aber unterschiedliche Maxima.

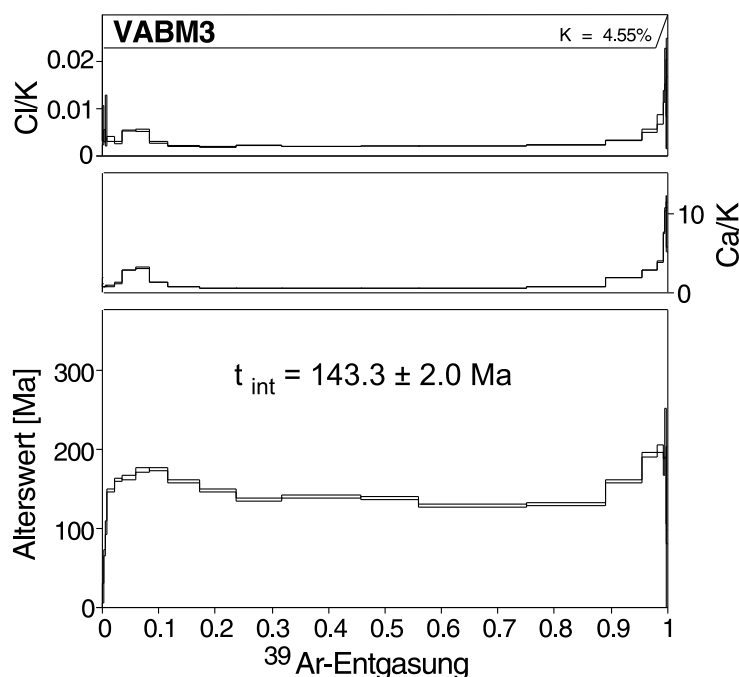


Abbildung 6.41: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Spektren des Präparates VABM3

Der Verlauf des Altersspektrums des Präparates VABM5B (Abb. 6.42) ist ähnliche dem von VABM3 und VABM5A. Seine Extrema liegen, im Gegensatz zu VABM5A aber bei 150 und 300 Ma. Die Ca/K- und Cl/K-Spektren folgen dem des Alterswertes bis ca. 90% der ^{39}Ar -Entgasung.

Die vier Präparate der Probe VABM6 haben unterschiedliche K- und Ca-Gehalte von 1.19 und 9.9% (A), 2.26 und 7.3% (A2), 0.82 und 5.1% (B) sowie 1.01 und 4.9% (B2) (s. Tab. 6.11).

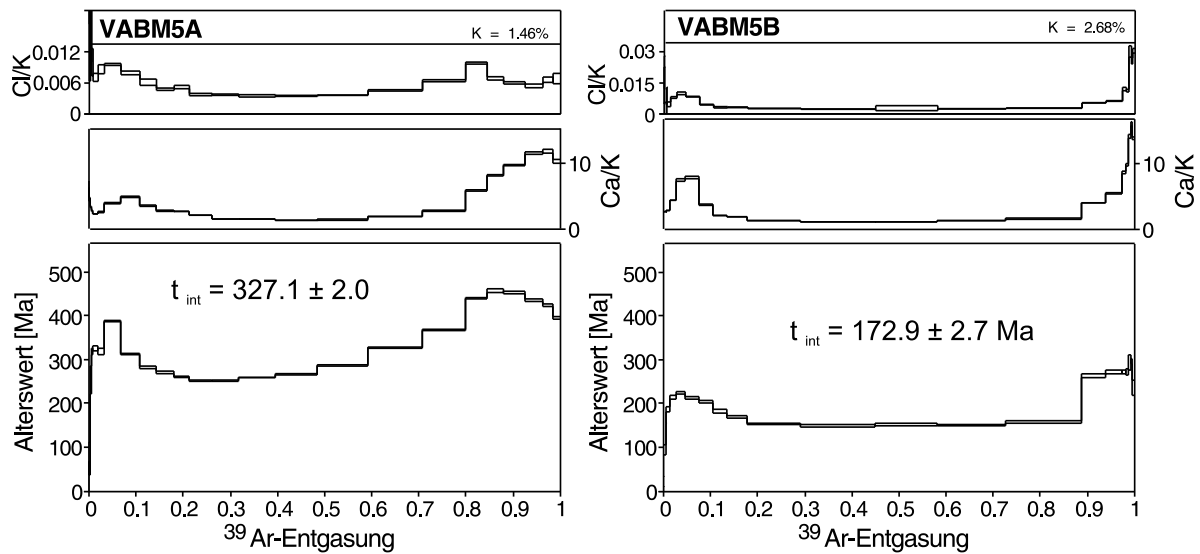


Abbildung 6.42: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Spektren der Präparate VABM5A und VABM5B

Die A2- bzw. B2-Separate stellten serizithaltigere, die Präparate A und B plagioklashaltigere Anreicherungen des Ausgangsmaterials dar. Von dem Präparat VABM6A konnte nur eine Gesamtentgasung durchgeführt werden, da für eine Stufenentgasung zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand. Die anderen drei Präparate wurden stufenentgast (Abb. 6.43).

Die drei Altersspektren ähneln den meisten bisherigen VABM x -Präparate. Die einzelnen Schritte zeigen Werte zwischen 280 und 380 Ma (VABM6B, VABM6B2) bzw. 190 und 320 Ma (VABM6A2). Die Gesamt-Alter der K-reicheren Präparate liegen unterhalb der der K-ärmeren Präparate.

Die Ca/K-Spektren verlaufen nahezu parallel, wobei sich meist eine Verschiebung der Maxima am Anfang ergibt (VABM6B, VABM6B2). Insgesamt ist der Verlauf der Ca/K-Spektren der Präparate VABM6 x flacher als die der vorherigen. Die Cl/K-Spektren der beiden VABM6B-Präparate sind nahezu plateauförmig, das von VABM6A2 verläuft fast parallel zum Ca/K-Spektrum. Dies kann entweder durch eine relativ homogene Entgasung der beteiligten Minerale infolge einer relativ gleichmäßigen Verteilung von K, Ca und Cl vor der Bestrahlung oder durch eine Homogenisierung von ^{39}Ar , ^{37}Ar und $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ durch Umverteilung bei der Bestrahlung erklärt werden.

Alle Andesit-Präparate außer MO4 haben nahezu denselben Verlauf wie die des Frankenstein-Gabbro, was auf eine ähnliche Erklärung des Entgasungsverhaltens der Plagioklas-Serizit-Mischungen hindeutet. Die festgestellten Minima besitzen Alterswerte von 129 ± 2 (VABM3), 252 ± 2 (VABM5A), 149 ± 2 (VABM5B), 185 ± 1 (VABM6A2), 278 ± 3 (VABM6B) und 278 ± 2 Ma (VABM6B2). Die Gesamt-Alterswerte übersteigen nie den Wert der den Andesit umgebenden Granitoide von 330 Ma (s. Tab. 6.11, vgl. UAb. 4.2.2.2). Drei der Präparate übersteigen aber in einigen Schritten diesen Wert: VABM5A mit 458 ± 4 , VABM6B mit 380 ± 9 und VABM6B2 mit 384 ± 4 Ma.

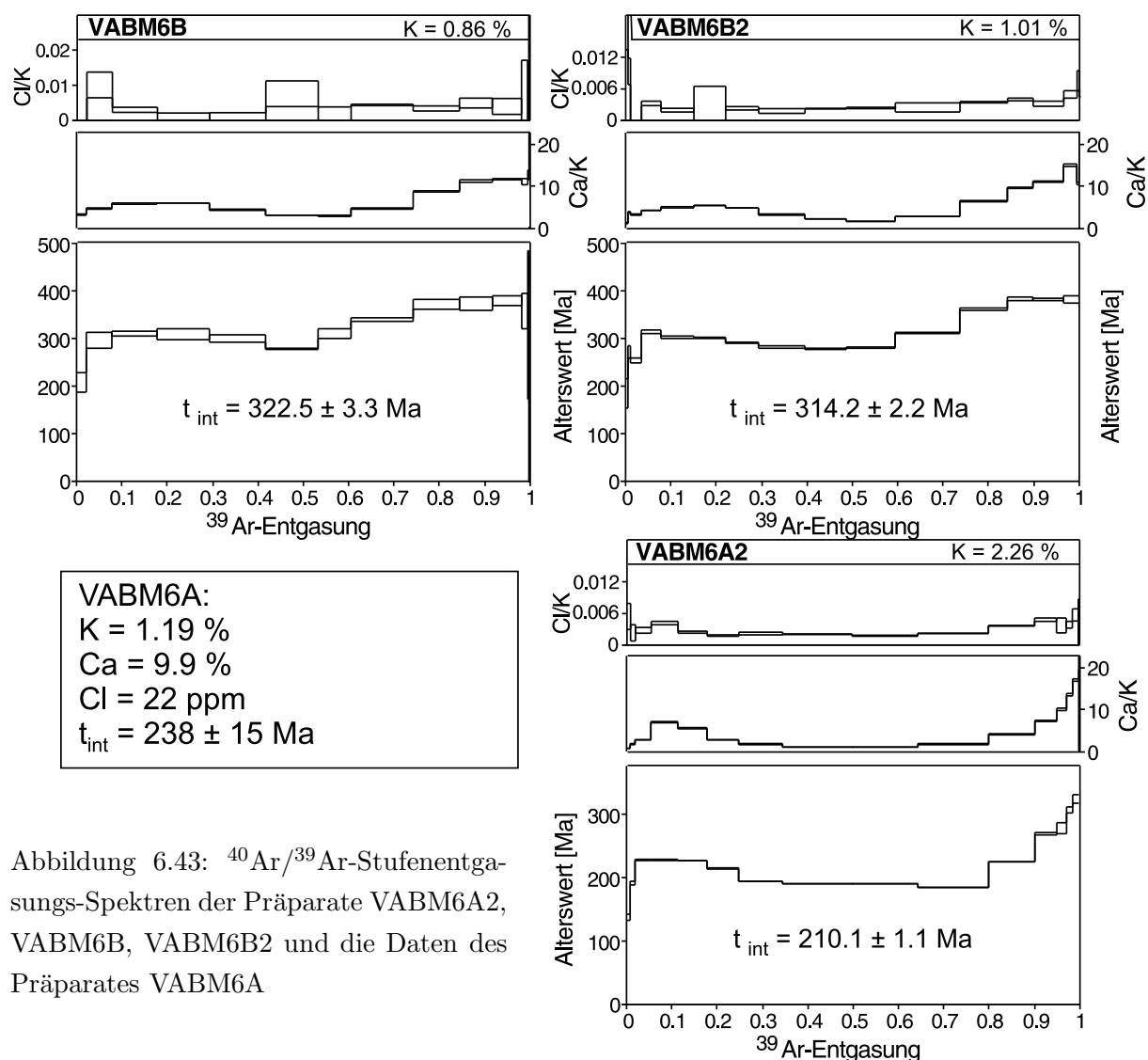


Abbildung 6.43: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Spektren der Präparate VABM6A2, VABM6B, VABM6B2 und die Daten des Präparates VABM6A

6.2.2.2 Evaluierung der Meßdaten

6.2.2.2.1 Kollektive Interpretation der Meßdaten mit Mischungsansatz

Das Ergebnis der Stufenentgasungen an den Andesit-Präparaten ist insgesamt gesehen weit- aus komplexer als das der im vorigen Abschnitt vorgestellten Gabbro-Präparate. Dies war nach den mineralogischen Untersuchungen auch zu erwarten (s. UKap. 6.1). Obwohl nur Serizit und Plagioklas in den Präparaten nachgewiesen werden konnten, sieht es so aus, als ob bei den untersuchten Proben mehr als nur zwei Phasen an der Mischung beteiligt sind (z.B. zwei unterschiedliche Plagioklasphasen mit unterschiedlichem Chemismus in den Proben VABM3 und VABM5, s. Tab. 6.1). Das Erscheinungsbild der Stufenentgasungen weist bereits auf das Vorhandensein von mehreren Serizit-Generationen hin.

Die Ergebnisse der Präparate VABM3 und VABM5B sprechen aber trotz allem, wie beim

Frankenstein, für eine junge, d.h. jurassische Serizitisierung der Plagioklase. Die Stufenentgasungen der anderen Präparate weisen aber auch auf eine spätere Serizitbildung hin.

Stufenentgasungsverlauf und Mischungsansatz

Für sich betrachtet lassen sich alle vorliegenden Spektren ohne nähere Betrachtung der Argon-Isotopie und des Chemismus als Zwei-Komponenten-Mischung deuten. Bis auf MO4 verlief die Entgasung der Minerale ähnlich wie bei den Frankenstein-Präparaten, d.h. zu Beginn entgast eine Argon-Umverteilungszone, anschließend ein plagioklas-, in der Mitte ein serizit- und zum Schluß wieder ein plagioklasdominiertes Phasengemisch. Bei dem Präparat MO4 ist zu Beginn eine junge und dann zunehmend eine alte Phase vorhanden. Die Auflösung des MO4-Spektrums am Anfang ist sehr gering, so daß ein eventuell vorhandener Anstieg mit anschließendem Abfall der Alterswerte unterdrückt sein könnte. Betrachtet man die Ergebnisse der aus einer Probe stammenden Präparate, dann ergibt sich zwingend, daß an den Mischungen mehrere verschiedene Phasen beteiligt sind, die mineralogisch unterschiedlich sind.

Die Ca/K-Spektren folgen im wesentlichen denen der Alterswertspektren, wobei die Maxima, sowohl zu Beginn als auch am Ende gegeneinander verschoben sind. Dies könnte, im Vergleich zu den Frankenstein-Präparaten auf ein anderes Entgasungsverhalten der beteiligten Minerale hindeuten. Besonders auffällig ist dies bei dem Präparat VABM5A, bei dem das Ca/K-Maximum sehr weit zum Ende des Spektrums verschoben ist. Die hohen Alterswerte gegen Ende dieses und einiger anderer Spektren könnten entweder auf einen alten Serizit oder aber auf weiträumige Argon-Umverteilung (wie bei den Präparaten 17-4a und 19-6a) zurückgehen.

Die Cl/K-Spektren sind für sich gesehen ebenfalls ein Indiz für Zwei-Komponenten-Mischungen. Sie folgen im wesentlichen den Alterswert-Spektren mit Ausnahme von MO4. Bei VABM5A ist eine deutliche Verschiebung der Maxima sowohl am Anfang als auch am Ende gegenüber dem Ca/K-Spektrum zu beobachten ist.

Mischungsdiagramme

Unter der Annahme einer Zwei-Komponentenmischung in den Proben sollten sich die Meßpunkte in einem Mischungsdiagramm der Art t vs. $1/K$ entlang einer Geraden anordnen (vgl. UAb. 6.2.1.2.1). Voraussetzung ist die Existenz unterschiedlich alter Mineralphasen, die sich in ihrem K-Gehalt unterscheiden. Die Meßdaten der Vogesen-Andesitproben sind in Tabelle 6.11 zusammengestellt. Abb. 6.44 zeigt das mit diesen Daten erstellte t vs. $1/K$ -Diagramm.

Fünf Meßpunkte (MO4, VABM3, -5B, -6A, -6B) liegen in diesem Diagramm auf einer Geraden (in der Abbildung gestrichelt), was darauf hindeuten könnte, daß die zugehörigen Präparate eine Zwei-Komponentenmischung aus einem alten Plagioklas (330 Ma?) und einem jungen Serizit (130 Ma?) darstellen könnte. Die K-reicheren Präparate (VABM5A, -A2, -B2) weichen von dieser Geraden ab. Dies könnte auf eine ältere Serizit-Generation hindeuten.

Drei Fakten sprechen dagegen, daß die gestrichelte Linie in Abb. 6.44 einer Mischung aus zwei Komponenten entspricht. Die Gerade würde fordern, daß die Plagioklase und Serizite in allen Präparaten dieselbe chemische Zusammensetzung (K-Gehalt) aufweisen und daß der Plagioklas

Tabelle 6.11: Alterswerte und K-, Ca- und Cl-Gehalte aller Präparate der Vogesen-Andesit-Proben; die K-, Ca-, Cl-Gehalte wurden über die ^{39}Ar -, ^{37}Ar - und $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Gasmengen berechnet

Präparat	K [%]	Ca [%]	Cl [ppm]	Alterswert [Ma]	Präparat	K [%]	Ca [%]	Cl [ppm]	Alterswert [Ma]
MO4	0.95	6.4	100	294.4 ± 1.8	VABM3	4.55	4.2	121	143.3 ± 2.0
VABM5A	1.46	5.2	78	327.1 ± 2.0	VABM5B	2.68	6.1	101	172.9 ± 2.7
VABM6A	1.19	9.9	22	238 ± 15	VABM6A2	2.26	7.3	59	210.1 ± 1.1
VABM6B	0.82	5.1	31	322.5 ± 3.1	VABM6B2	1.01	4.9	27	314.2 ± 2.2

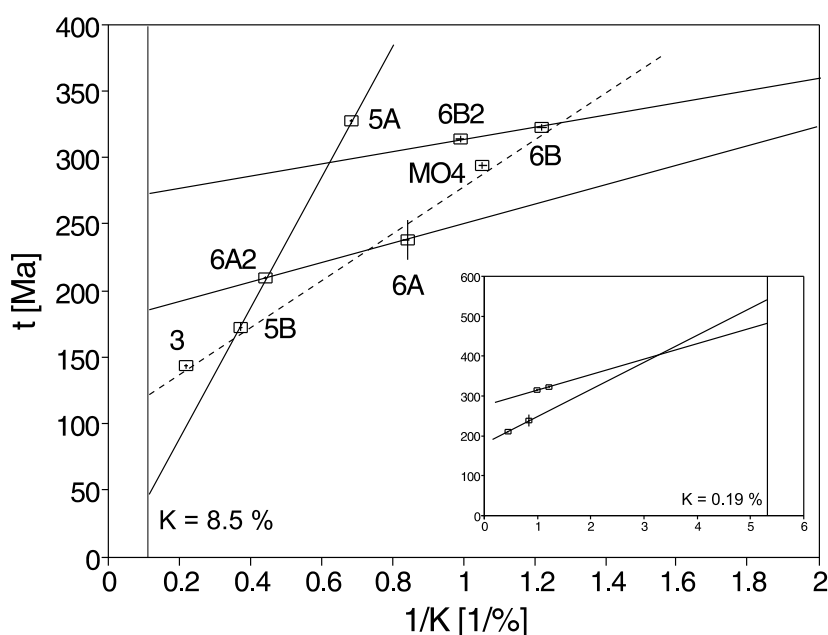


Abbildung 6.44: t vs. $1/K$ -Diagramm der Vogesen-Andesit-Präparate
durchgezogen: einige Mischungsgerade für Präparat-Paare
gestrichelt: Mischungsgerade für fünf Messungen

in allen Präparaten Exzeß-Argon führt oder der K-Gehalt des Plagioklases (bei der Annahme eines Alterswertes von 330 Ma) ca. 0.8% oder mehr beträgt.

Da die Plagioklase und Serizite nicht in allen Präparaten dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen (s. Ab. 6.1.1) und der K-Gehalt der Plagioklase mit 0.8% auch ungewöhnlich hoch wäre ist eine Erklärung der Meßpunktanordnung im t vs. $1/K$ -Diagramm mittels einer einfachen Zwei-Komponentenmischung nicht möglich. Eine Erklärung für die Anordnung der Meßpunkte ergäbe sich aus dem zusätzlichen Vorhandensein von älterem Serizit, also einer Mischung von drei Phasen, bestehend aus einem alten Plagioklas-Serizit-Gemisch und einer jüngeren Serizit-Bildung (vgl. UAb. 2.3.4.2, Abb. 2.5).

Diese Hypothese findet Bestätigung in dem Versuch, die bei den Präparat-Paaren der Probe VABM6 mögliche Extrapolation auf die beiden Endglieder (Voraussetzung: Zwei-Phasenmischung) durchzuführen (s. Abb. 6.44 Einsatz). Die Extrapolationen dieser Paare ergeben weder für den Serizit ($K = 8.2\%$, s. Tab. 6.1) mit A - A2: $t_{\text{Ser}} = 190$ Ma bzw. B - B2: $t_{\text{Ser}} = 280$ Ma, noch für den Plagioklas ($K = 0.19\%$, s. Tab. 6.1) mit $t_{\text{Pl}} = 550$ Ma bzw. $t_{\text{Pl}} = 470$ Ma einheit-

liche Alterswerte. Zu beachten ist hierbei, daß die Präparate VABM6x aus ein und demselben Handstück stammen und nur vier unterschiedliche Separate dieser Probe darstellen, wobei die Präparate A und B jeweils aus Präparaten mit den am weitesten auseinanderliegenden Parametern (z.B. K-Gehalt) hergestellt wurden.

Bei VABM5 war schon in der Probe eine Varianz der chemischen Zusammensetzung des Plagioklases nachweisbar, so daß bestenfalls der Serizitisierungszeitpunkt bestimmt werden kann ($t_{Ser} = 47$ Ma bei $K = 8.4\%$). Die Gerade durch das Präparate-Paar VABM5x würde das Vorhandensein von Exzeß-Argon voraussetzen oder einen sehr hohen K-Gehalt des Plagioklases von über 1%. Plausibler erscheint daher auch hier das Vorhandensein mindestens einer zusätzlichen, älteren Serizitphase.

Analog zu den Gabbro-Proben lassen sich die Daten über die K-, Ca- und Cl-Gehalte in Ca bzw. Cl vs. K-Diagramme eintragen, die im wesentlichen die Zweiphasigkeit der Proben bestätigte, da die Meßpunkte mehr oder weniger gut linear angeordnet waren. Bei den Andesit-Präparaten ist in diesen Diagrammen ansatzweise zu erkennen, daß K mit Ca negativ, und mit Cl positiv korreliert ist (s. Abb. 6.45).

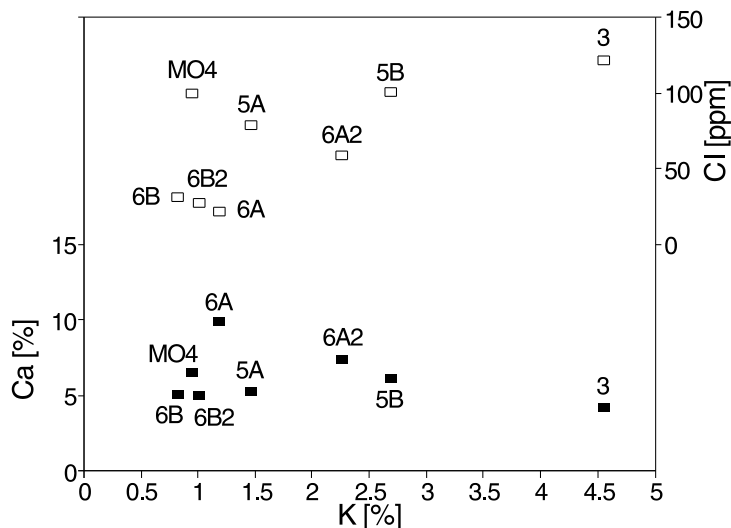


Abbildung 6.45: Ca-, K-, Cl-Daten der Vogesen-Andesit-Präparate (aus Tab. 6.11)

Daß die Präparate mit den kleinsten (VABM6B und B2) und den größten (VABM3) K-Gehalten die niedrigsten Ca-Gehalte besitzen, zeigt die chemische Heterogenität der an der Mischung beteiligten Phasen, insbesondere auch der Plagioklase (s. Ab. 6.1.1). Es muß zwischen den Proben, aber auch den einzelnen Präparaten aus einer Probe solche chemischen Variationen geben.

Diese Variationen sind im Cl vs. K-Diagramm innerhalb von Präparaten derselben Probe nicht so deutlich zu sehen. Deshalb ist anzunehmen, daß die Cl-Gehalte der beteiligten Phasen zwar unterschiedlich sind, aber bei ein und demselben Mineral (z.B. Serizit) nicht so stark wie die Ca-Gehalte variieren.

Insgesamt sprechen die Andesit-Befunde also dafür, daß der Plagioklas mindestens zweimal serizitisiert worden ist (evtl. eine Serizitisierung im Karbon und eine im Jura) und die beteiligten Mineralphasen in gewissen Grenzen chemisch unterschiedlich sind. Eine Serizitisierung zu einem

anderen Zeitpunkt ist aber nicht ausgeschlossen und die bisherigen Auswertungen können dies nicht eindeutig zeigen. Um über die Berechtigung dieser Hypothese entscheiden zu können, müssen die Meßdaten, analog den Frankenstein-Präparaten, mittels Isotopenkorrelationen bzw. Phasenteilungen näher untersucht werden.

6.2.2.2.2 Evaluierung der Einzelmessungen mittels Isotopenkorrelationen

In diesem Abschnitt sollen die Korrelationen der Alterswerte und damit des radiogenen Argons des Plagioklases und des Serizits mit den entsprechenden K-, Ca- und Cl-Gehalten untersucht werden. Im Fall des Frankenstein-Gabbros lieferten die Meßdaten in Isotopenkorrelationsdiagrammen meist einen linearen Zusammenhang zwischen den Meßpunkten. Dies stützte dort das Modell einer Mischung von im wesentlichen zweier chemisch unterschiedlicher und verschieden alter Phasen. Es wird im Folgenden überprüft, welche Informationen diese Diagramme im Fall einer Mehrkomponentenmischung liefern (wie im Fall der Vogesen).

Alterswert-(Ca/K)-Korrelation

Abb. 6.46 zeigt die Stufenentgasungsdaten der Andesit-Präparate in t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen. Unter der Annahme, daß keine Argon-Umverteilung bei der Bestrahlung der Präparate stattgefunden hat, sind die Ordinatenwerte als jeweilige Mischalter (zwischen Plagioklas und Serizit) und die Abszissenwerte im Prinzip als Plagioklas-Serizit-Verhältnisse (Plagioklas besitzt fast alles Ca und Serizit fast alles K) anzusehen.

In keinem der Diagramme, mit Ausnahme vielleicht von VABm6B, ist eine strenge lineare Korrelation zwischen Alterswert und $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis wie bei den Frankenstein-Gabbro-Präparaten zu erkennen. Die meisten anderen Andesit-Präparate zeigen einen leicht bis stark bogenförmiger Anstieg der Alterswerte mit zunehmendem $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis. Am ausgeprägtesten ist dies bei MO4. Bei den Präparaten VABM3 und VABM5A ist ein Abfall des Alterswertes in den letzten Meßschritten, bei meist den höchsten $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen zu erkennen.

Der beobachtete gekrümmte Verlauf und die Verteilung der Meßpunkte entsprechen dem, was theoretisch für eine Drei-Komponentenmischung mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und verschiedenen Alterswerten zu erwarten wäre. Die hier vorgestellten Präparate unterscheiden sich in ihren Serizit-Zusammensetzungen aber nur unwesentlich (vgl. Ab. 6.1.1), und was den Plagioklas betrifft, waren Unterschiede nur bei zwei Proben (VABM3 und 5) feststellbar. Solche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind aber aus den Überlegungen des vorigen Abschnitts für alle Proben möglich. Diese Unterschiede allein reichen als Erklärung für die bogenförmige Anordnung der Meßpunkte aber nicht aus, da insbesondere die Serizit-Varianzen zu gering für eine solche Punktverteilung sind.

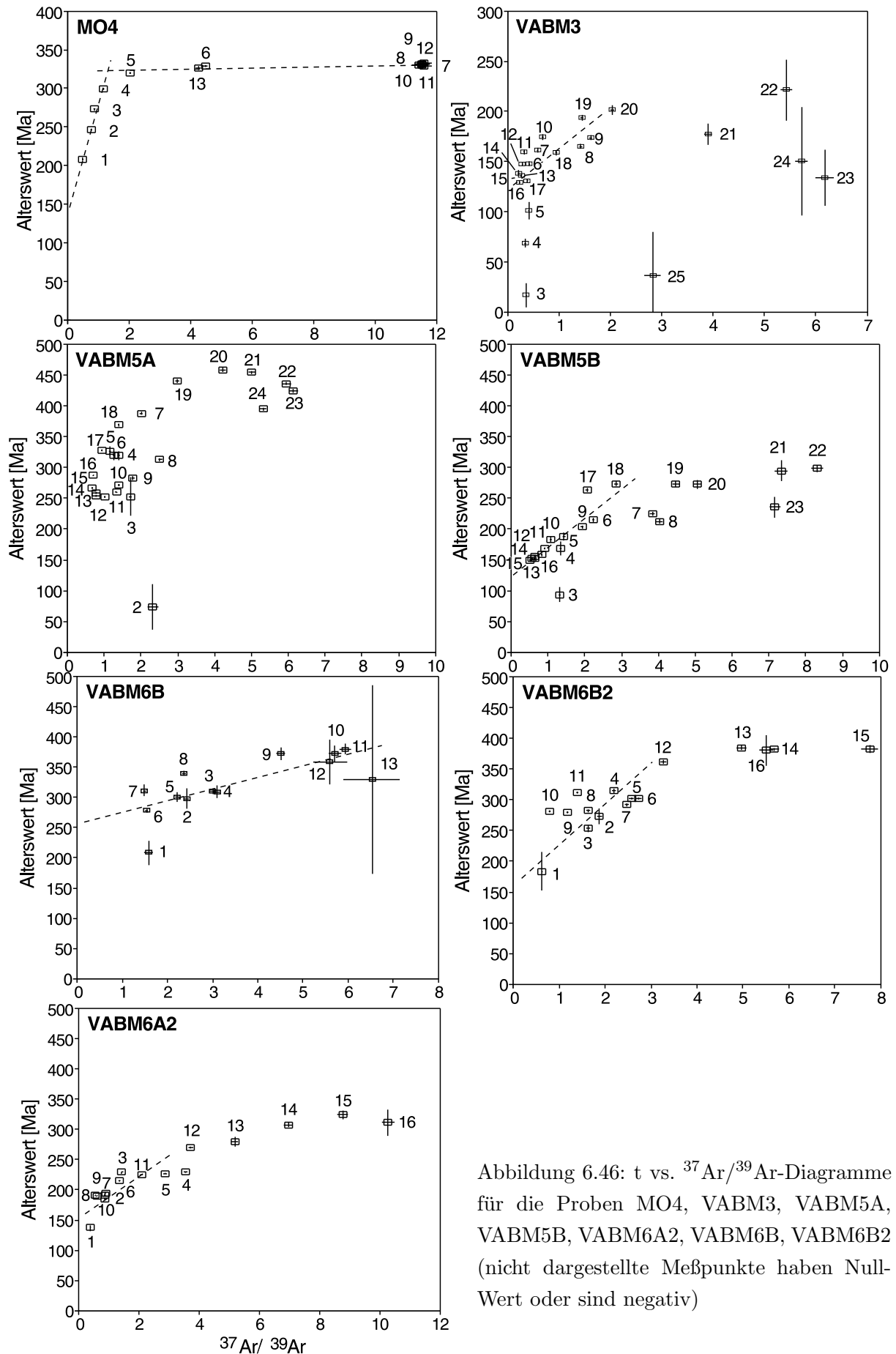


Abbildung 6.46: t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme für die Proben MO4, VABM3, VABM5A, VABM5B, VABM6A2, VABM6B, VABM6B2 (nicht dargestellte Meßpunkte haben Nullwert oder sind negativ)

Eine weitere Erklärung für die Abweichungen von einer Geraden wären unterschiedliche Entgasungsparameter für chemisch nahezu gleiche Minerale. Eine wesentliche Rolle bei der Entgasung spielt die Korngröße, da ein Mineral mit geringer Korngröße bei gleichen Diffusionsparametern früher entgast als ein Mineralkorn mit größerem Durchmesser. Eine dritte Erklärung wäre Argon-Umverteilung, die je nach Verwachsung (und damit Oberflächenkontakt) von Plagioklas und Serizit eine Rolle spielen kann. Dies wurde am Beispiel der Proben 15-1, 17-4 und 19-6 des Frankenstein-Gabbro gezeigt.

Für die Anordnung der Meßpunkte in Abb. 6.46 sind wahrscheinlich alle drei Faktoren verantwortlich, und zwar in unterschiedlichem Ausmaß – je nach Zusammensetzung des Gemisches, Korngrößenverteilung, chemischer Zusammensetzung der unterschiedlich alten Serizite, Alter der Serizite bzw. Plagioklas sowie Größe der gemeinsamen Kontaktfläche.

Bei MO4 (s. Abb. 6.46) tritt eine alte Serizitphase am deutlichsten in Erscheinung. Zuerst entgast ein Gemisch von jungem Serizit (niedrige Alter und Ca/K-Verhältnis) zusammen mit wenig Plagioklas und wenig der alten Serizitphase. Mit steigender Temperatur entgasen zunehmend die älteren Phasen, wobei auffällig ist, daß das Entgasungsverhalten des alten Serizits und des Plagioklases nahezu identisch ist (zunehmendes Alter mit zunehmendem Ca/K-Verhältnis).

Dies könnte bedeuten, daß der alte Serizit fest mit dem Plagioklas verwachsen ist und die Diffusion des Gases aus dem Serizit durch die Plagioklasphase erfolgen muß. Das erklärt dann auch das verzögerte Einsetzen der alten Serizitentgasung. Eine weitere Erklärung für das spätere Einsetzen der Entgasung des älteren Serizits ist das bereits diskutierte Vorhandensein unterschiedlich großer Serizitphasen. Die ältere Serizitphase könnte dabei Entgasungseigenschaften besitzen, die eine parallele Entgasung von Plagioklas und Serizit ermöglichen. Welche der beiden Hypothesen zutreffend ist, kann hier nicht entschieden werden. Die Temporaturauflösung am Anfang dieses Spektrums ist für den Nachweis einer begrenzten Umverteilung (wie sie bei den Gabbro-Präparaten immer auftrat) zu gering. Es deutet alles auf einen 330 Ma alten Plagioklas bzw. Serizit und einen jurassischen Serizit hin (s. Referenzgerade in Abb. 6.46).

Alle anderen Präparate wurden mit einer ausreichend hohen Temporaturauflösung aufgeschlossen, um eine partielle Umverteilung von Argon zu dokumentieren. In all diesen Fällen zeigen die ersten Schritte verjüngte Alterswerte. Anschließend spielt dann die Zusammensetzung der Präparate (alter, junger Serizit - Plagioklas) und die Umverteilung eine jeweils unterschiedliche Rolle.

Nimmt man keine Mineralphasen älter als 330 Ma an und schließt Exzeß-Argon aus, können die erhöhten Alterswerte am Ende der Spektren der Präparate VABM5A, VABM6B und B2 nur durch Umverteilung von ^{39}Ar erklärt werden. Dies setzt voraus, daß die Serizitisierung zumindest der älteren Serizitphase relativ homogen über den Plagioklas erfolgt ist, da nur dann die für eine Alterserhöhung von bis zu 120 Ma erforderliche ^{39}Ar -Umverteilung stattfinden kann. Diese homogene Serizitisierung konnte anhand der REM-Bilder in Ab. 6.1.3 auch gezeigt werden (s. Abb. 6.12). In Abb. 6.11 sind Plagioklaskörner zu sehen, die ähnlich denen der Gabbro-Präparate serizitisiert sind und zur ^{39}Ar -Umverteilung aber nicht viel beitragen, da die Kontaktoberfläche von Serizit und Plagioklas sehr gering ist.

Wenn aber Exzeß-Argon oder eine ältere Mineralphase vorhanden sind ergäben sich bei unterschiedlichen Diffusionseigenschaften und -parametern, insbesondere unterschiedlichen Korngrößen der Serizite die in Abb. 6.47 eingezeichneten Referenzkurven bzw. Geraden. Durch die unterschiedlichen Diffusionseigenschaften entgasen die jeweiligen Mineralphasen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und eine große alte Serizitphase würde in den mittleren Meßschritten zu einer Erhöhung der Alterswerte und einer Verschiebung der Meßpunkte nach links (zu niedrigeren $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnissen führen). Dies führt im Endeffekt zu einer bogenförmigen Anordnung der Meßpunkte. Bei gleicher Korngröße der jungen und alten Serizite ergäbe sich eine lineare Anordnung der Meßpunkte, da jeder Schritt nur die Summe der jeweiligen Alterswerte darstellen würde, plus dem Alterswert des Plagioklases.

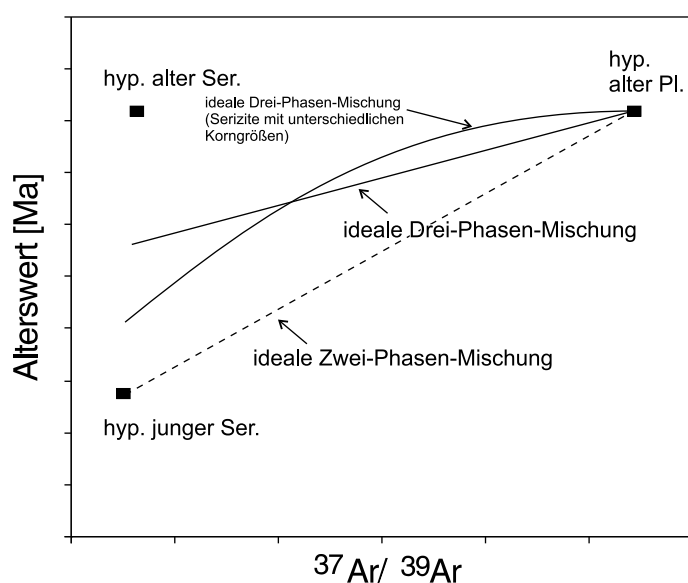


Abbildung 6.47: Schematische Darstellung von Mischsystemen aus Plagioklas und Serizit in einem t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme

Es ist also möglich, daß bei diesen drei Präparaten entweder zusätzlich eine ältere Mineralphase oder gleichbedeutend damit Exzeß-Argon vorhanden ist oder eine z.T. großräumige Argon-Umverteilung stattgefunden hat, die dann unter Beachtung der unterschiedlichen Korngrößen zu den Meßwertverteilungen in den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen führen (vgl. Abb. 6.47). Wahrscheinlich ist, daß beide Effekte sich überlagern, je nach Präparat und damit Phasen-Zusammensetzung unterschiedlich stark.

Die anderen Präparate der Proben VABM5 und 6 (mit den jeweils höheren K-Gehalten der Paare), zeigen ebenfalls eine bogenförmige Struktur, allerdings wesentlich weniger stark ausgeprägt. Die Alterswerte sind hier kleiner, was auf einen zunehmenden Einfluß der jungen Serizitphase hindeutet.

Bei VABM3 liegen die meisten Stufenalterswerte unter 150 Ma. Das Präparat besitzt den höchsten K- und damit den höchsten Serizitgehalt. Es ist offenbar von jungem, vermutlich jurassischem Serizit dominiert. Die Abweichungen der Meßpunkte von einer Geraden im t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm ist durch ältere, im Plagioklas homogen verteilte Serizite mit größerem Korndurchmesser zu erklären.

Für das Präparat VABM5B gilt im Prinzip dasselbe wie für VABM5A und VABM3, wobei hier der junge unter den Seriziten den größten Anteil hat. Die mittleren Schritte der Stufenentgasung deuten auf eine jurassische Serizitisierung hin.

Die Meßwerte der VABM6-Präparate zeigen in den Stufenentgasungsspektren für alle betrachteten Isotope einen relativ flachen Verlauf. Dies könnte bedeuten, daß hier die Argon-Umverteilung und damit die Homogenisierung vollständiger als bei den anderen Andesit-Präparaten erfolgt ist und damit zu einer stärker linear ausgeprägten Anordnung der Meßpunkte in den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen geführt hat. In diesem Fall würde eine Extrapolation auf den Serizitisierungszeitpunkt ein permisches Alter der jungen Serizitphase ergeben.

Denkbar wäre aber auch, daß die Serizite in diesen Präparaten keine extrem unterschiedlichen Korngrößen besitzen und ihre Entgasung gleichmäßiger als bei den anderen Proben verläuft, wobei sich pro Entgasungsschritt jeweils nur ein Mittelwert aus zwei Serizit- und einem zugehörigen Plagioklasalterswert ergibt (s. Abb. 6.47, ideale Drei-Phasen-Mischung).

Insgesamt weisen die t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme (Abb. 6.46) in Kombination mit den mineralogischen Untersuchungen (UKap. 6.1) und den Stufenentgasungsspektren (UAb. 6.2.2.1) auf karbonische, jurassische und evtl. permische Serizitisierungen der in den Andesiten vorhandenen Plagioklase hin. Eine noch ältere Mineralphase oder Exzeß-Argon sind aufgrund der z.T. überschießenden Alterswerte nicht ausgeschlossen. Weitere Indizien für das Vorliegen einer Drei-Phasen-Mischung können sich (ähnlich wie bei den Gabbro-Proben) aus zusätzlichen Isotopenkorrelationsdiagrammen ergeben.

(Cl/K)-(Ca/K)-Korrelation

Im Falle des Frankenstein-Gabbros konnte für fast alle Präparate neben der linearen Korrelation in den t ($\sim ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$) vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen auch eine, wenn auch nicht immer lineare Korrelation in den $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen nebst der daraus resultierenden Zuordnung zu den verschiedenen Mineralphasen gezeigt und berechnet werden.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß auch für Cl- und K-Gehalte der Andesitpräparate ein Zusammenhang besteht (s. Abb. 6.45). Die Frage ist nun, ob dies auch für die einzelnen Schritte der Stufenentgasungen zutrifft. Abb. 6.48 zeigt die $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme für die Vogesen-Andesit-Präparate. Alle Präparate zeigen eine nicht streng lineare Zunahme des $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisses mit steigendem $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis. Die ersten Schritte weichen jeweils stark von dieser Anordnung ab. Diese ist wie in den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen wahrscheinlich auf Argon-Umverteilung zurückzuführen.

Hinsichtlich der Anordnung der Meßpunkte sind sich die $^{38}\text{Ar}_{Cl}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - und die t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme nahezu aller Präparate sehr ähnlich. Da in diesen Diagrammen das $^{40}\text{Ar}^*$ (welches durch Umverteilung nicht beeinflußt wird) und das $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ (welches nur wenig Rückstoß bei der Bestrahlung erfährt) die unterscheidenden Parameter sind, kann man schließen, daß die Verteilung des Chlors dem des radiogenen Argons entspricht.

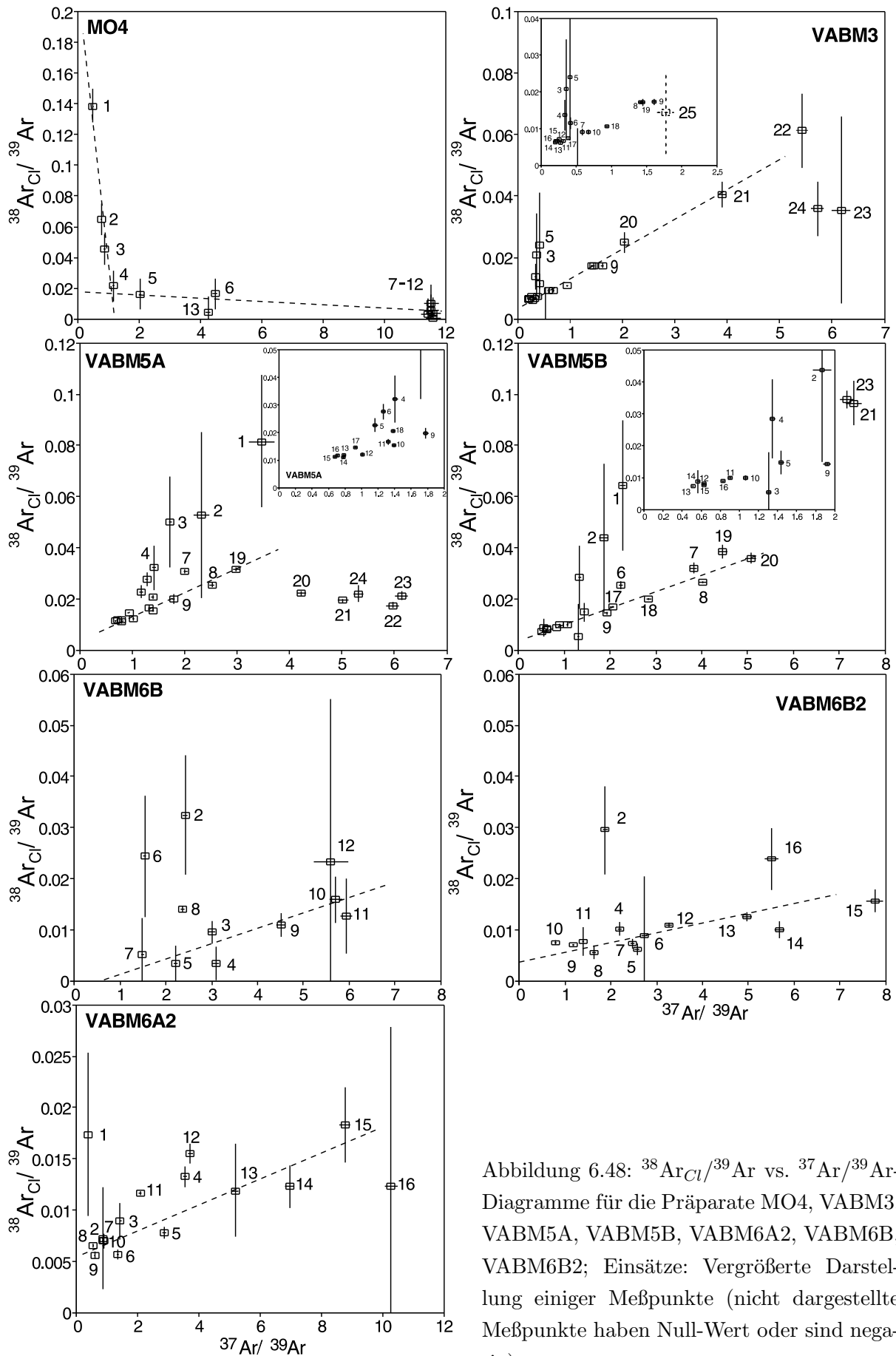


Abbildung 6.48: $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme für die Präparate MO4, VABM3, VABM5A, VABM5B, VABM6A2, VABM6B, VABM6B2; Einsätze: Vergrößerte Darstellung einiger Meßpunkte (nicht dargestellte Meßpunkte haben Null-Wert oder sind negativ)

Bei einigen Präparaten (z.B. VABM5A) ist zum Ende der Messung eine stärkere Verschiebung der Meßpunkte nach unten festzustellen, was zeigt, daß die Korrelation zwischen radiogenem Argon und Cl-Gehalt nicht strikt ist. Der vorhandene, wenn auch geringe, Rückstoßeffect und die damit verbundene Umverteilung von $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ wäre eine Erklärung für solche Unterschiede zwischen den Diagrammen.

Als weitere Ursache für Unterschiede der beiden Diagramm-Typen kommen mögliche K- und Cl-Gehaltsunterschiede in den verschiedenen Mineralphasen in Frage. Ebenso könnte das Chlor in den Mineralen anders in den Mineralen verteilt sein als das Kalium. In beiden Fällen ergäben sich Abweichungen in y-Richtung, die auch zu beobachten sind.

Einzige Ausnahme von dieser Übereinstimmung ist das Präparat MO4, wo die Meßpunkte im $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramm entlang zweier Geraden mit jeweils negativer Steigung angeordnet sind. Das weist darauf hin, daß in diesem Fall eine negative Korrelation zwischen radiogenem Argon und Chlor vorliegt.

Eine Entscheidung, ob sich im Plagioklas oder im Serizit höhere Cl-Gehalte befinden, kann wie bei den Gabbro-Präparaten aus diesen Diagrammen nicht direkt abgeleitet werden. Der Vergleich der beiden Diagramm-Typen macht es wahrscheinlich, daß die Serizite einen höheren Cl-Gehalt besitzen als die Plagioklase. Um dies genau feststellen zu können, muß die in den jeweiligen Mineralphasen vorhandene ^{39}Ar -Gasmenge bestimmt werden (s. nächster Abschnitt – Phasenteilung). Anschließend muß, wie bei den Frankenstein-Präparaten, eine Extrapolation auf die Endglieder durchgeführt und anschließend der Cl-Gehalt der beteiligten Mineralphasen berechnet werden.

Dies ist nicht in allen Fällen für alle beteiligten Minerale möglich, so daß dann mit indirekt abgeleiteten Werten gearbeitet werden muß. Es läßt sich z.B. nur eine Extrapolation auf ein Endglied (z.B. Serizit) berechnen bzw. das andere muß über den Gesamt-Cl-Gehalt eines Präparates bestimmt werden. Bei allen Präparaten kann aber eine qualitative Aussage über die Cl-Verteilung auf die jeweiligen Minerale gemacht werden.

6.2.2.2.3 Spektrale Phasenerlegung (Teilungsrechnung)

Analog dem in UAb. 6.2.1.2.3 aufgestellten Verfahren und den daraus entwickelten Gleichungen für die Aufteilung der Argon-Gasmengen von Plagioklas und Serizit für jeden Meß-Schritt lassen sich entsprechende Berechnungen auch für die Vogesen-Andesit-Präparate durchführen. Eine Voraussetzung für die Aufteilung der Argon-Gasmengen ist die Kenntnis der genauen chemischen Zusammensetzung der an der Mischung beteiligten Minerale.

Letztere war nur für die Serizite relativ genau bestimmbar. Für die Plagioklase waren bei den Proben VABM3 und VABM5 jeweils unterschiedliche chemische Zusammensetzungen festgestellt worden, was dann auch bei den meisten anderen Präparaten vermutet wurde. Für die folgenden Berechnungen an ausgewählten Präparaten wurden jeweils Mittelwerte für die Plagioklaszusammensetzung angenommen.

Für alle anderen Präparate lassen sich die Anteile der Plagioklas- und Serizit-Phase(n) (unter der Annahme, daß beide postulierten Serizit-Phasen dieselbe chemische Zusammensetzung

besitzen) analog zu den Gabbro-Proben (s. UAb. 6.2.1.2.3) berechnen.

Berechnung der Phasen-Anteile

Abb. 6.49 zeigt exemplarisch die Phasen-Anteile pro Schritt für die drei stufenentgasten Präparate der Probe VABM6. Der Plagioklas-Anteil pro Schritt nimmt im Hautentgasungsbe- reich des Serizits immer mehr ab und steigt am Ende wieder an. Die Verteilung der Meßpunkte in diesen Diagrammen ist analog denen der Frankenstein-Gabbro-Präparate (s. Abb. 6.28).

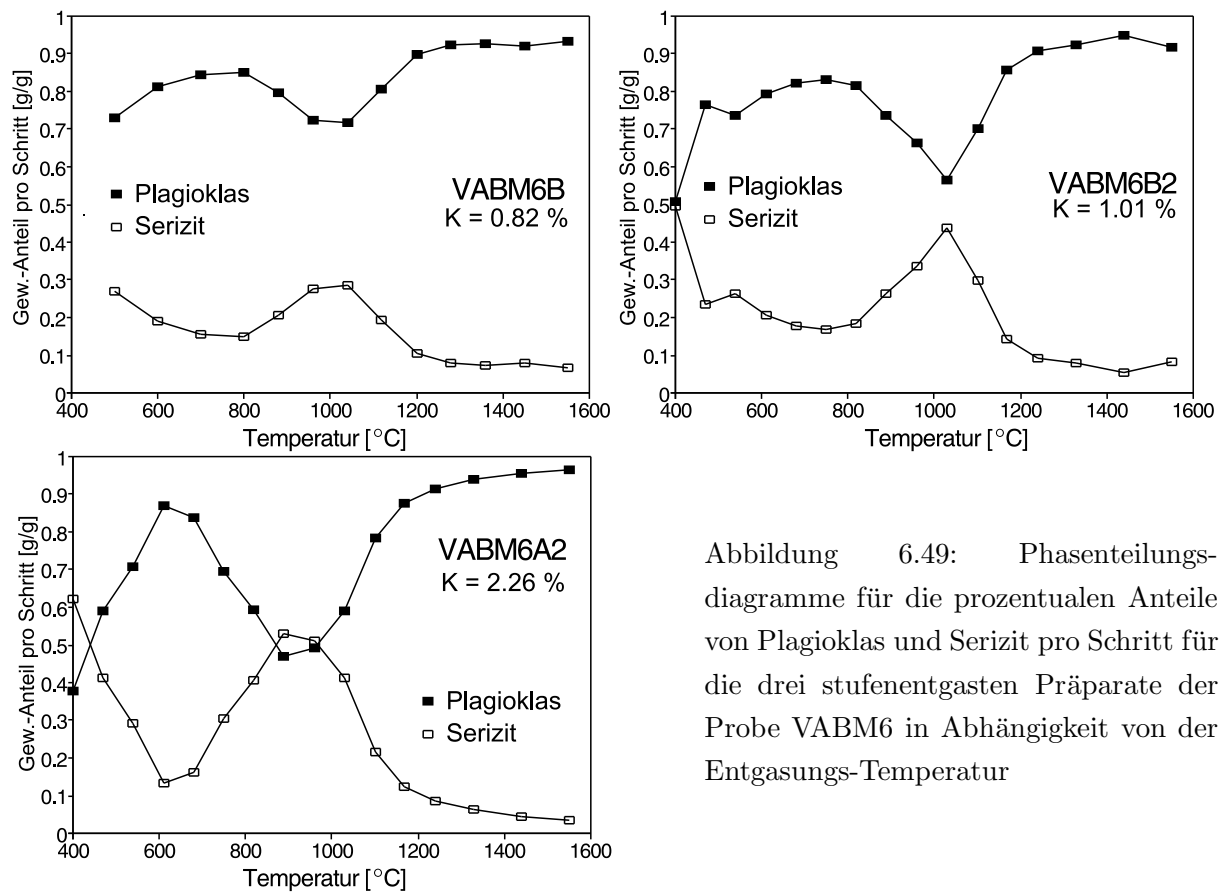


Abbildung 6.49: Phasenteilungsdiagramme für die prozentualen Anteile von Plagioklas und Serizit pro Schritt für die drei stufenentgasten Präparate der Probe VABM6 in Abhängigkeit von der Entgasungs-Temperatur

Das bedeutet, daß über das Entgasungsverhalten von Serizit und Plagioklas dieselben Aussagen gemacht werden können wie bei den Gabbro-Präparaten (Entgasung: Plagioklas - Serizit - Plagioklas). Die Serizitentgasung besitzt ein Maximum, und je höher der K-Gehalt des Präparates ist, desto ausgeprägter ist dieses.

In Tab. 6.12 sind die Ergebnisse der Anteilsberechnungen aufgelistet. Es ergeben sich Differenzen bei der Berechnung der Präparate-Anteile, die einmal über den Gesamt-K-Gehalt des Präparates (über ^{39}Ar -Gasmenge) und die mittels Mikrosonde ermittelten K-Gehalte der Mineralphasen berechnet wurden (mit Gln. (6.1)), und einmal über die K- und Ca-Gehalte bzw. ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Gasmengen der Stufenentgasungsmessungen (mit Gln. (6.4)). Diese Abweichungen sind größer als bei den Gabbro-Präparaten.

Dies belegt das Vorhandensein von mehr als zwei chemisch unterschiedlichen Phasenanteilen

Tabelle 6.12: Prozentuale Anteile von Plagioklas und Serizit, ermittelt über die Phasenteilungsrechnung; die K- und Ca-Gehalte sind über die ^{39}Ar - und ^{37}Ar -Gasmengen berechnet

Probe	K_{Ges} [%]	Ca_{Ges} [%]	Probenanteil Pl/Ser		Alterswert [Ma]
			über K-Geh.	über Ca- u. K-Gehalt	
MO4	0.95	6.4	89 / 11	83 / 17	294.4 ± 1.8
VABM3 ¹	4.55	4.2	46 / 54	46 / 54	143.3 ± 2.0
VABM5A ¹	1.46	5.2	83 / 17	88 / 12	327.1 ± 2.0
VABM5B ¹	2.68	6.1	67 / 33	61 / 39	172.9 ± 2.7
VABM6A	1.19	9.9	88 / 12	89 / 11	238 ± 15
VABM6A2	2.26	7.3	74 / 26	73 / 27	210.1 ± 1.1
VABM6B	0.82	5.1	92 / 8	84 / 16	322.5 ± 3.1
VABM6B2	1.01	4.9	90 / 10	81 / 19	314.2 ± 2.2

¹ Mittelwerte für die Plagioklas- bzw. Serizit-K- und Ca-Gehalte der Mikrosondendaten

im Mischsystem. Diese Abweichungen zeigen sich nicht nur bei denjenigen Präparaten, deren Proben nachweislich chemisch unterschiedliche Plagioklase aufweisen (VABM3 und VABM5), sondern auch bei einigen anderen Präparaten (VABM6). Dies deutet auf die Präsenz chemisch unterschiedlicher Mineralphasen hin, sowohl bei Plagioklasen als auch bei Seriziten.

Berechnung der phasenbezogenen Argon-Isotopenanteile

Die Argon-Isotopen-Anteile der Plagioklas- und Serizit-Phase(n) lassen sich analog bestimmen. Abb. 6.50 zeigt dies für die stufenentgasten Präparate der Probe VABM6 und die Isotope ^{37}Ar bzw. ^{39}Ar .

Nahezu alles ^{37}Ar kann der Plagioklasphase zugeordnet werden. Bei zunehmendem K-Gehalt ist (anders als bei den Gabbro-Präparaten) am Ende der Spektren auch ein zunehmender ^{39}Ar -Plagioklas-Anteil auszumachen (dort wurde mit zunehmendem K-Gehalt dieser Anteil immer geringer, s. Abb. 6.29). Dies könnte bedeuten, daß eine Umverteilung von ^{39}Ar vom Serizit zum Plagioklas stattgefunden hat und die Entgasung einer Serizitphase an die der Plagioklasphase gekoppelt ist (Entgasung des Serizites mittels Diffusion durch den Plagioklaskristall) oder die Entgasung einer Serizitphase parallel zu der der Plagioklasphase erfolgt (z.B. durch unterschiedliche Korngrößen der Serizite).

Die Hauptentgasungsschritte des Serizits (erkennbar an den hohen ^{39}Ar -Anteilen bei ca. 600 - 1200°C) besitzen hier, im Gegensatz zu den Gabbro-Präparaten, wo einige Schritte nahezu konstante Alterswerte von ca. 140 bis 150 Ma liefern (s. Abb. 6.16 und 6.17), Werte zwischen 180 und 280 Ma (s. Abb. 6.40 - 6.43). Dies weist auf eine alte, K-reiche Phase hin, die im selben Temperatur-Bereich entgast wie Serizit. Die Gasmengen der Hauptentgasungsschritte des Serizits könnten demnach die Summe des Argons eines jungen und alten Serizits sowie eines kaum ins Gewicht fallenden Plagioklas-Gasmengen-Anteils in diesem Temperaturbereich sein. Die schrittweise Aufteilungen von ^{39}Ar für zwei dieser Präparate sind in den unteren Teilbildern der Abb. 6.51 dargestellt.

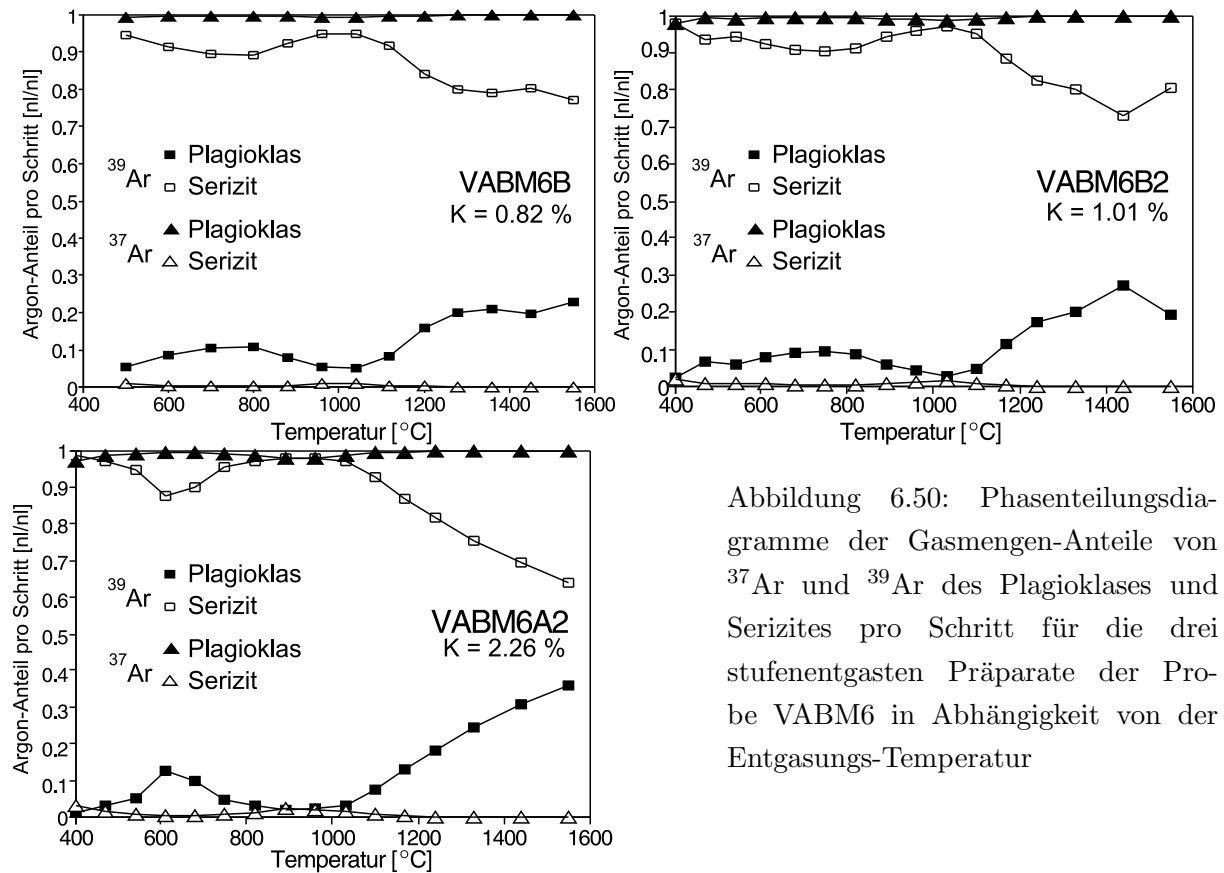


Abbildung 6.50: Phasenteilungsdiagramme der Gasmengen-Anteile von ^{37}Ar und ^{39}Ar des Plagioklases und Serizites pro Schritt für die drei stufenentgasten Präparate der Probe VABM6 in Abhängigkeit von der Entgasungs-Temperatur

Berechnung der Chlorbeiträge

Zur Bestimmung der Chlorbeiträge lassen sich aus den in UAb. 6.2.2.2.2 in Abb. 6.48 eingezeichneten Regressionsgeraden in den $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen die Cl-Gehalte berechnen (s. UAb. 6.2.1.2.2 und 6.2.1.2.3, Frankenstein-Gabbro). Für einige Präparate ist wie in UAb. 6.2.2.2.2 (S. 233) z.T. nur eine indirekte Bestimmung einiger Cl-Gehalte möglich.

Aus den übereinstimmenden Anordnungen der Meßpunkte in den t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - und $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}$ vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagrammen läßt sich folgern, daß eine Extrapolation auf niedrige $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse der jungen Serizitphase zuzuordnen sind. Die verbleibende Rest- $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Gasmenge verteilt sich dann auf die ältere Plagioklas/Serizit-Phase. Tabelle 6.13 listet die Cl-Gehalte und das Verhältnis dieser beiden Mineralphasen (junger Serizit – alter Serizit/Plagioklas) zueinander auf, die auf den Extrapolationen und den ^{39}Ar -Gasmengen. Hierbei ist zu beachten, daß für die Präparate VABM3 und 5 die Plagioklas-Cl-Gehalte nur indirekt berechnet werden konnten.

Nimmt man bei dem Präparat MO4 drei Phasen, einen Plagioklas und zwei Serizite mit gleichen K- und Ca-, aber unterschiedlichen Cl-Gehalten an, lassen sich für dieses Präparat die Cl-Gehalte der einzelnen Phasen abschätzen. Die in Abb. 6.48 eingezeichneten Geraden repräsentieren dann in etwa die Mischungslinien zwischen den drei Phasen und eine Extrapolation auf die Endglieder (mit den Elementgehalten aus Tab. 6.1) ist möglich.

Die angegebenen Cl-Gehalte sind relativ unsicher, da die Extrapolationen im wesentlichen

Tabelle 6.13: Cl-Gehalte, bestimmt aus Extrapolationen auf die Endglieder; K-Gehalte aus Mikrosondenmessungen (s. Abb. 6.1), Cl_{Ges} -Gehalt berechnet über die $^{38}\text{Ar}_{Cl}$ -Gasmenge

Probe	K_{Ser} [%]	K_{Pl} [%]	Cl_{Ges} [ppm]	Probenanteil Pl/Ser (üb. Ca u. K)	Cl-Gehalte		Cl-Geh.-Verh. a. Pl/Ser / j. Ser
					alt. Pl/Ser [ppm]	jung. Ser [ppm]	
MO4	7.66	0.11	100	83 / 17	15 (6/9) ²	85	6/9 / 85
VABM3 ¹	8.34	0.14	121	46 / 54	88 ¹	149	37 / 63
VABM5A ¹	8.44	0.39	78	88 / 12	69 ¹	143	33 / 67
VABM5B ¹	8.44	0.39	101	61 / 39	99 ¹	104	49 / 51
VABM6A	8.19	0.19	22	89 / 11	–	–	n.b.
VABM6A2	8.19	0.19	59	73 / 27	19	168	10 / 90
VABM6B	8.19	0.19	31	84 / 16	–	–	n.b.
VABM6B2	8.19	0.19	27	81 / 19	12	93	11 / 89

¹ Mittelwert für den Plagioklas-K-Gehalt (aus Mikrosondendaten); damit nur indirekte Berechnung der Cl-Gehalte der Plagioklase möglich

² erster Wert: alter Plagioklas plus alter Serizit; in Klammern: Plagioklas/Serizit-Cl-Gehalte

auf der Annahme zweier Mineralphasen beruhen und in den vorliegenden Mehrphasensystemen Regressionsgeraden damit Schwankungen unterliegen.

Insgesamt zeigt sich, daß sowohl die Cl- als auch die Ca-Gehalte der verschiedenen Mineralphasen stark variieren. Festgehalten werden kann, daß die jungen Serizite charakteristische Cl-Gehalte besitzen (10 - 500 ppm). Bei MO4 konnte der Cl-Gehalt der alten Serizitphase ermittelt werden, der niedriger lag als der der jungen und in derselben Größenordnung des Plagioklases. Dies deutet auf unterschiedliche Entstehungsbedingungen der alten und jungen Serizite hin, zumindest bei dieser Probe.

Eine systematischere Untersuchung aller Proben würde die Möglichkeit eröffnen, die Cl-Gehalte der an einer Mischung beteiligten Mineralphasen zu bestimmen. Diese könnten z.B. aus der Veränderung der Meßpunktverteilungen in den vorgestellten Diagrammen abgelesen werden. Gleiches gilt für die Bestimmung der Alterswerte der beteiligten Phasen.

Die Plagioklase besitzen für sie typische Cl-Gehalte und es ist nicht wahrscheinlich, daß sie bei den Alterationen Cl aus den beteiligten Fluiden aufgenommen haben bzw. daß sie bei der Serizitisierung verändert wurden.

Berechnung der radiogenen $^{40}\text{Ar}^*$ -Beiträge der Phasen

Für die Frankenstein-Gabbro-Präparate war aus den Daten unter Annahme eines plausiblen Alterswertes für eine der beiden Mineralphasen (dort des Plagioklases) der Alterswert und das Entgasungsspektrum der anderen Mineralphase (dort Serizit) berechnet worden. Dies wurde dann in einem Alterswert vs. Temperatur-Diagramm dargestellt.

Als Grundlage erster Berechnungen wurde als Alterswert derjenige der den Andesit umge-

benden Granite angenommen (330 Ma, vgl. UAb. 4.2.2.2). Die darauf beruhenden Berechnungen wurden exemplarisch für die Präparate VABM6B und VABM6A2 (niedriger – hoher K-Gehalt, überhöhte – nicht überhöhte Alterswerte am Ende der Stufenentgasung) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.51 dargestellt.

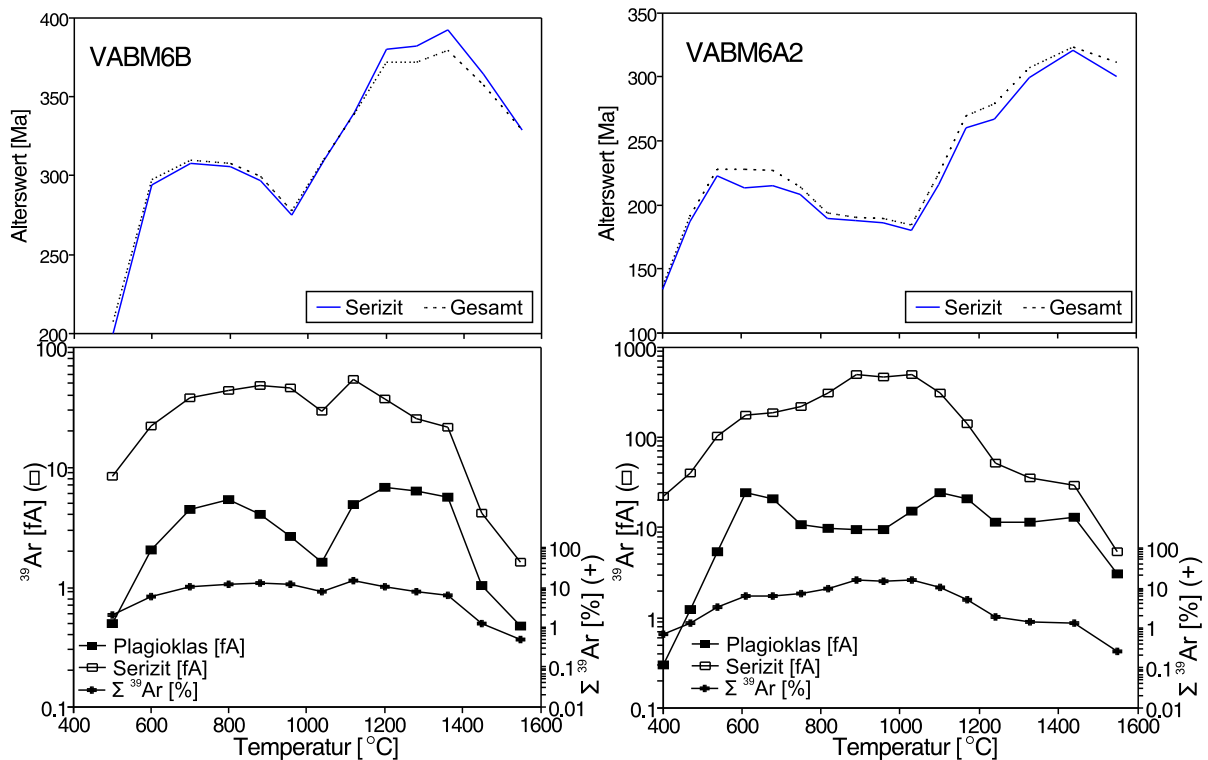


Abbildung 6.51: Vogesen-Andesit-Präparate VABM6B, VABM6A2: oberes Teilbild: Phasenteilung und daraus berechnete Alterswerte für den Serizit unter der Annahme $t_{Pl} = 330$ Ma; gepunktete Linie: Gesamtspektrum, durchgezogene Linie: berechnete Serizitalterswerte unteres Teilbild: ^{39}Ar -Entgasungen [fA] von Plagioklas und Serizit, sowie Gesamt- ^{39}Ar -Entgasung [%] (Σ_{Pl+Ser})

Für alle nicht dargestellten Präparate ist der Verlauf der berechneten Serizit-Alterswerte im Vergleich zu den Gesamt-Alterswerten ähnlich. Sie entsprechen jeweils den Kategorien, überhöhte – nicht überhöhte Alterswerte.

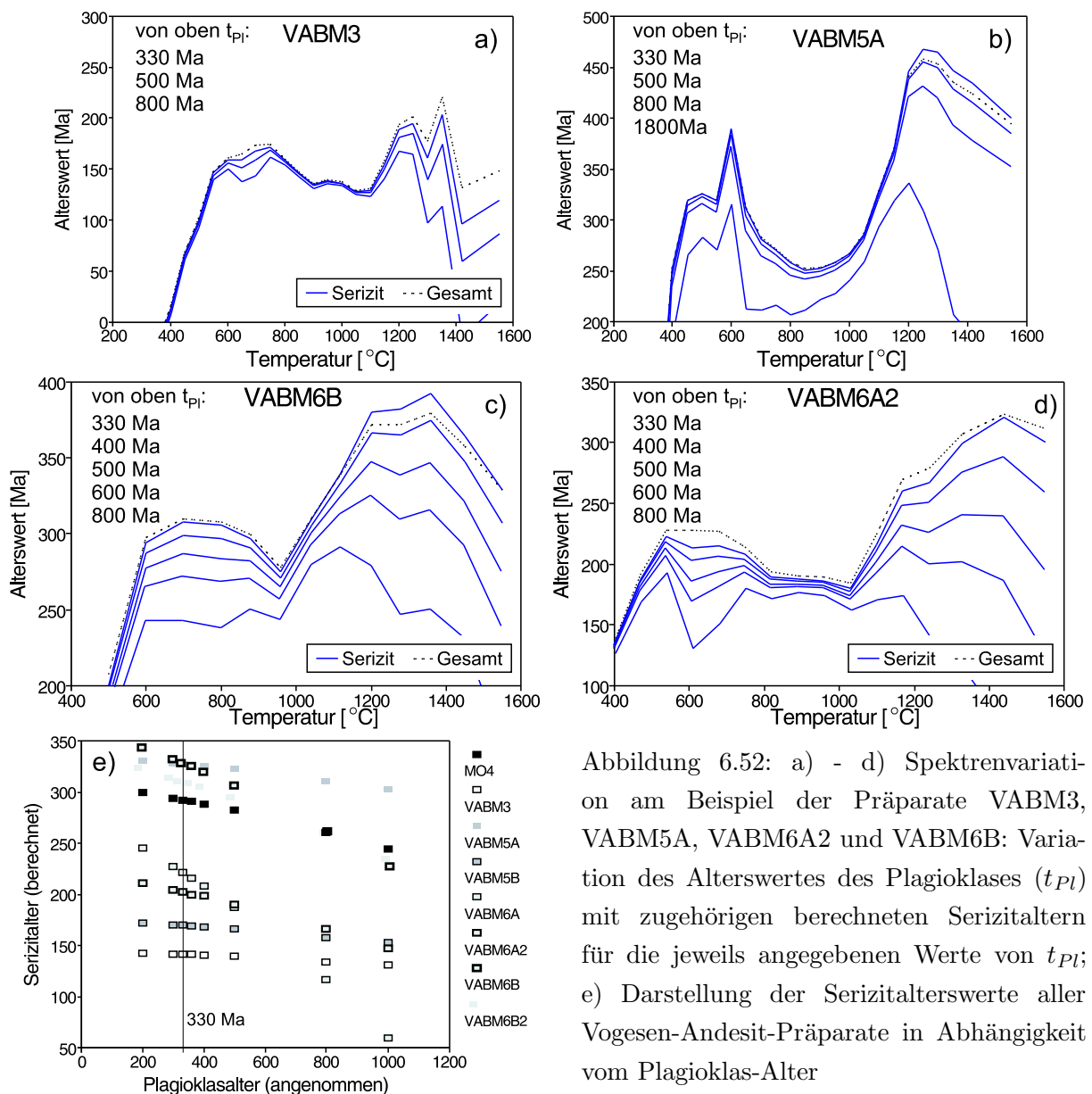
Zu sehen ist, daß im Gegensatz zu den Frankenstein-Präparaten die berechneten Serizitalterswerte der einzelnen Schritte für keines der beiden Präparate einen einheitlichen Wert ergeben, und der Verlauf der berechneten Serizitspektren sich nur unwesentlich von dem der gemessenen Präparat-Gesamt-Spektren unterscheiden.

Die ^{39}Ar -Entgasung verläuft aber ähnlich der der Gabbro-Proben (s. Abb. 6.51, untere Teilbilder). Der Plagioklas entgast mehr oder weniger gleichförmig über das gesamte Spektrum, während der Serizit ein Entgasungsmaximum bei ca. 1000°C besitzt. Bei dem Präparat mit überhöhten Alterswerten (VABM6B) ähnelt sich das Entgasungsverhalten von Plagioklas und

Serizit stärker als bei dem Präparat, das keine überhöhten Alter aufweist (VABM6A2). Dies könnte ein Hinweis auf eine homogenere Verteilung von Ca und K bzw. ^{39}Ar und ^{37}Ar über die beteiligten Minerale sein. Es könnte aber auch eine ältere Serizitphase (> 330 Ma) bedeuten, worauf es aber sonst keinen Hinweis gibt. Diese Befunde gelten analog für alle nicht dargestellten Präparate.

Variationstest der Zweiphasigkeit

Wären die gemessenen Systeme zweiphasig, müßten die berechneten Serizitalterswerte wie bei den Gabbro-Präparaten über alle Stufenentgasungsschritte gleich sein. Dies ist aber bei keinem angenommenen Plagioklas-Alterswert der Fall (s. Abb. 6.52e), z.B. bei $t_{PI} = 330$ Ma).



Zur Darstellung der Variationen über die gesamte Stufenentgasung wurden neben den bei-

den vorher betrachteten Präparaten (VABM6B und 6A2) noch dasjenige mit dem niedrigsten Alterswert (VABM3) und das mit den höchsten Einzelschrittaltern am Ende des Spektrums (VABM5A) ausgewählt. Nimmt man unterschiedliche Alterswerte für die beteiligte Plagioklasphase an, erhält man meist Spektren, die keinen einheitlichen Serizitalterswert ergeben (s. Abb. 6.52a) - d)). Dies müßte bei einem weitgehend zweiphasigen Mineralgemisch aber der Fall sein (s. Gabbro-Präparate). Ein plateauförmiges Spektrum ergibt sich für keinen angenommenen Alterswert.

Für ein hypothetisches Plagioklasalter von ca. 450 Ma ergibt sich ein Maximum am Ende des Spektrums von kleiner als 330 Ma (s. Abb. 6.52c)). Ausnahme bildet das Präparat VABM5A, wo sich erst bei einem angenommenen Alterswert von 1800 Ma obere Serizitmaximalalter von 330 Ma ergeben.

Dies kann nur durch (mindestens) eine weitere Komponente in den Präparaten erklärt werden, die älter als 330 Ma ist. Es kann sich dabei um einen alten Plagioklas oder einen alten Serizit handeln. Eine Exzeß-Argon-Komponente ist ebenfalls nicht ausgeschlossen. Eine ältere Serizitphase ist aber unwahrscheinlich, da in keinem Fall, auch bei VABM5A nicht, der Gesamt-Alterswert des Präparates den Wert von 330 Ma übersteigt (s. Tab. 6.11) und eine solche Phase einen größeren Einfluß auf den Beginn einer Stufenentgasung hätte.

Eine weitere Erklärung für alle überhöhten (> 330 Ma) Alterswerte wäre eine großräumige Argon-Umverteilung. Dies würde keine ältere Mineralphase voraussetzen, aber eine in den Präparaten 15-1a, 17-4a und 19-6a entsprechende Umverteilung von ^{39}Ar bei der Neutronenaktivierung. Um das Alter eines 330 Ma alten Serizits um 130 Ma (bei VABM5A) zu erhöhen müßten 30% des ^{39}Ar umverteilt werden, was aufgrund der bisherigen Betrachtungen aber unwahrscheinlich ist.

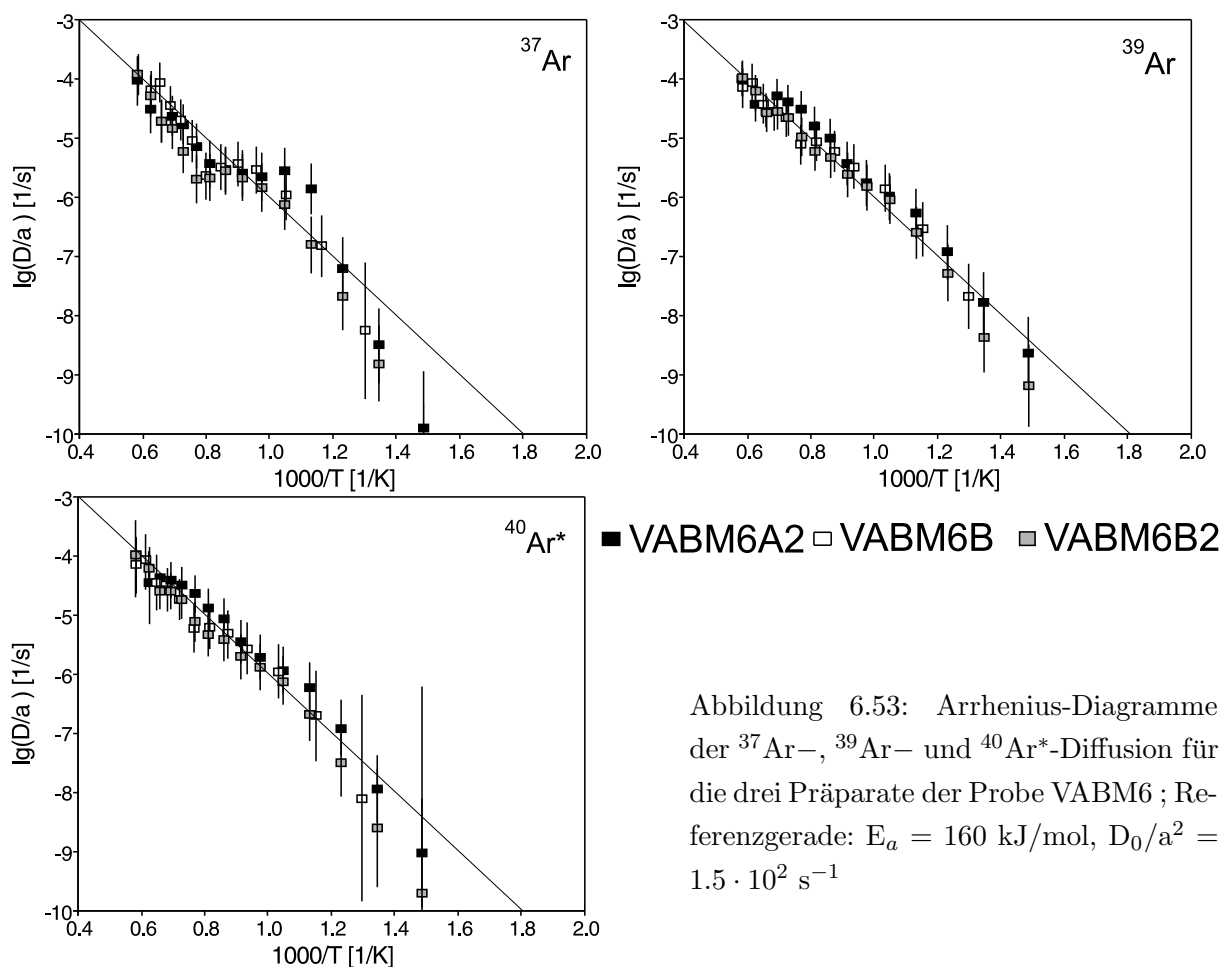
6.2.2.2.4 Argon-Kinetik der untersuchten Minerale

Die Andesit-Präparate bestehen aus Plagioklas und Serizit, wobei von letzterem wahrscheinlich zwei oder mehrere, in ihren Diffusionseigenschaften unterschiedlichen Vertreter existieren. Um die Entgasungsspektren zu erklären, war die Annahme unterschiedlich großer Serizitkörner und damit unterschiedlicher Diffusionsweglängen bei der Entgasung nötig. Diese Vorstellung kann mit Hilfe von argonkinetischen Betrachtungen überprüft werden.

Herangezogen werden die Entgasungsdaten der relevanten Argon-Isotope $^{40}\text{Ar}^*$, ^{39}Ar und ^{37}Ar . Aus den Meßwerten der drei Präparate der Probe VABM6 wurden Arrhenius-Diagramme erstellt (s. Abb. 6.53).

Bei der Interpretation der Daten treten dieselben Schwierigkeiten auf wie im Fall der Frankenstein-Gabbro-Präparate, wobei insbesondere die reale Korngröße und die Zwei- bzw. Mehrphasigkeit des Systems Probleme bereitet.

Bei allen drei Präparaten ergibt sich für alle betrachteten Isotope ein ähnliches Argon-Entgasungsverhalten, das dem der Frankenstein-Präparate entspricht. Charakteristisch insbesondere ist die treppenförmige Anordnung der ^{37}Ar -Werte. Dies zeigt zum einen, daß die Argon-Entgasung in einem solchen Mischsystem nicht allein auf Volumendiffusion beruht, zum anderen,



daß die Diffusionsparameter, die aus diesen Meßdaten ermittelt werden können, für eine Simulation einer Entgasung nur eingeschränkt verwendbar sind.

Aus diesem Grund wurde ein geeignetes Argon-Isotop (^{39}Ar : dessen Gasmenge \sim K-Gehalt) die potentiell vorhandenen, chemisch unterschiedlichen Minerale aufgeteilt. Dabei handelt es sich zum einen um Plagioklas, zum anderen um eventuell mehrere Serizitphasen. Abb. 6.54 zeigt die Arrhenius-Diagramme für die so aufgeteilten ^{39}Ar -Gasmengen für den Fall der beiden im vorigen Abschnitt ausführliche untersuchten Präparate VABM6A2 und VABM6B.

Die Diffusionskoeffizienten der Plagioklasentgasung zeigen einen stufenförmigen Verlauf, wobei die ersten Schritte ($1000/T > 1.1$), wie aus den Betrachtungen der vorangegangenen Abschnitte ersichtlich, von Argon-Umverteilung überprägt sind. Bei ca. $1000 - 1200^\circ\text{C}$ ($1000/T$ ca. $1.1 - 0.8$) erfolgen ein Abknicken bzw. Wiederansteigen der Diffusionskoeffizienten.

Die daraus berechneten Aktivierungsenergien liegen mit 180 kJ/mol und 20 kJ/mol weit auseinander und zeigen, daß entweder die Berechnung der Phasenanteile Plagioklas/Serizit nicht exakt ist oder daß es sich bei dem Argon-Transport nicht nur um Diffusion innerhalb einer einzigen Mineralphase handelt. Zudem mag eine Überprägung durch Argon-Umverteilung erfolgt sein. Wahrscheinlich ist eine ombination aller angesprochenen Effekte an der beobachteten Meßpunktverteilung.

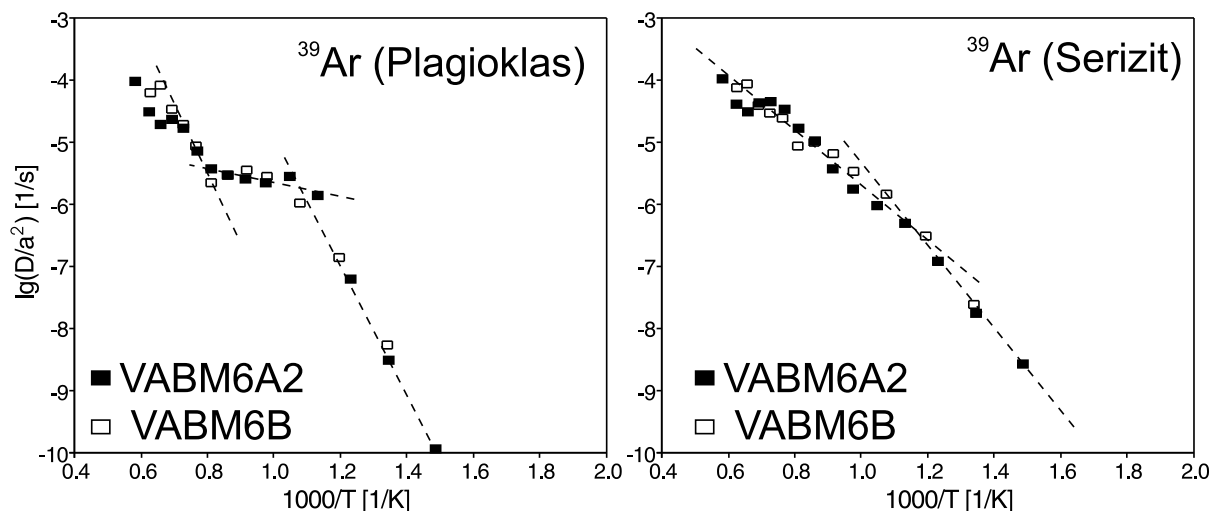


Abbildung 6.54: Arrhenius-Diagramme der ^{39}Ar -Diffusion für die Präparate VABM6A2 und VABM6B, getrennt für Plagioklas und Serizit;

Referenzgeraden: ^{39}Ar (Plagioklas): $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$, $D_0/a^2 = 4.6 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ bzw. $D_0/a^2 = 6.8 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 20 \text{ kJ/mol}$, $D_0/a^2 = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

^{39}Ar (Serizit): $E_a = 140 \text{ kJ/mol}$, $D_0/a^2 = 6.6 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$, $D_0/a^2 = 4.0 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$

Die Serizit- ^{39}Ar -Diffusionskoeffizienten definieren eine leicht gebogene Kurve. Die ersten Schritte sind wie beim Plagioklas von Argon-Umverteilung geprägt. Anschließend erfolgt ein leichtes Abknicken der Diffusionskoeffizienten hin zu geringeren Aktivierungsenergien und niedrigeren D_0/a^2 .

Die beobachtete Anordnung der Meßpunkte kann auf verschieden große, unterschiedliche Diffusionsparameter aufweisende Serizit-Phasen zurückgeführt werden. Die Anordnung der Diffusionskoeffizienten beim Serizit sind auf ihre unterschiedlichen Entgasungseigenschaften bzw. die Summe daraus zurückzuführen.

Die Entgasung des Serizits muß durch den ihn umgebenden Plagioklas stattfinden, so daß sich die Diffusionsparameter denen des Plagioklases annähern (mit $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ und $D_0/a^2 = 4.0 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$, vgl. Tab. 6.9, S. 213). Dies steht in Einklang mit der beobachteten Plagioklas- ^{39}Ar -Diffusionskoeffizienten.

Die Wert der in Abb. 6.53 eingezeichneten Referenzgeraden mit $E_a = 160 \text{ kJ/mol}$ und $D_0/a^2 = 1.5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ haben dieselbe Größenordnung wie bei den Gabbro-Präparaten. Diese Referenzgerade ist nur mit den ^{39}Ar - und $^{40}\text{Ar}^*$ -Diffusionsdaten, die hauptsächlich der Serizitphase zugerechnet werden können, in Einklang zu bringen. Die in Abb. 6.54 berechneten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für ^{39}Ar liegen mit E_a ca. 140 kJ/mol und $D_0/a^2 = 6.6 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ niedriger.

Anders als bei den Gabbro-Präparaten, wo eine Phasenteilung und daraus eine Bestimmung der Diffusionsparameter der verschiedenen Argon-Isotope vorgenommen werden konnte, war dies bei den Andesit-Präparaten so einfach nicht möglich. Es konnte aber festgestellt werden, daß

Tabelle 6.14: Argon-Vakuum-Diffusionsparameter für die Minerale Plagioklas und Serizit aus Präparaten der Probe Andesit-VABM6 (Angaben wie Tab. 6.9)

Mineral	E_a [kJ/mol]	$\lg(D_0)$ [cm ² /s]
Plagioklas	100 (?)	-5.6 (?)
Serizit	100 – 160	-5.6 – -6.3

sich in dem Phasengemisch zwei unterschiedliche Serizite mit unterschiedlichen Entgasungseigenschaften (hier wohl unterschiedlicher Korngröße) befinden und die Entgasung der verschiedenen Phasen weitaus komplexer als bei den Gabbro-Proben ist. Für den Plagioklas konnten keine eindeutigen Diffusionsparameter bestimmt werden, was wohl auf den geringen Einfluß der Plagioklaskomponente auf das Gesamt-Mischsystem zurückzuführen ist.

Die Arrheniusdiagramme und die Entgasungsparameter sind für alle nicht dargestellten Präparate ähnlich. Die ermittelten Diffusionsparameter (s. Tab. 6.14) lassen sich für eine Entgasungssimulation nicht direkt verwenden, da sie wegen der Mehrphasigkeit der Mineralgemenge nicht eindeutig zu bestimmen sind. Für die im nächsten Abschnitt durchgeführten Entgasungssimulationen wird deswegen auf die in der Literatur angegebenen (s. Tab. 2.5) und an den Gabbro-Präparaten ermittelten (s. Tab. 6.9) Diffusionsparameter zurückgegriffen.

6.2.2.2.5 Entgasungssimulation

Die Simulation der Spektren stellt sich bei den Andesit-Proben weitaus schwieriger als bei den Gabbro-Proben dar, da bei letzteren im wesentlichen nur ein Zweiphasensystem berechnet werden mußte. Im Falle des Andesits existieren dagegen mindestens drei verschiedene Phasen (zwei verschieden alte Serizit- und eine alte Plagioklasphase). Darüberhinaus ist die Verteilung des Serizits im allgemeinen homogener als bei den Frankenstein-Präparaten (vgl. Ab. 6.1.3). Aus diesen Gründen ist die Abschätzung der Umverteilung von ^{37}Ar und ^{39}Ar schwieriger, zumal die Kontaktoberflächen der beteiligten Phasen nicht genau bekannt sind.

Es gilt zu klären, ob die Vakuum-Entgasungen der postulierten drei Komponenten (ein Plagioklas, zwei Serizite), die relevanten Argon-Isotope so freisetzen wie in den Stufenentgasungs- und Korrelationsdiagramme dargestellt. Die Frage ist also, ob dies durch einfache Entgasung der Komponenten möglich ist oder aber großräumige Argon-Umverteilung angenommen werden muß.

Als erstes werden die Spektren der Präparate VABM6A2 und VABM6B (nicht-überhöhte, überhöhte Alterswerte am Ende der Spektren) untersucht. Es handelt sich um verschiedene Separate ein und derselben Probe, bei der keine chemischen Unterschiede von Plagioklas und Serizit bei den Mikrosondenanalysen festgestellt werden konnte.

Unter der Annahme, daß keine große Argon-Umverteilung stattfindet und daß die drei an der Mischung beteiligten Komponenten die in Tab. 6.15 aufgeführten Anfangs- und Randparameter

aufweisen (Alterswert, Korngröße etc.) sowie mit Diffusionsparametern, die im vorigen Abschnitt (s. Tab. 6.14) bzw. bei den Gabbro-Präparaten (s. Tab. 6.9 (S. 213)) vorgestellt wurden, läßt sich ein Entgasungsspektrum berechnen. Hierbei müssen zusätzlich die jeweiligen Phasen-Anteile berücksichtigt werden. Der Anteil des Plagioklases kann berechnet, der der beiden Serizite nur abgeschätzt bzw. über das simulierte Spektrum, das mit dem gemessenen am besten übereinstimmt ermittelt werden.

Tabelle 6.15: Anfangs- und Randparameter für die Simulation der Entgasung der Andesit-Proben VABM6A2 und VABM6B; Diffusionsparameter für Plagioklas und Serizit wie in Tab. 6.9 (S. 213)

Probe	K_{Ges} [%]	Ca_{Ges} [%]	Probenant. Pl/Ser	Mineralant. [%]			Korngr. [μm]		
				Pl.		Ser.	Pl.		Ser.
				450 Ma	330 Ma	140 Ma	450 Ma	330 Ma	140 Ma
VABM6A2	2.26	7.3	73 / 27	73	5	22	250	10	5
VABM6B	0.82	5.1	84 / 16	84	12	4	250	10	5

Die Berechnung der einzelnen Mineralphasen erfolgt analog den Berechnungen der Frankenstein-Gabbro-Präparate unter der Annahme, daß alle beteiligten Komponenten separat entgasen und die fraktionellen Gasverluste anschließend unter Berücksichtigung aller dafür notwendigen Parameter (Alterswert, Phasen-Anteil etc.) addiert werden. Als Entgasungszeit pro Schritt wurden 30 min genommen und als Temperaturintervall 50°C pro Schritt anfangend bei 300°C.

Die Ergebnisse der Entgasungssimulation der beiden Präparate ohne Berücksichtigung der Argon-Umverteilung ist in einem Alterswert vs. ^{39}Ar -Entgasungsdiagramm in Abb. 6.55a) und b) zu sehen. Die simulierten Spektren ähneln im wesentlichen den der gemessenen (s. Abb. 6.55c) und d)), es zeigen sich aber Abweichungen im Niedrig- und im Hochtemperaturbereich der Spektren. Die Abweichungen am Anfang sind analog den Gabbro-Präparaten durch Argon-Umverteilung zwischen den beiden Mineralen Plagioklas und Serizit zu erklären. Aus diesem Grund wurde hier auf deren explizite Berechnung verzichtet.

Die Abweichungen am Ende sind wie bei den Gabbro-Präparaten durch eine nicht mehr der Fickschen Volumendiffusion entsprechende Entgasung zu deuten. Weitere Unterschiede werden durch eine nur unzureichende Kenntnis der Diffusionsparameter und Anfangsbedingungen hervorgerufen (z.B. Annahme der Dreiphasigkeit, inhomogene Elementverteilung innerhalb der Minerale etc.).

Trägt man die aus der Simulation (ohne Argon-Umverteilung) erhaltenen Daten in ein t vs. $^{37}Ar/^{39}Ar$ -Diagramm ein (Abb. 6.56a), b)), erhält man relativ gut übereinstimmende Punktverteilungen mit den gemessenen Werten (Abb. 6.56c), d)). Ausnahmen bilden die ersten und letzten Schritte.

Die Reihenfolge der Punkte ist verschieden, da die Entgasungstemperaturen und -Zeiten gemessene und die simulierte Entgasung nicht immer exakt übereinstimmen (Temperatur gemessen: s. Anhang B.1.1.3). Die Punkte des Präparates VABM6B ordnen sich in Messung und

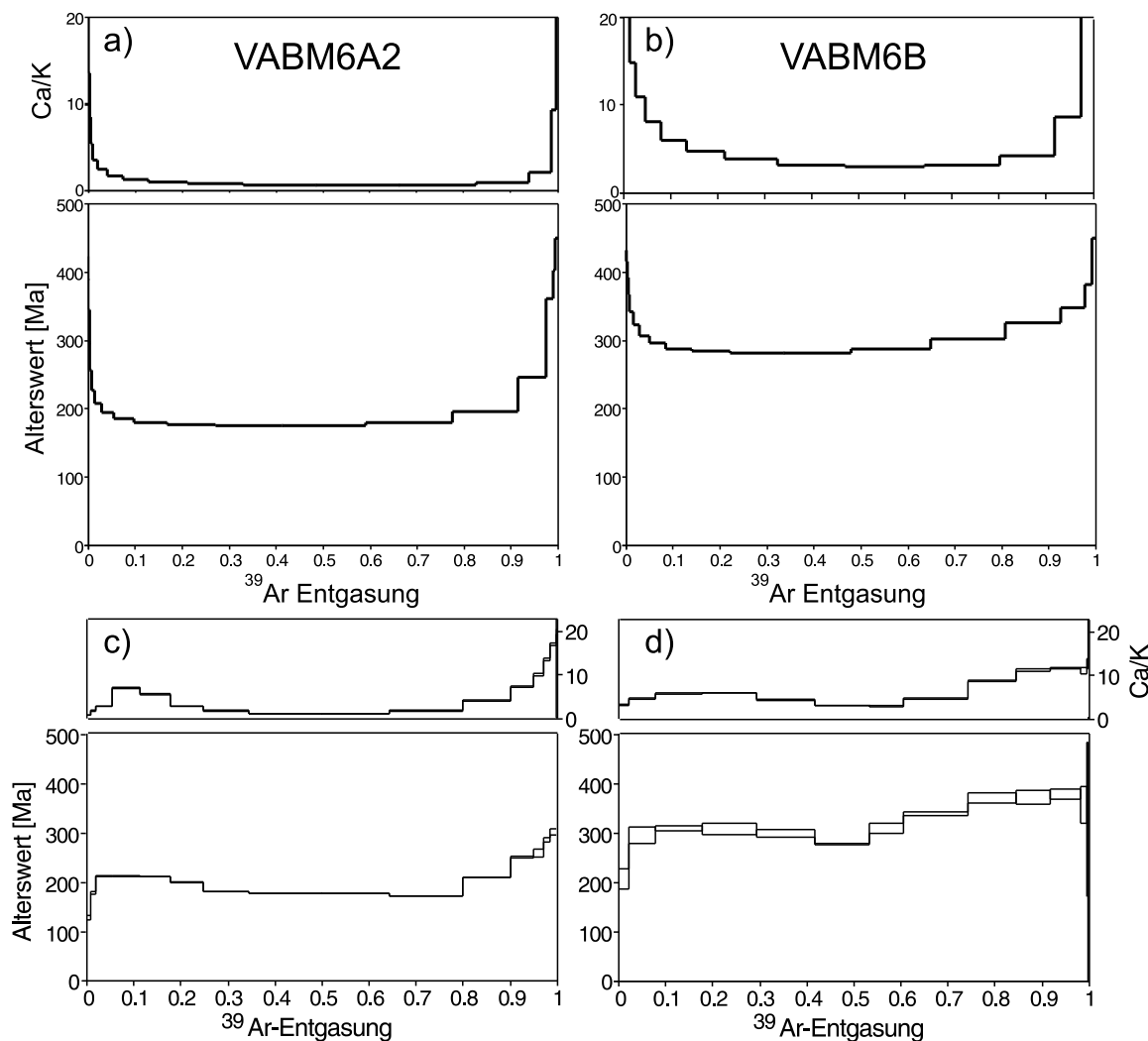


Abbildung 6.55: Simulierte (a, b)) und gemessene Spektren (c, d)) der Präparate VABM6A2 und VABM6B

Simulation eher entlang einer Geraden an, die des Präparates VABM6A2 haben eine bogenförmige Anordnung.

Die Schleife, die in den mittleren Entgasungsschritten bei einigen Präparaten mehr oder weniger deutlich auftritt (z.B. VABM5A, VABM6B2, VABM6A2), ist auch in den Simulationen ebenfalls deutlich zu erkennen (Abb. 6.56c, d)).

Die Abweichungen der Meßpunkte in Richtung der x-Achse (größere $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse) sind zum Teil auf die Nichtbeachtung der Argon-Umverteilung zurückzuführen. Würde man diese berücksichtigen, ergäben sich in den ersten zehn Schritten der Simulation den Gabbro-Präparaten ähnliche Verschiebungen der $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnisse nach links. Gegen Ende der Entgasung ist die Übereinstimmung von Messung und Simulation nicht mehr gegeben, weil keine Ficksche Diffusion mehr vorliegt. Folge ist, daß die Werte wie bei den Gabbro-Präparaten nach rechts abweichen.

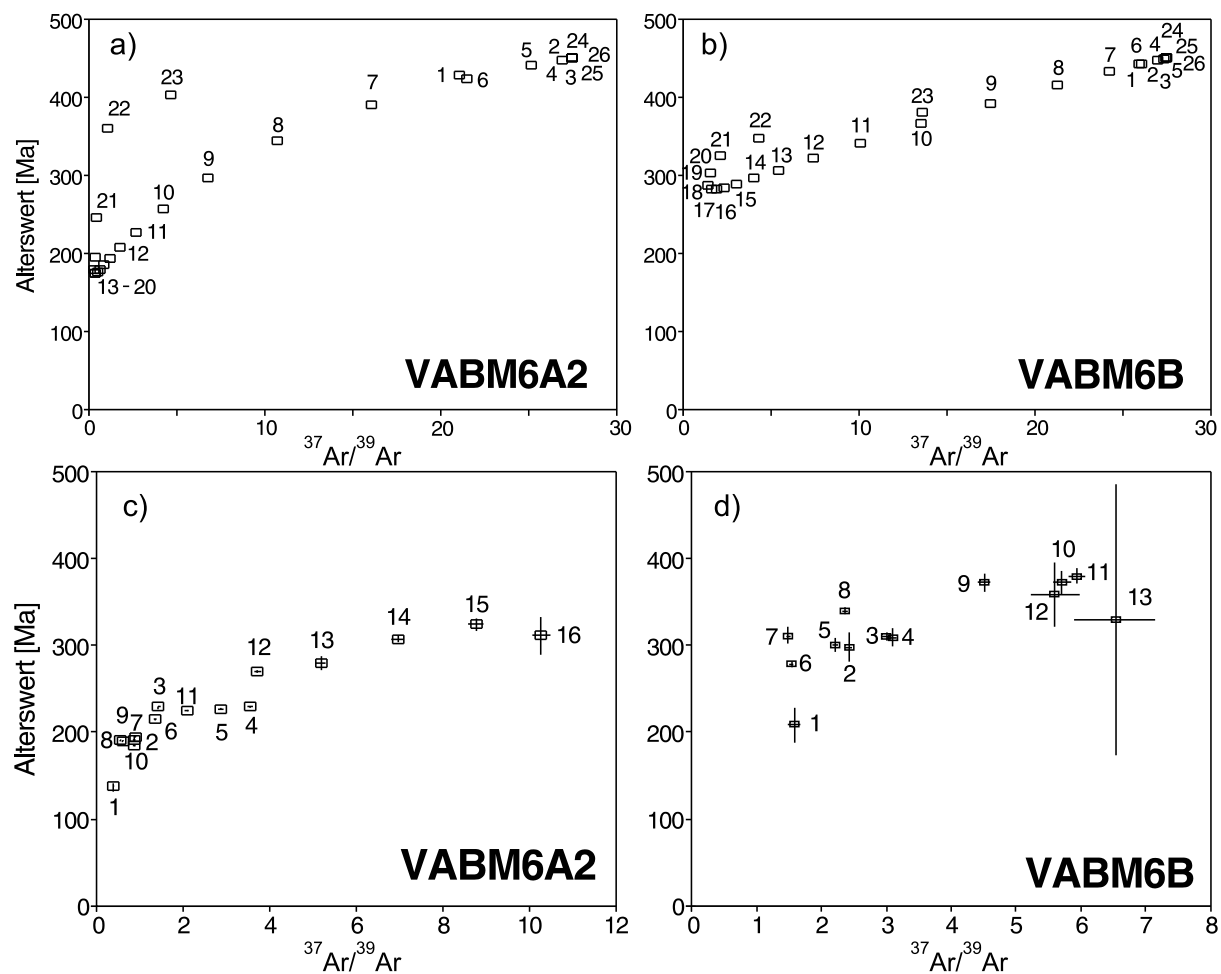


Abbildung 6.56: t vs. $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Diagramme für die simulierten und gemessenen Spektren der Präparate VABM6A2 und VABM6B; simulierte Spektren ohne Berücksichtigung von Argon-Umverteilung

Trotz gewisser Abweichungen stimmen die Spektren und Isotopenkorrelationen der simulierten und der gemessenen Entgasung in ihrer Form recht gut überein, so daß bei dieser Probe von einer Dreiphasenmischung mit unterschiedlichen Alterswerten ausgegangen werden kann. Die Annahme einer großräumigen Argon-Umverteilung bei der Neutronenaktivierung ist für die Erklärung der Spektrenform also nicht notwendig, kann aber auch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die zur Erklärung der Spektrenform erforderlichen Randbedingungen sind also: Plagioklas mit $t = 450$ Ma und $250 \mu\text{m}$ Korngröße und Serizit mit $t = 140$ Ma und einer durchschnittlichen Korngröße von $5 \mu\text{m}$ bzw. 330 Ma und $10 \mu\text{m}$.

6.2.2.3 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

6.2.2.3.1 Allgemeine Schlußfolgerungen

Insgesamt erwies sich die Interpretation der Argon-Isotopen-Daten der Andesit-Präparate schwieriger als die der Frankenstein-Gabbro-Präparate. Aus den geochemischen Untersuchungen ergab sich schon der Unterschied, daß in einzelnen Proben chemisch unterschiedliche Plagioklase und Serizite existieren. Wie im Frankenstein-Gabbro existieren auch in den Andesit-Seriziten unterschiedliche Korngrößen, hier mit wesentlich unterschiedlicher Morphologie. Eine weitere Ursache für die größere Interpretationsbreite im Vergleich zu den Frankenstein-Präparaten ist möglicherweise die größere Distanz zwischen den Probenlokalationen.

Die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungsspektren sind meistens denen der Frankenstein-Gabbros ähnlich, können aber wie dort nicht durch *einen* alten Plagioklas und *eine* jüngere Serizitkomponente erklärt werden. Es muß sich mindestens um zwei, zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstandene Serizitkomponenten handeln. Möglicherweise fanden aber mehrere Serizitisierungsereignisse statt, was aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig entscheidbar, aber unwahrscheinlich ist.

Die Spektren der Präparate VABM5A, VABM6B und VABM6B2 besitzen zum Ende der Stufenentgasung Alterswerte, die über denen der den Andesit umgebenden Granitoide von 330 Ma liegen. Dies könnte nach den angestellten Überlegungen auf eine ältere Mineralphase hindeuten, einen Plagioklas mit einem Alterswert von ca. 450 Ma. Ein solcher Alterswert für den Plagioklas scheint nach den Phasenteilungsrechnungen und den Entgasungssimulationen plausibel, unter der Annahme, daß der Andesit älter als die umgebenden Granitoide ist und er bei der Verbringung des Andesits auf die jetzige Position und bei der Alteration kein radiogenes Argon verloren hat. Am wahrscheinlichsten ist aber, daß der Plagioklas Überschuß-Argon trägt, ob nun ererbtes Argon aus der Zeit vor 330 Ma oder anderweitig eingebautes Argon, ist aus den vorhandenen Daten nicht feststellbar.

Das Vorhandensein dieser drei Komponenten wird in den Isotopenkorrelationsdiagrammen ebenfalls deutlich. Die unterschiedlichen Korngrößen der Serizite und die unterschiedlichen Alterswerte der drei beteiligten Komponenten lassen es im Normalfall nicht zu, daß sich wie bei den Gabbro-Präparaten eine lineare Anordnung der Meßpunkte ergibt. Bei dieser Mineralmischung würden sich immer die beobachteten bogenförmigen Meßpunktverteilungen in diesen Diagrammen ergeben.

Durch Entgasungssimulationen an zwei Präparaten konnte gezeigt werden, daß die Stufenentgasungsspektren und die Isotopenkorrelationen für einige Argon-Isotope sich mit der Vorstellung einer Dreiphasigkeit der Präparate zur Deckung bringen lassen. Beobachtete Abweichungen lassen sich durch Argon-Umverteilung andere Effekte erklären.

Die Bestimmung der $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ -Konzentrationen bzw. der Cl-Gehalte der Minerale war aufgrund der Dreiphasigkeit der Minerale schwieriger als bei den Gabbro-Präparaten. Es zeigte sich, daß die Cl-Gehalte der Plagioklase und Serizite (wo bestimmbar) sich in einem Bereich (zwischen 10 und 150 ppm) bewegten, der auch bei den Gabbro-Präparaten ermittelt wurde. Auch wiesen

die Serizite höhere Cl-Gehalte auf als die Plagioklase.

6.2.2.3.2 Entstehungs- und Alterationschronologie der Plagioklase

Die Interpretation der Altersdaten ist wie die der Meßdaten schwieriger als beim Frankenstein-Gabbro. Die insgesamt wohl vorhandenen drei Mineralphasen lassen sich nicht ganz so exakt trennen.

Die gemachten Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß es sich mindestens um zwei Serizitisierungszeitpunkte bzw. Zeiträume handelt. Einer etwa ungefähr zu der Zeit als auch im Frankenstein-Gabbro eine solche Alteration stattfand (jurassisch), wofür im Präparat VABM3 die deutlichsten Hinweise gefunden wurden (die aber auch in anderen Präparaten vorhanden sind). Hier kann dieselbe Erklärung der maximalen Sedimentbedeckung als Auslöser für die Serizitisierung herangezogen werden (s. auch UKap. 3.2).

Für eine frühere Serizitisierungsphase kommt die Intrusion der umgebenden Granitoide in Frage. Der Andesit kann nicht zur selben Zeit wie die Granite entstanden sein. Er ist möglicherweise tektonisch in die Granitkörper eingeschuppt worden. Dieses tektonische Ereignis könnte synintrusiv erfolgt sein (s. UAb. 4.2.2.2) und bei einem solchen Vorgang freigesetzten Fluide könnten eine Alteration des Andesits und damit auch eine Serizitisierung der Plagioklase bewirkt haben. Eine solche alte Serizit-Phase konnte insbesondere in dem Präparat MO4 nachgewiesen werden, ist aber für alle anderen Präparate ebenfalls wahrscheinlich, da keines den Alterswert von 330 Ma übersteigt und die Entgasungssimulationen darüberhinaus gezeigt haben, daß eine solche Serizitphase plausibel ist.

Zur Erklärung der Spektren wird zusätzlich eine Plagioklasphase benötigt, die einen Alterswert von ca. 450 Ma liefern muß, um die überhöhten Alterswerte am Ende einiger Spektren zu erklären. Es kann aber nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich dabei um ein reelles Alter handelt oder um Überschuß-Argon.

Auch die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und Kristallformen der Serizite deuten eine mindestens zweifache Serizitisierung an. Variationen in der chemischen Zusammensetzung konnte auch bei den Plagioklasen festgestellt werden, was aber nicht automatisch auf zwei unterschiedliche Bildungszeitpunkte zurückzuführen sein muß. Derartige Variationen sind für Vulkanite nicht ungewöhnlich. Sie gehen auf das Vorliegen einer einzigen Plagioklasgeneration zurück, die unterschiedlich stark serizitisiert ist (s. UAb. 4.1.2.2 und UKap. 6.1).

Kapitel 7

Interpretation, Schlußfolgerungen und Ausblick

7.1 Hydrothermal gebildete Minerale (Zeolithe u.a.)

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Daten über die Argon-Isotopie von Chabasit, Harmotom, Analcim, Prehnit und Turmalin ließen sich im wesentlichen Informationen über die Verteilung der Isotope in den Mineralen und über die Wechselwirkungen der Argon-Isotope zwischen Fluiden und Gesteinen gewinnen. Sie ermöglichen aber auch Schlußfolgerungen über die Zeitpunkte und Zeiträume dieser Prozesse.

Die hierfür notwendigen Bearbeitungs- und Auswertungsverfahren mußten überdacht und zum Teil neu entwickelt werden. Sie stellten in Rechnung, daß die Wechselwirkung von Fluiden mit Gesteinen die Argon-Isotopie innerhalb der Fluide und auch die der unter hydrothermalen Bedingungen entstandenen Minerale verändern kann.

7.1.1 Geochemische Verwendbarkeit

Grundsätzlich lassen sich alle bearbeiteten Minerale (Zeolithe, Prehnit, Turmalin) für eine Untersuchung der Argon-Geochemie, die Veränderung derselben unter hydrothermalen Bedingungen und die Aufnahme und Abgabe von Argon verwenden. Relativ alte Minerale mit hohem K-Gehalten sind dafür eher ungeeignet, da die Menge an in-situ-radiogenem Argon eventuell vorhandene andere Argon-Komponenten (aus Fluiden, Luft etc.) überprägen würde. Insbesondere eignen sich also junge, K-arme Minerale, die evtl. relativ leicht Argon mit der Umgebung austauschen können.

Die hier mehrheitlich untersuchten "Kanalminerale" erfüllen jeweils eine der genannten Eigenschaften. Sie besitzen ungewöhnliche Gitterstrukturen, die es chemischen Elementen, z.B. Kalium und Argon, ermöglicht, relativ leicht unter gegebenen Temperatur- und Druck-Bedingungen mit der Umgebung auszutauschen.

Eine niedrige Menge an in-situ-radiogenem Argon ermöglicht es, die Isotopie der in die Mineralen ursprünglich eingebauten bzw. die nachträglich veränderten Argon-Gasmengen zu

untersuchen. Bei den Zeolithen ist durch die extrem offenen Gitterstrukturen ein Austausch mit der Umgebung am leichtesten möglich. Deshalb eignen sich Minerale wie Zeolithe besonders, die ursprünglichen und Austausch-Argon-Isotopen der Wechselwirkung von Fluiden und Gesteinen bzw. Mineralen zu untersuchen. Bei Mineralen, wie Prehnit und Turmalin, ist die Gitterstruktur weitaus kompakter als die der Zeolithe und es sollten an ihnen Untersuchungen der bei der Mineralisation entstandenen Argon-Isotopen möglich sein.

7.1.2 Geochronologische Verwendbarkeit

Aus den oben genannten Kriterien für die Verwendbarkeit der Minerale als Dokumente für argon-geochemische Prozesse resultiert mehr oder weniger direkt die Tauglichkeit der entsprechenden Minerale als Geochronometer.

Bei Mineralen mit sehr wenig Kalium und solchen, die sehr jung sind, ergibt sich die Schwierigkeit, das in-situ gebildete, zur Datierung notwendige Argon von der gemessenen Argon-Menge zu trennen und ausreichend genau zu bestimmen.

Es können Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Argon-Isotopen-Gasmengen existieren (vgl. z.B. TURNER 1988, Überschuß-Argon \leftrightarrow Chlor), die es ermöglichen, die verschiedenen Argon-Komponenten aus den unterschiedlichen Argon-Reservoirs zu trennen. Um entscheiden zu können, ob eine solche Korrelation vorliegt setzt dies allerdings eine Kenntnis der Alterswerte (durch Stratigraphie, vorhandene Mineralisationsprodukte etc.) voraus.

Das schränkt die in dieser Arbeit untersuchten fluidgenerierten Minerale als brauchbare unabhängige Geochronometer ein. Es hat aber keinen Einfluß auf ihre Brauchbarkeit als Vergleichschronometer, zur Ergänzung von Datierungen anderer Minerale und insbesondere ihre Verwendbarkeit als Argon-Tracer.

7.1.3 Interpretation und Schlußfolgerungen

Die aus den Gesamt- und Stufenentgasungen ermittelten Daten ergeben für die untersuchten Minerale kein einheitliches Bild im Hinblick auf die Isotopenverhältnisse, weder für die Gesamtheit, noch für die Vertreter desselben Mineral-Typs.

Im Falle der Zeolithe ergaben sich sowohl bei den Chabasiten als auch bei den Harmotomen Isotopenverhältnisse, insbesondere $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, die entweder unterhalb oder oberhalb desjenigen der Atmosphäre liegen. Bei den niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen konnte über das dritte stabile Argon-Isotop (^{38}Ar) gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um primordiale Argon-Verhältnisse handelt, sondern daß sie über einen Fraktionierungsprozeß entstanden sein müssen.

Für die Natur und den Zeitpunkt dieser Fraktionierungsprozesse sind verschiedenen Ursachen denkbar. Eine Fraktionierung bei der Meßprozedur ist nahezu ausgeschlossen und eine Fraktionierung bei der Entgasung im Mineral selbst hätte kleinere als die beobachteten Auswirkungen. Es bleiben zwei Möglichkeiten, einmal Fraktionierung bei der hydrothermalen Entstehung der Minerale, zum anderen durch späteren Austausch mit der Umgebung unter dem Einfluß von

fluiden Phasen. Argon-Austausch unter atmosphärischen bzw. Ultrahochvakkumbedingungen konnte nachgewiesen werden. Dieser hatte aber keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamt-Isotopien.

Solch niedrige Isotopien werden mehrfach in der Literatur für unterschiedliche Minerale und Gesteinen, jeweils in Zusammenarbeit mit fluiden Phasen erwähnt (s. UAb. 2.2.3.2), wobei immer von Fraktionierung der Argon-Isotope bei der Bildung der Minerale ausgegangen wird. Die Zeolithe eignen sich offenbar ebenso wie die in der Literatur aufgezeigten Minerale als Tracer für spezifische Argon-Isotopien und Fraktionierungseffekte in unter hydrothermale Einfluß entstandenen Mineralen.

Derart niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse wurden bei den anderen untersuchten hydrothermal gebildeten Mineralen nicht gemessen. Bei den Prehniten zeigte sich, daß diese unterschiedliche Entgasungseigenschaften für die verschiedenen Argon-Isotope besitzen. Da die Entgasungsexperimente in Bezug auf die Retentivität teilweise den Zeolithen analoge Ergebnisse lieferten, kann geschlossen werden, daß jeweils vergleichbare Vorgänge bei allen untersuchten Mineralen eine Rolle spielten.

Daraus wird geschlossen, daß die Verteilungen von Argon und der Targetnuklide vor einer Neutronenaktivierung nicht homogen waren, d.h., daß in den Mineralen Bereiche unterschiedlicher Retentivität existieren, die bei bestimmten Temperaturen entgasen bzw. die enthaltenen Informationen über die Argon-Isotopien entsprechend speichern können. Aus den Retentivitätsbetrachtungen ergibt sich, daß diese untersuchten Minerale Argon über längere, geologisch signifikante Zeiträume fixieren können.

Die Argon-Isotopien können über den Mineral-Bildungszeitpunkt bzw. -Zeitraum Auskunft geben. Allerdings ist bei den hier untersuchten Proben die Trennung der unterschiedlichen Argon-Arten (gewöhnliches Argon, radiogenes Argon, in-situ-radiogenes Argon etc.) nicht einfach möglich, so daß Aussagen über die Altersstellung nur sehr schwer ableitbar sind. Einzig die Turmalin-Probe zeigt eine Möglichkeit ihrer Unterscheidung auf. Es kommt hier der Nachteil des geringen K-Gehaltes zum Tragen, der in einer geringen in-situ-radiogenen Argonmenge resultierte, die leicht durch Überschuß-Argon überdeckt werden kann. Bei allen anderen Mineralen zeigten sich die Überdeckungen des in-situ-radiogenen Argons durch Überschuß-Argon, dessen ursprüngliche Herkunft nicht bestimmt werden konnte.

7.2 Plagioklas-Serizit-Mischsysteme

Aus den vorliegenden Messungen und Auswertungen lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen für die Verwendung von Mischsystemen am Beispiel von Plagioklas-Serizit-Mischungen als argon-geochemische Informationsquellen ziehen.

Zum ersten können aus den gemessenen Daten Informationen im Hinblick auf die Bedingungen und Vorgänge bei der Alteration von Plagioklasen und der Entstehung von Serizit gewonnen werden. Diese beziehen sich im wesentlichen auf die Zeitpunkte und Geschwindigkeiten solcher Alterationsprozesse.

Zum zweiten lassen sich Erkenntnisse gewinnen über die methodischen Ansätze, um solche Alterationsprozesse im Hinblick auf ihre Argon-Geochemie zu untersuchen. Hierzu wurden verschiedene Auswertungsmethoden für ein Mehrphasensystem entwickelt und bereits vorhandene Verfahren angewendet. Anschließend wurden die Ergebnisse verglichen um die Stimmigkeit der gemachten Beobachtungen zu klären.

Zuletzt erfolgt eine Interpretation der Daten im geologischen Zusammenhang. Hier lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Abkühlungs- und Alterationsalter der Plagioklase bzw. der Bildungsalter bzw. -Zeiträume der Serizite in zwei unterschiedlichen Magmatiten (Plutonit, Vulkanit). Daraus wurden Informationen über geologische Aktivitäten und damit verbundene Fluidflüsse gewonnen.

7.2.1 Geochemische Verwendbarkeit

Im Hinblick auf die Geochemie eines Mischphasensystems konnten Erkenntnisse über die Verteilung von Argon in den Mineralen gewonnen, aber auch Informationen über das Verhalten der bei der Neutronenaktivierung aus K, Ca und Cl entstehenden Argon-Isotope (^{39}Ar , ^{37}Ar , $^{38}\text{Ar}_{Cl}$) ermittelt werden.

Unter hauptsächlichlicher Verwendung der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik konnten durch ein neu entwickeltes numerisches Verfahren die Argon-Isotopien den einzelnen Mineralen einer Zweiphasen- und ansatzweise einer Dreiphasenmischung zugeordnet werden. Die Untersuchung der Cl-Gehalte der Phasengemische ließ Rückschlüsse auf die Entstehungsmilieus der Plagioklase und insbesondere der Serizite zu.

Die Geochemie der Argon-Isotope in einem Mehrphasensystem enthält also Grundsätzliches zur Elementverteilung von K, Ca und Cl sowie das Potential zur Bestimmung der Zeiträume für die Entstehung der daran beteiligten Minerale.

7.2.2 Geochronologische Verwendbarkeit

Die an einem solchen Mehrphasensystem beteiligten Minerale beinhalten jedes für sich schon unterschiedliche Eigenschaften zur Bestimmung der jeweiligen Alterswerte.

Plagioklas, ein weit verbreiteter Vertreter der Feldspatgruppe wird in der Geochronologie aufgrund seines niedrigen K-Gehaltes nicht sehr häufig für Datierungen eingesetzt. Wegen des niedrigen K-Gehaltes können selbst relativ geringe Mengen von Überschuß-Argon die Altersergebnisse verfälschen. Außerdem besitzt das Mineral eine relativ niedrige Schließtemperatur, die bei hydrothermalen Vorgängen leicht überschritten werden kann. Anders ist dies bei den Seriziten, weil es sich um eine feinkörnige Varietät des Muskovits handelt, das in der Geochronologie sehr oft als verlässliches Chronometermineral eingesetzt wird. Aufgrund ihres hohen K-Gehaltes sind sie weniger anfällig für Überschuß-Argon und aufgrund ihrer relativ hohen Schließtemperatur auch sehr unempfindlich gegen Argon-Verlust.

Mischung dieser beiden Minerale, wie sie in diesem Teil der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig untersucht wurde, führt je nach verwendetem Untersuchungsverfahren zu unter-

schiedlichen Problemen. Bei der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik spielen Argon-Umverteilungen eine störende Rolle, bei der konventionellen K/Ar-Technik wird bei abnehmendem K-Gehalt der Mineralmischung die Bestimmung des K-Gehaltes immer ungenauer, und es können keine Argon-Verteilungen innerhalb der Mineralphasen ermittelt werden.

Insgesamt erlauben es diese Verfahren Aussagen über die Kinetik des Serizitisierungsprozesses (Zeitpunkt, Zeitraum bzw. Stärke) und die dabei vorhandenen Bedingungen (Temperatur etc.) zu treffen.

7.2.3 Voraussetzungen, Interpretation und Schlußfolgerungen

Um überhaupt brauchbare Ergebnisse mittels beider Analyse-Techniken zu erhalten, müssen verschiedene Voraussetzungen an das Probenmaterial gestellt werden. Zum ersten darf das Ausgangsgestein neben den beiden K-tragenden Mineralen (Plagioklas und Serizit) möglichst keine weiteren K- bzw. Ca-Träger enthalten (wie z.B. Kalifeldspat, der im Körnerpräparat nicht leicht von Plagioklasen zu unterscheiden ist). Dies bedingt ein möglichst basisches Ausgangsmaterial wie Gabbro, basaltische Andesite o.ä.. Zum zweiten muß das Mischsystem aus möglichst viel Plagioklas bestehen, da schon sehr kleine Serizitbeiträge zu einer starken Veränderung der Argon-Isotopie und damit des Gesamt-Alterswertes führen und damit bei einer Stufenentgasung die Interpretation der Daten in Hinsicht auf den vergleichsweise K-armen Plagioklas erschwert wird.

Je nach Fragestellung ist nun die eine oder andere der beiden K-Ar-Techniken vorzuziehen. Will man Informationen über die Verteilung der Argon-Isotope innerhalb der Minerale gewinnen oder strebt man numerische Berechnungen und Simulationen der Argon-Isotopien der Mineral-systeme an, so ist die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik vorzuziehen. Hier lassen sich dann Daten über die Argon-Kinetik und die chemische Verteilung von K, Ca und Cl gewinnen.

Bei der reinen Extrapolation auf die beiden Endglieder (Plagioklas und Serizit) einer solchen Mischung ist die konventionelle K/Ar-Technik zu bevorzugen, welche allerdings mit den Nachteilen einer möglichen Inhomogenität der Probe konfrontiert ist. Hier können die Aliquoten für die Bestimmung des K-Gehaltes bzw. der Argon-Gasmenge unterschiedliche Anteile an Plagioklas und Serizit enthalten, was dann zu einem verfälschten Alterswert führen kann.

Bei einem Mehrphasensystem mit mehr als zwei Phasen ist eindeutig die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik vorzuziehen, da nur mit ihr die Argon-Verteilung der Isotope erkennbar wird. Die Auftragung der Ergebnisse in verschiedenen Diagramme kann genaueren Aufschluß über eine Mehrphasigkeit geben.

Aufbauend auf den von KIRSCH (1989) ermittelten Ergebnissen an Proben des Frankensteingabbro (Odenwald) und Meßverfahren konnten neue Verfahren der Auswertung und Optimierung der Messungen entwickelt werden, die zu einer Verfeinerung der Ergebnisse und mittels neuer Messungen zu einer genaueren Bestimmung derselben führten. Diese Auswertungsverfahren wurden auf eine erneut bearbeitete Lokation des Frankensteingabbro angewendet und an einem anderen Magmatit, dem Bande-Médiane-Andesit (Vogesen), geprüft und weiter verbessert.

Zu den neu eingesetzten Verfahren zählte die Auswertung der Daten in Isotopenkorrelationsdiagrammen, in denen im Fall einer Korrelation der Meßpunkte auf die jeweiligen Endglieder einer Zweiphasenmischung extrapoliert werden konnte, sowohl in Hinsicht auf die Geochemie, als auch daraus resultierend auf die Geochronologie. Zudem konnten über die genaue Bestimmung des Chemismus der einzelnen Mineralphasen die Argon-Isotope den einzelnen Phasen zugeordnet werden. Im Falle einer Mehrphasenmischung konnte aufgezeigt werden, daß grundsätzliche Aussagen über die Geochemie und damit Chronologie möglich sind. Die ermittelten Daten führten bei beiden untersuchten Gebieten mittels numerischer Entgasungs-Simulationen zu einer Bestätigung der Mehrphasen-Hypothese.

Mit diesen Verfahren konnte im Fall des Frankenstein-Gabbros sowohl auf sein Abkühlalter, als auch auf den Zeitraum der Alteration geschlossen werden. Anhand der gewonnenen Meßergebnisse konnte gezeigt werden, daß es sich bei der Serizitisierung, die immer nur unter hydrothermale Einfluß unter Zufuhr von Kalium bei bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur etc.) stattfinden kann, um ein größtenteils einmaliges, wahrscheinlich über einige Mio. Jahre andauerndes oder in diesem Zeitraum episodisches Ereignis während des Jura (Mesozoikum) handelt. Synintrusive Serizitbildung ist nicht vollständig ausschließbar, da in einer der Proben eine ältere Serizitphase bestätigt werden konnte. Der dabei gebildete Anteil am Serizit-Gehalt der untersuchten Proben kann aber nur sehr gering sein. Eine kontinuierliche Serizitisierung der Plagioklase von der Abkühlung bis heute ist aufgrund der Vielzahl der Untersuchungen an unterschiedlichen Plagioklas/Serizit-Gemischen nahezu ausgeschlossen.

Im Fall der Vogesen-Andesite sind die Fragen nach dem Abkühlalter der Plagioklase bzw. des Serizitisierungszeitpunktes nicht so eindeutig zu beantworten wie beim Gabbro. Aus den ermittelten Daten und den Meßergebnissen der chemischen Zusammensetzung der Minerale konnte geschlossen werden, daß es sich bei einigen Andesit-Proben um eine Mehrphasenmischung mit mindestens drei Phasen handelt. Bei einigen konnte dies nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Zeitpunkte bzw. Zeiträume fluidaler Einflüsse sind aufgrund dessen relativ schwer zu bestimmen.

Eine mindestens zweifache episodische Serizitisierung eines Plagioklases ist am wahrscheinlichsten. Eindeutig konnte eine jurassische Serizitisierungsphase ausgemacht werden. Eine erste, karbonische Serizitisierungsphase wird aus den Auswertungen plausibel. Sie ist auch wahrscheinlich, da im selben Zeitraum die den Andesit umgebenden Granitoide intrudierten und so die nötigen Bedingungen für Alterationen vorhanden waren (Fluidfluß, Temperatur etc.). Kontinuierliche Serizitisierung ist hier aus denselben Gründen wie bei den Gabbro-Plagioklasen eher unwahrscheinlich.

Die Altersstellung des Plagioklases konnte nicht genau bestimmt werden. Die Daten weisen möglicherweise auf eine ordovizische Bildung um 450 Ma hin, aber ebenso wahrscheinlich ist, daß die Plagioklase in diesen Proben eventuell Überschuß-Argon tragen, das die Alterswerte verfälscht.

Insgesamt konnten die Methoden, die KIRSCH (1989) zur Ermittlung der Serizitisierungszeitpunkte des Frankenstein-Gabbro und einiger Amphibolite im Schwarzwald aufgestellt hat,

verbessert und für die Bestimmung der Intrusions- bzw. Abkühlalter neue Verfahren entwickelt werden. Letztere führten im Falle einer einepisodischen Serizitisierung zu einer genauen Bestimmung der jeweiligen Zeitpunkte bzw. Zeiträume der Mineralbildung. Beim Vorliegen von mehrfacher Serizitisierung konnten die entwickelten Verfahren soweit angepaßt werden, daß grundsätzliche Aussagen über die Altersstellung der daran beteiligten Minerale möglich sind und unter Zuhilfenahme von geologischen Randparametern und numerischen Simulationen die Plausibilität der Mehrphasigkeit aufgezeigt werden kann.

Die Ergebnisse stimmen mit Modellaltern anderer Autoren überein. Es kann auf überregionale hydrothermale Alterationsprozesse in Mitteleuropa im Mesozoikum (schwerpunktmäßig im Jura) geschlossen werden (vgl. u.a. HALLIDAY & MITCHELL 1986, MERTZ & LIPPOLT 1987, KIRSCH 1989, MERTZ et al. 1991, HAGEDORN 1992, LIPPOLT & KIRSCH 1994a, 1994b, GOLL 1996, CLAUER et al. 1996, SCHNEIDER 2000).

7.3 Ausblick

Um die Beobachtungen an den Zeolithen, Analcimen, Prehniten und Turmalinen zu vertiefen, müßten die Minerale mit ungewöhnlichen Argon-Isotopen auf ihre Aufnahme- und Abgabefähigkeit für unterschiedliche Argon-Isotope näher untersucht werden. Insbesondere die Klärung der Frage der niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse ist zu lösen. Sind diese bei der Bildung der Minerale entstanden oder erst durch nachträglichen Stofftransport im Zuge einer späteren Überprägung der Argon-Isotopen (z.B. durch eine Fluid-Mineral/Gesteins-Wechselwirkung). Zudem müßte die generelle Element-Austauschfähigkeit, insbesondere die des Kaliums, der untersuchten Minerale näher betrachtet werden, vor allem bei denen, die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse aufweisen, die über dem der Atmosphäre liegen. Eine Antwort darauf würde eine genauere Trennung der unterschiedlichen Argon-Arten und eine Identifizierung desjenigen Teils ermöglichen, welches für die Brauchbarkeit des Minerals als Geochronometer verantwortlich ist. Offenbar sind einige Arten von Zeolithen als Tracer für Stofftransportvorgänge geeignet. Was Retentivität, Gitterstabilität etc. anbelangt, sind die diesbezüglichen Eigenschaften der Zeolithe derart unterschiedlich, daß weitergehende Untersuchungen erforderlich sind, um herauszufinden, welcher Zeolith als isotopegeochemischer Tracer und welcher als potentiell brauchbares Chronometer verwendbar ist.

Um weitere Informationen in Bezug auf Plagioklas-Serizit-Mischsysteme mit mehrfachen Alterationen zu erhalten, müßten die bislang analysierten Proben der Bande-Médiande der Vogesen einer ähnlich systematischen Untersuchung unterzogen werden wie die des Frankenstein-Gabbro. Dabei ließen sich die in der Diskussion angedeuteten Verfahren entwickeln und exaktere Randparameter für numerische Berechnungen der untersuchten Argon-Isotopen gewinnen. Um die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu prüfen, wäre es wünschenswert, andere Gebiete mit jeweils verschiedener Entstehungsgeschichte zu untersuchen, um die Häufigkeit von Serizitisierungsprozessen zu bestimmen und festzustellen, welche weiteren Gesteine sich dafür eignen. Für eine genauere Simulation wären zudem zusätzliche, über die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten hinausgehende Erkenntnisse über die Mineralogie und Kristallographie der untersuch-

ten Proben und Präparate notwendig. Solche Daten könnten zu einem umfassenderen Bild der hydrothermalen Alteration der Gesteine in Bezug auf Geochemie und Altersstellung führen. Untersuchungen an anderen chemischen Elementen dieser Gesteine würden weitere Aufschlüsse über die Zeitabläufe und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Fluiden und Gesteinen ermöglichen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Daten der Messungen an den fluidgenerierten Mineralen, insbesondere der Zeolithe zeigen die Wichtigkeit der Argon-Geochemie als Arbeitsmittel der Isotopen-Geologie. Mit den angewendeten Verfahren konnte gezeigt werden, daß die untersuchten Minerale zwar als Geochronometer nicht oder nur bedingt geeignet sind, aber, daß insbesondere die Zeolithe als Tracer für ungewöhnliche Argon-Isotopien von fluiden Phasen verwendet werden können.

Es konnte festgestellt werden, daß nahezu alle untersuchten Proben ungewöhnliche Argon-Isotopien aufwiesen, insbesondere niedrige $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, deren Ursprung in der Entstehung bzw. Veränderung der Minerale unter Beteiligung von fluiden Phasen zu suchen sein muß.

Es konnte eine Argon-Isotopenfraktionierung bei einigen Zeolithen nachgewiesen werden, was zeigt, daß sie geeignet sind solche Prozesse bei der Mineralentstehung und -Veränderung zu untersuchen. Dies hat Relevanz für die gesamte K-Ar-Chronometrie, insbesondere für Minerale mit niedrigem K-Gehalt und geringen Altern, da Fraktionierungseffekte für die Bestimmung von Alterswerten normalerweise ausgeschlossen werden.

Solche ungewöhnlichen Isotopien und Fraktionierungseffekte können bei der hydrothermalen Serizitisierung von Plagioklas ebenfalls eine Rolle spielen. Allerdings ist der mögliche Effekt auf dieses Mischsystem (Bildung eines Minerals mit hohem K-Gehalt und am Ende hohen Alters) so klein, daß er meßtechnisch nicht mehr nachweisbar wäre.

Die Daten der Serizit-Plagioklas-Mischungen zeigen, daß die verwendeten und zum Teil neu entwickelten Verfahren geeignet sind die Prozesse bzw. Auswirkungen eines Serizitisierungsprozesses zu beschreiben und das anhand dieser Daten Aussagen über die Zeitpunkte und Zeiträume der Bildung der beiden an diesem Prozeß beteiligten Minerale und damit von fluidflüssen möglich sind.

Gezeigt wurde dies an Proben des Odenwaldes (Gabbro) und der Vogesen (Andesit). Dabei stellten sich Unterschiede im Bereich der Häufigkeit und der Intensität der Serizitisierungen heraus. Im Falle des Gabbros konnte eine mesozoische Hauptserizitisierungsphase auf einen bestimmten Zeitraum festgelegt werden (130 -150 Ma). Eine synintrusive Serizitisierung ist wahrscheinlich, trägt aber nur einen minimalen Anteil an der Gesamt-Argon-Zusammensetzung bei.

Das Intrusionsalter des Gabbros, bzw. das Abkühlalter des Plagioklases welches von KIRSCH et al. (1988) bestimmt wurde (ca. 360 Ma) konnte bestätigt werden.

Im Falle des Andesits konnten mindestens zwei Serizitisierungsphasen ausgemacht werden, deren Zeitpunkt und Zeitdauer nicht so exakt bestimmt werden konnte, wie bei dem Gabbro. Unter Zuhilfenahme geologischer Tatbestände und vergleichenden Überlegungen (z.B. zeitgleiche mesozoische hydrothermale Alteration in vielen Gegenden Europas) konnten die Serizitisierungsphasen auf eben jene mesozoische Alteration und mindestens eine synintrusive Bildung (der den Andesit umgebenden frühkarbonischen, 330 Ma alten Granitoide) Serizitisierung festgelegt werden. Das Abkühlalter der Plagioklase konnte nicht bestimmt werden, da sie im Verdacht stehen Exzeß-Argon zu tragen, welches den ermittelten Alterswert von ca. 450 Ma erhöht hätte.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß mit den in dieser Arbeit vorgestellten Arbeitsmitteln zur Untersuchung der Argon-Geochemie verschiedener hydrothermal gebildeter und veränderter Minerale, die zeitliche Einordnung sowie die Intensität solcher Prozesse möglich ist.

9 Literaturverzeichnis

- Alexander E.C. Jr., Mickelson G.M., Lanphere M.A. (1978): MMHb-1: A new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standard, U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 78-701, 6-8
- Aliev A.I., Drynkin V.I., Leipunskaya D.I., and Kasatkin V.A. (1969): Handbook of Nuclear Data for Neutron Activation Analysis, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 168 S.
- Allégre C.J., Staudacher T., Sarde P. (1987): Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle, EPSL, 81, pp. 127
- Althaus T., Niedermann S., Erzinger J. (2000): Isotopenfraktionierte atmosphärische Edelgase in Fluidaustritten der Ostkarpaten, Rumänien - Clusius-Trennrohr in der Kruste, Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, Vol. 12, No. 1, p. 3
- Altherr R., Holl A., Hegner E., Langer C., Kreuzer H. (1999): High-potassium, calc-alkaline I-type plutonism in the European Variscides: Northern Vosges (France) and northern Schwarzwald (Germany), Lithos 50, pp. 51-73
- Ames L.L. Jr. (1964a): Some zeolites equilibria with alkali metal cations, Am. Mineral., 49, pp. 127-145
- Ames L.L. Jr. (1964b): Some zeolites equilibria with alkaline earth metal cations, Am. Mineral., 49, pp. 1099-1110
- Ames L.L. Jr. (1965): Self-diffusion of some cations in open zeolites, Am. Mineral., 50, pp. 465-475
- Andretta C. (1954): Über die Verglimmerung der Plagioklase in der tektonischen Metamorphose, Tschermarks Mineralogische und Petrographische Mitt., 4, pp. 350-359
- Andriessen P.A.M., Hebeda E.H., Simon O.J. (1991): Verschure R.H., Tourmaline K-Ar ages compared to other radiometric dating systems in Alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and southern Spain), Cem. Geol. 91, pp. 33-48
- Angel R.J. (1988): High-pressure structure of anorthite, Am. Mineral., 73, pp. 1114-1119
- Armbruster T., Kunz M. (1990): Difference displacement parameters in alkali feldspars: effect of (Si,Al) order-disorder, Am. Mineral., 75, pp. 141-149
- Armbruster T. (1993): Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K, Am. Mineral. 78. pp. 260-264
- Arnaud N.O., Kelley S.P. (1995): Evidence for excess argon during high pressure metamorphism in the Dora Massif (western Alps, Italy), using an ultra-violet laser ablation microprobe ^{39}Ar - ^{40}Ar technique, Contrib. Mineral. Petrol. 121, pp. 1-11
- Arnaud N.O., Kelley S.P. (1997): Argon behavior in gem-quality orthoclase from Madagascar: Experiments and some consequences for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, Geochim. et Cosmochim. Acta 61/15, pp. 3227-3255

- Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E. (1996): Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards, *Chem. Geol.* 129, pp. 307-324
- Bambauer H.U., Corlett M., Eberhard E., Viswanathan K. (1967): Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods, *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, 47, pp. 333-349
- Barrer R.M., Vaughan J.H. (1969): Sorption and diffusion of rare gas in heulandite and stilbite, *Surface Science* 14, pp. 77-92
- Barrer R.M., Davies J.A., Rees L.V.C. (1969b): Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, pp. 219-232
- Barrer R.M. Munday B.M. (1971): Cation exchange reactions of a sedimentary phillipsite, *J. Chem. Soc., London, Sect. A*, pp. 2904-2909
- Barrer R.M. (1978): Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids, in Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.], *Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, pp. 385-395
- Baumann A., Grauert B., Mecklenburg S., Vinx R. (1991): Isotopic age determinations of crystalline rocks of the Upper Harz Mountains, Germany, *Geologische Rundschau*, 80/3, pp. 669-690
- Behr H.-J., Gerler J., Horn E.E., Reutel C., Topp J. (1991): Paläofluide in Mineralen und Gesteinen der KTB-Vorbohrung, In: *Forschungsergebnisse im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "KTB" 1986-1990* (Emmermann R., Lauterjung J.), KTB Report. 91-1, pp. 346-358
- Bergmann L., Schaefer C. (1975): *Mechanik, Akustik, Wärmelehre*, W. de Gruyter-Verlag, 1031 S.
- Berndt M.E.; Seyfried Jr W.E. (1993): Calcium and sodium exchange during hydrothermal alteration of calcic plagioclase at 400°C and 400 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(18), pp. 4445-4451
- Berner R.A. (1981): Kinetics of weathering and diagenesis, *Rev. Mineral.*, 8, pp. 111-134
- Bernat M., Bieri R.H., Koide M., Griffin J.J. and Goldberg E.D. (1970): Uranium, thorium, potassium and argon in marine phillipsites, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 34, pp. 1053-1071
- Bindeman I.N., Bailey J.C. (1999): Trace elements in anorthite megacrysts from the Kurile Island Arc: a window to across-arc geochemical variations in magma compositions, *EPSL*, 169 (3-4), pp. 209-226.
- Black D.C. (1972): On the origins of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites - II. Carbonaceous meteorites, *Geochim. Cosmochim., Acta* 36, pp. 347-375
- Blum A.E. (1994): Feldspars in weathering, in Parsons I. (Edt.): *Feldspars and Their Reactions*, NATO ASI Series C Vol. 421, Kluwer Academic Publishers, 650 S.
- Boutin R., Montigny R., Thuziat R. (1995): Chronologie K-Ar et ^{39}Ar - ^{40}Ar du métamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants, *Géologie de la France*, No. 1, pp. 3-25
- Breck D.W. (1974): *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York
- Brereton N.R. (1970): Corrections for interfering isotopes in the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method, *EPSL*, 8, pp. 427-433
- Brown W.L., Openshaw R.E., McMillan P.F. Henderson C.M.B. (1984): A review of the behavior of alkali feldspars: coupled variations in cell parameters and possible phase transitions, *Am. Mineral.*, 69, pp. 1058-1071

- Brown W.L., Parsons I. (1994): Feldspars in igneous rocks, in Parsons I. (Edt.): Feldspars and Their Reactions, NATO ASI Series C Vol. 421, Kluwer Academic Publishers, 650 S.
- Burnard P., Graham D., Turner G. (1997): Vesicle-Specific Noble Gas Analyses of "Popping Rock": Implications for Primordial Noble Gases in Earth, *Science*, 276, No. 5312, pp. 568-571
- Burnham C.W. (1962): Facies and types of hydrothermal alteration, *Econ. Geol.*, 57, pp. 768-784
- Calligaris M., Nardin G., Randaccio L., Comin Chiaramonti P. (1982): Cation-Site Location in a Natural Chabazite, *Acta Cryst.*, B38, pp. 602-605
- Carlos B., Chipera S.J., Snow M.G. (1995): Multiple episodes of zeolite deposition in fractured silicic tuff, Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-UR-95-871, 5 S.
- Carslaw H.J., Jäger J.C. (1959): Conduction of heat in solids, Oxford University Press, London
- Charbit S., Guillou H., Turpin L. (1998): Cross calibration of K-Ar standard minerals using an unspiked Ar measurement technique, *Chem. Geol.* 150, pp. 147-159
- Chernyshev I.V., Ivanenko V.V., Karpenko M.I. (1996): ^{39}Ar - ^{40}Ar Dating Method: Control of Possible ^{39}Ar Loss due to Neutron Irradiation Sample, *Geochem. Int.*, Vol 34, No. 3, pp. 222-225
- Clauer N. (1982): Strontium isotopes of Tertiary phillipsites from the southern Pacific: Timing of the geochemical evolution, *J. Sed. Petrol.*, Vol. 52, No. 3, pp. 1003-1009
- Clauer N., Zwingmann H., Chaudhuri S. (1996): Isotopic (K-Ar and Oxygen) constraints on the extent and importance of the liassic hydrothermal activity in Western Europe, *Clay Minerals* 31, pp. 301-318
- Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor, D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E., Vezzalini G. (1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *Eur. J. Mineral.* 10, pp. 1037-1081
- Cumbest R.J., Johnson E.L., Onstott T.C. (1994): Argon composition of metamorphic fluids: Implication for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 106, pp. 942-951
- Dallmeyer R.D., Franke W., Wber K. [Eds.] (1995): Pre-Permian Geology of Central and Eastern Europe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 604 S.
- Dalrymple G.B., Lanphere M.A. (1969): Potassium-Argon Dating, Freeman, San Francisco, 258 S.
- Damon P.E., Kulp J.L. (1958): Excess helium and argon in beryl and other minerals, *Am. Mineral.*, 43, pp. 433-459
- Damon P.E., Laughlin A.W., Percious J.K. (1967): Problem of excess argon-40 in volcanic rocks, In: Radioactive dating and methods of low-level counting – IAEA - ICSU symposium, Monaco, Proc., Internat. Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 463-481
- Damon P.E. (1968): Potassium-argon dating of igneous and metamorphic rocks with applications to the Basin ranges of Arizona and Sonora, in Hamilton E.I., Farquhar R.M. [Eds.], Radiometric dating for geologists, pp. 1-71, Interscience, London
- Damon P.E. (1970): A Theory of "real" K-Ar Clocks, In: *Eclog. geol. Helv.*, 63, pp. 69-76

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992²): An introduction to the Rock-Forming Minerals, Longman Scientific & Technical, 696 S.
- Dent, L.S., Smith J.V. (1958): Crystal structure of chabazite, a molecular sieve, *Nature (London)*, 181, pp. 1794-1796
- Dickin A.P. (1995): Radiogenic Isotope Geology, Cambridge University Press, 452 S.
- Dodson M.H. (1973): Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems, *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, pp. 259-274
- Dong H., Hall C.M., Peacor D.R., Halliday A.N., Pevear D.R. (2000): Thermal ⁴⁰Ar/³⁹Ar separation of diagenetic from detrital illitic clays in Gulf Coast shales, *EPSL*, 175, pp. 309-325
- Drescher J., Kirsten T., Schäfer K. (1998): The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project, *EPSL*, 154, pp. 247-263
- Duffy S.C., Rees L.V.C. (1974): Ion exchange in chabazite. Part I. Sodium and potassium tracer diffusion studies in pure and mixed ionic forms of chabazite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 70, pp. 777-786
- Duffy S.C., Rees L.V.C. (1975): Ion exchange in chabazite. Part II. Comparison of experimental and theoretical rates of Na⁺/K⁺ exchange, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71, pp. 602-609
- Edel J.B., Montigny R., Royer J.Y., Thuziat R., Trolard F. (1986): Paleomagnetic investigations and K-Ar dating on the Variscan plutonic massif of the Champ du Feu and its volcanic-sedimentary environment, northern Vosges, France, *Tectonophysics*, 112, pp. 165-185
- v. Eller J.-P. (1970): Carte géologique du socle vosgien, partie septentrionale, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23 (1), pp. 5-28
- Ernst W.G. (1963): Program 1963 Ann. Meetings Geol. Soc. Amer., p. 55A
- Evernden J.F., Curtis G.H., Obradovich J., Kistler R. (1961): On the evaluation of glauconite and illite for dating sedimentary rocks by the potassium-argon method, *Geochim. Cosmochim.*, 23, pp. 78-99
- Evernden J.F., James G.T. (1964): Potassium-argon dates and the Tertiary flores of North America, *Amer. J. Sci.*, 262, pp. 945-947
- Faiia A.M., Feng X. (2000): Kinetics and mechanism of oxygen isotope exchange between analcime and water vapor and assessment of isotopic preservation of analcime in geological formation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, No. 18, pp. 3181-3188
- Faure G. (1986²): Principles of Isotope Geology, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 589 S.
- Fechtig H., Kalbitzer S. (1966): The diffusion of argon in potassium bearing solids, in Schaeffer O.A., Zähringer J. (Eds.), *Potassium argon dating*, Springer Verlag, pp. 68-107
- Ferguson R.B., Traill R.J., Taylor W.H. (1958): The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites, *Acta Cryst.*, 11, pp. 331-348
- Ferrais G., Jones D.W., Yerkess J. (1972): A neutron diffraction study of the crystal structure of analcime, *Zeitschr. Kristallogr.*, 135, pp. 240-252
- Foland K.A. (1974): ⁴⁰Ar diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, pp. 151-166

- Foland K.A., Linder J.S., Laskowski T.E., Grant N.K. (1984): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Glauconites: measured ^{39}Ar recoil loss from well-crystallized specimens, *Isotope Geoscience*, 2, pp. 241-264
- Foland K.A., Xu Y. (1990): Diffusion of ^{40}Ar and ^{39}Ar in irradiated orthoclase, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, pp. 3147-3158
- Foland K.A., Hubacher F.A., Arehart G.B. (1992): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of very fine-grained samples: An encapsulated-vial procedure to overcome the problem of ^{39}Ar recoil loss, *Chem. Geol. (Isotopic Geoscience Section)* 102, pp. 269-276
- Foland K.A. (1994): Argon diffusion in feldspars, in Parsons I. (Edt.): *Feldspars and Their Reactions*, NATO ASI Series C Vol. 421, Kluwer Academic Publishers, 650 S.
- Fourughi F., Rossel J. (1972): Etude des sections efficaces différentielles des réactions (n,p) et (n, α) sur ^{19}F , ^{29}Si , ^{32}S et ^{40}Ca à 5.85 MeV, *Helvetica Phys., Acta* 45, pp. 439-449
- Friedlander G., Kennedy J.W. (1962): *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, London, 468 S.
- Friedrichs R. (1992): Ar-Diffusion in einem natürlich gebildeten Festkörper nach unterschiedlicher Temperatur – massenspektrometrische ^{39}Ar -Experimente, Dipl.-Arbeit, Laboratorium für Geochronologie, Universität Heidelberg, 133 S.
- Fritz P., Lodemann M. (1990): Die salinaren Tiefenwässer der KTB-Vorbohrung, *Geowiss.*, 9, pp. 273-278
- Fritz P., Lodemann M., Weise S., Wolf M., Behr H.J., Hansen B.T., Horn E.E., Reutel C., Topp J., Pekdeger A., Sommer von Jermerstedt C., Nolte E., Korschinek G., Ruehm W. (1991): Saline fluids in the KTB pilot borehole, *Scientific Drilling*, 2, 5, pp. 231-243
- Galli E. & Loschi Ghittoni A.G. (1972): The crystal chemistry of phillipsite, *Am. Mineral.* 57, pp. 1125-1145
- Garner E.L., Murphy T.J., Gramlich J.W., Paulsen P.J., Barnes I.L. (1975): Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of potassium, *J. Res. Natl. Bureau Stand.*, 79A, pp. 713-725
- Gentner W., Zähringer J. (1955): Argon- und Heliumbestimmungen in Eisenmeteoriten, *Z. Naturforsch.*, 10a, pp. 498ff.
- Gentner W., Zähringer J. (1957): Argon und Helium als Kernreaktionsprodukte in Meteoriten, *Geochim. Cosmochim., Acta* 11, pp. 60-71
- Geyh M.A., Schleicher H. (1990): *Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 503 S.
- Goldsmith V.M. (1958): *Geochemistry*, Oxford University Press, London, 730 S.
- Goll M. (1996): *Geochronometrie im Thüringer Wald - Quantifizierung der Entwicklung spätvariscischer Magmatite*, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 172 S.
- Gottardi G., Galli E. (1985): *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 409 S.

- Gottardi G. (1978): Mineralogy and crystal chemistry of zeolites, in Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.], Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, pp. 31-44
- Gottardi G. (1989): The genesis of zeolites, *Eur. J. Mineral.*, 1, pp. 479-487
- Gundogdu M.N., Bonnot-Courtois C., Clauer N. (1989): Isotopic and chemical signatures of sedimentary smectite and diagenetic clinoptilolite of a lacustrine Neogene basin near Bigadice, western Turkey, *Appl. Geochem.*, Vol. 4, pp. 635-644
- Hagedorn B. (1992): (U+Th)/He-, K/Ar- und Rb/Sr-Chronologie von Hämatit und Adular hydrothermal-maler Lagerstätten des Harzes, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 237 S.
- Halliday A.N., Mitchell J.G. (1984): K-Ar ages of clay-size concentrates from the mineralisation of the Pedroches Batholite, Spain, and evidence for Mesozoic hydrothermal activity associated with the break up of Pangaea, *EPSL*, 68, pp. 229-239
- Harland W.B., Armstrong R.L., Cox A., Craig L.E., Smith A.G., Smith D.G. (1989): A geological time scale, Cambridge University Press, 263 S.
- Harrison T.M. (1987): Some observations on the interpretation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra, *Isot. Geosci.*, 1, pp. 319-338
- Harrison T.M., McDougall I. (1981): Excess ^{40}Ar in metamorphic rocks from Broken Hill, New South Wales: Implication for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra and the thermal history of the region, *Earth Planet. Sci. Lett.* 55, pp. 123-149
- Harrison T.M., McDougall I. (1982): The thermal significance of potassium feldspar K-Ar ages inferred from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum results, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, pp. 1811-1820
- Harrison T.M., Lovera O.M., Heizler M.T. (1991): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results for alkali feldspars containing diffusion domains with differing activation energy, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 55, pp. 1435-1448
- Harrison T.M., Heizler M.T., Lovera O.M., Chen Wenji, Grove M. (1994): A chlorine disinfectant for excess argon released from K-feldspars during step-heating, *EPSL*, 123, pp. 95-104
- Harrison T.M., Grove M., Lovera O.M. (1998): Comment on Direct determination of ^{39}Ar recoil distance by I.M. Villa, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 62/2, pp.347
- Hauffe K. (1966): Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Hearn P.P., Gandy J.D., Aleinkoff J.N., Werre R.W. (1989): Quantitative Separation of Authigenic Overgrowths from Mineral Grains by Air-Abrasion and Gravity Settling Techniques, in U.S. Geological Survey Bulletin 1989, pp. 111-115
- Heimann A., Fleming T.H., Elliot D.H., Foland K.A. (1994): A short interval of Jurassic continental flood basalt volcanism in Antarctica as demonstrated by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, *EPSL*, 121, pp. 19-41
- Hellmann K.N., Lippolt H.J., Todt W. (1982): Interpretation der Kalium-Argon-Alter eines Odenwälder Granodioritporphyritganges und seiner Nebengesteine, *Aufschluss* 33, pp. 155-164

- Henk A. (1995): Late Variscan exhumation histories of the southern Rhenohercynian Zone and western Mid-German Crystalline Rise: results from thermal modeling, *Geol. Rundsch.* 84, pp. 578-590
- Hess E. (1988): Ein rechnergesteuertes Massenspektrometer zur automatischen Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung von Argon, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 236 S.
- Hess J.C. (1985): Petrogenese und tektonische Stellung jungphanerozoischer Magmatite des großen Kaukasus, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 176 S.
- Hess J.C., Lippolt H.J. (1985): Kinetik der Ar-Isotope während der Neutronenbestrahlung – Fehlerquellen bei der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Altersbestimmung durch ^{39}Ar -Verlust und-Umverteilung, *Fortschritte der Mineralogie*, 63, pp. 97
- Hess J.C., Lippolt H.J. (1986): Kinetics of Isotopes during neutron irradiation: ^{39}Ar loss from minerals as a source of error in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)* 59, pp. 223-236
- Hess J.C., Lippolt H.J. (1986a): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of Tonstein and Tuff sanidines: new calibration points for the improvement of the Upper Carboniferous time scale, *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)* 59, pp. 143-154
- Hess J.C., Lippolt H.J., Borsuk A.M. (1987): Constraints on the jurassic time-scale by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of north caucasian volcanic rocks, *J. of Geology, Geological Notes*, Vol. 95, pp. 563-571
- Hess J.C., Lippolt H.J., Wirth R. (1987b): Interpretation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra of biotites: Evidence from hydrothermal degassing experiments and TEM studies, *Chem. Geol. (Isotop. Geosci. Sect.)*, 66, pp. 137-149
- Hess J.C., Lippolt H.J. (1994): Compilation of K-Ar measurements on HD-B1 standard biotite - 1994 status report, In: Odin G.S. [Edt.], *Phanerozoic Time Scale*, Bull. Liais. Inform. IUGS Subcomm. Geochronol., 12, offset, Paris, pp. 19-23
- Hess J.C., Lippolt H.J., (1995): The age of the Kagenfels granite (northern Vosges) and its bearing on the intrusion scheme of late Variscan granitoids, *Geol. Rundsch.* 84, pp. 568-577
- Hess J.C., Lippolt H.J., (1996): Numerische Strtigraphie permokarbonischer Vulkanite Zentraleuropas, Teil III, Odenwald, *Geol. Jb. Hessen*, 124, pp. 39-46
- Hess J.C., Lippolt H.J., Burger K. (1999): High precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectrum dating on sanidine from the Donets Basin, Ukraine: evidence for correlation problems in the Upper Carboniferous, *J. Geol. Soc. London*, 156, pp. 527-533
- Huneke J.C., Smith S.P. (1976): The realities of recoil: ^{39}Ar out of small grains and anomalous patterns in ^{40}Ar - ^{39}Ar dating, *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, pp. 1987-2008
- Illies H. (1962): Prinzipien der Entwicklung des Rheingrabens, dargestellt am Grabenschnitt von Karlsruhe, *Mitt. Ing. Geol. Staatsinst. Hamburg*, 31, pp. 58-121
- Illies H. (1965): Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens; Beitrag zum Upper Mantle Project", *Oberrh. Geol. Abh.*, 14, pp. 1-54
- Jamtveit B., Yardley B.W.D. (1997): *Fluid Flow and Transport in Rocks*, Chapman & Hall, London, 319 S.

- Jessberger E.K., Huneke J.C., Podosek F.A., Wasserburg G.J. (1974a): High resolution argon analysis of neutron-irradiated Apollo 16 rocks and separated minerals, *Geochim. et Cosmochim. Acta Suppl.* 5 (Proceedings of the Fifth Lunar Conference), pp. 1419-1449
- Jessberger E.K., Huneke J.C., Wasserburg G.J. (1974b): Evidence for a ~ 4.5 aeon age of plagioclase clasts in a lunar highland breccia, *Nature*, Vol. 248, No. 5445
- Jung D. (1991): Die Grenzlagergruppe, in *Sammlung Geologischer Führer 87: Saarland*, [Hrsg.: H. Schneider], Bornträger, Berlin
- Kämpf H. (1997): *Fluide im Kristallin: Lehren aus KTB- und Umfelduntersuchungen*, Exkurs f. u. Veröfftl. GGW, 200, pp. 33-35, Berlin
- Kaneoka I. (1980): Rare gas isotopes and mass fractionation: An indicator of gas transport into or from a magma, *EPSL*, 48, pp. 284-292
- Kellas A. (1895): On the percentage of argon in atmospheric and in respired air, *R. Soc. London Proc.*, 59, pp. 66-68
- Kelley S., Turner G., Butterfield A.W., Shepherd T.J. (1986): The source and significance of argon isotopes in fluid inclusions from areas of mineralization, *EPSL*, 79, pp. 303-318
- Kirsch H. (1984): Die Alter einiger variscischer Plutonite und Vulkanite des Odenwaldes und des nördlichen Oberrheingrabens ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Untersuchungen), Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 122 S.
- Kirsch H., Kober B. & Lippolt H.J. (1988): Age of intrusion and rapid cooling of the Frankenstein gabbro (Odenwald, SW-Germany) evidenced by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and single-zircon $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ measurements, *Geologische Rundschau* 77/3, pp. 693-711
- Kirsch H. (1989): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -chronologische und mineralogische Untersuchungen zur Sericitisierung von Plagioklasen, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 232 S.
- Kirsch H., Lippolt H.J. (1989): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -chronologische Untersuchungen zur Sericitisierung von Plagioklasen am Beispiel des Frankenstein-Gabbros/Odenwald, *Eur. J. Min.*, Vol. 1, Beih. 1, p. 94
- Kirsten T., Krankowsky D., Zähringer J. (1963) Edelgas- und Kaliumbestimmungen an einer größeren Zahl von Steinmeteoriten, *Geochim. Cosmochim., Acta* 27/1, pp. 13ff.
- Knellwolf T., Rossel J. (1966): Etude des réactions $^{40}\text{Ca}(n,\alpha)^{37}\text{Ar}$ et $^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$ avec des neutrons de 6 MeV, *Helvetica Phys., Acta* 39, pp. 376-396
- Kohlmann A. (1996): Erprobung und Verbesserung eines Argon-Isotopenmeßgerätes bei der Altersbestimmung von Magmatiten, Dipl.-Arbeit, Laboratorium für Geochronologie, Universität Heidelberg, 103 S.
- König H. (1963): Über die Löslichkeit der Edelgase in Meerwasser, *Zeitschrift für Naturforschung*, 18, pp. 363-367
- Kreher B. (1994): Petrologie und Geochemie der Gabbrointrusion des Frankensteins (Odenwald), *Geol. Jb. Hessen*, 122, pp. 81-122
- Krummenacher D. (1970): Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks, *EPSL*, 8, pp. 109-117
- Kunz J. (1999): Is there solar argon in Earth's mantle?, *Nature*, Vol. 399, pp. 649-650

- Lanphere M.A., Dalrymple G.B. (1976): Identification of excess ^{40}Ar by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectrum technique, *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, pp. 141-148
- Lanphere M.A., Dalrymple G.B. (1976a): Final compilation of K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the USGS interlaboratory standard muscovite, U.S. Geological Survey Professional Paper, 840, pp. 127-130
- Lanphere M.A., Dalrymple G.B. (2000): First-Principle Calibration of ^{38}Ar Tracers: Implications for the Ages of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Fluence Monitors, U.S. Geological Survey (USGS) Professional Paper, 1621, 10 S.
- Lee J.K.W., Aldama A.A. (1992): Multipath diffusion: a general numerical model, *Comp. Geosci.* 18, pp. 531-555
- Lee J.K.W. (1995): Multipath diffusion in geochronology, *Contrib Mineral Petrol*, 120, pp. 60-82
- Leyk H.-J. (1990): Petrographie, Tektonik und Mineralisation im Bereich des Gabbro-Steinbruchs Nieder-Beerbach/NW-Odenwald, Diplomkartierung, Laboratorium für Geochronologie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 73 S.
- Leyk H.-J., Goll M., Lippolt H.J. (2001): A muscovite age of contact metamorphic gneiss from the SW Bergsträsser Odenwald/Germany, *Mineralogy and Petrology* (in press)
- Li S., Wang S., Chen Y., Liu D., Qiu J., Zhou H., Zhang Z. (1994): Excess argon in phengite from eclogite: Evidence from dating of eclogite minerals by Sm-Nd, Rb-Sr and $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ methods, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 112, pp. 343-350
- Lin L.-H., Onstott T.C., Dong H. (2000): Backscattered ^{39}Ar loss in fine-grained minerals: Implications for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of clay, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, No. 23, pp. 3965-3974
- Lippolt H.J., Hess J.C., Happel J. (1987): Hydrothermal diffusion of argon in micas, *Terra cognita*, 7, pp. 257
- Lippolt H.J., Troesch M., Hess J.C. (1990): Excess argon and dating of Quaternary Eifel volcanism, IV. Common argon with high and lower-than-atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios in phonolitic rocks, East Eifel, F.R.G., *Earth Planet. Sci. Lett.* 101, pp. 19-33
- Lippolt H.J. (1991): Plagioklas-Serizitisierung und Plagioklas sowie Serizit-Retentivität für Argon, in F. Seifert [Hrsg.]: *Kinetik gesteins- und mineralbildender Prozesse*, S. 60, VCH-Verlag, Weinheim
- Lippolt H.J., Siebel W. (1991): Evidence for multi-stage alteration of Schwarzwald lamprophyres, *Eur. J. Mineral.* 3, pp. 587-601
- Lippolt H.J., Vogel H., Hess J.C. & Metz P. (1991): Ar diffusion in micas under experimental hydrothermal conditions, *Terra abstracts*, 3, p. 13
- Lippolt H.J., Hradetzky H., Hautmann S. (1994): K-Ar dating of amphibole-bearing rocks of the Schwarzwald, SW Germany: I. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints to Hercynian HT metamorphism, *N. Jb. Miner., Mh. H.* 10, pp. 433-448
- Lippolt H.J., Kirsch, H. (1994a): $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{39}$ -Untersuchungen an serizitisierten Plagioklasen des Frankenstein-Gabbros (NW-Odenwald) in Hinblick auf ihren Alterations-Zeitpunkt, *Geol. Jb. Hessen* 122, pp. 123-142

- Lippolt H.J., Kirsch H. (1994b): Isotopic Investigation of Post-Variscan Plagioclase Sericitization in the Schwarzwald Gneiss-Massivs, *Chem. Erde* 54, pp. 179-198
- Lovera O.M., Richter F.M., Harrison T.M. (1989): The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronometry for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes, *J. Geophys. Res.* 94, pp. 17917-17935
- Lovera O.M., Richter F.M., Harrison T.M. (1991): Diffusion domains determined by ^{39}Ar released during step heating, *J. Geophys. Res.* 96, pp. 2057-2069
- Lovera O.M., Harrison T.M., Grove M. (1996): Comment on "Multipath Ar transport in K-feldspar deduced from isothermal heating experiments" by Igor Villa, *Earth Planet. Sci. Lett.* 140, pp. 281-283
- Lovera O.M., Grove M., Harrison T.M., Mahon K.I. (1997): Systematic analysis of K-feldspar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating results: I. Significance of activation energy determinations, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 61/15, pp. 3171-3192
- Ma Y.H., Lee T.Y. (1978): Sorption and diffusion Properties of natural zeolites, in Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.], *Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 373-383
- Maggetti M. (1975): Die Tiefengesteine des Bergsträsser Odenwaldes, *Aufschluß, Sonderband 27 (Odenwald)*, pp. 87-105
- Manning J.R. (1968): *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*; Princeton, N.J., D. Van Nostrand Company, Inc, 257 S., pp. 1-35
- Manning J.R. (1974): *Diffusion Kinetics and Mechanism in Simple Crystals*; in *Geochemical Transport and Kinetics*, Carnegie Institution of Washington, Publication 634, pp. 3-13
- Matsuda J. [Ed.] (1994): *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 386 S.
- Mayer K. (1977): Entstehung, Eigenschaften und Verteilung der Edelgase und ihrer Isotope, *Schriftenr. geol. Wiss. (Beiträge zur Geochemie)*, Berlin, 8, pp. 5-78
- Mazzi F. & Galli E. (1978): Is each analcime different?, *Am. Mineral.* 63, pp. 448-460
- Mazzi F. & Galli E. (1983): The tetrahedral framework of chabazite, *N. Jb. Mineral Mh.* 1983, pp. 461-480
- McDougall I., Harrison T.M. (1988): *Geochronology and Thermochronologie by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*, Oxford University Press New York, Clarendon Press Oxford, 212 S.
- McDougall I., Harrison T.M. (1999²): *Geochronology and Thermochronologie by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*, Oxford University Press New York, Clarendon Press Oxford, 269 S.
- Merrihue C., Turner G. (1966): Potassium-Argon dating by activation with fast neutrons, *J. Geophys. Res.*, 71, pp. 2852-2857
- Mertz D.F. (1987): *Isotopengeochemische und mineralogische Untersuchungen an postvariscischen hydrothermalen Silikaten*, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 207 S.
- Mertz D.F., Lippolt H.J. (1987): Nachweis mittel- bis spätjurassischer hydrothermalen Aktivität im Odenwald-Kristallin durch $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - und Rb/Sr-Messungen, *47. Tag. dt. Geophys. Ges.*, 58, Clausthal-Zellerfeld

- Mertz D.F., Lippolt H.J., Eberhard E. (1989): ^{39}Ar -Diffusion and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of adularia, Terra, Abstr. 1, p. 353
- Mertz D.F., Karpenko M.I., Ivanenko V.V. Lippolt H.J. (1991): Evidence for Jurassic Tectonism in the Schwyzwald Basement (SW Germany) by Laser Probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Authigenic K-Feldspar, Naturwissenschaften 78, pp. 411-413
- Min K., Mundil R., Renne P.R., Ludwig K.R. (2000): A test for systematic errors in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology through comparison with U/Pb analysis of a 1.1-Ga rhyolite, Geochim. Cosmochim., Acta 64, pp. 73-98
- Minoru O., Podosek F.A. (1983): Noble Gas Geochemistry, Cambridge University Press, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 367 S.
- Mohr K. (1993): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 496 S.
- Möller P. (1986): Anorganische Geochemie - Eine Einführung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 326 S.
- Möller P., Weise S., Althaus E., Bach W., Behr H.-J., Borchhardt R., Bräuer K., Drescher J., Erzinger J., Faber E., Hansen B.T., Horn E.E., Huenges E., Kämpf H., Kessels W., Kirsten T., Landwehr D., Lodemann M., Machon L., Pekdeger A., Pielow H.-U., Reutler C., Simon K., Walther J., Weinlich F.H., Zimmer M. (1997) Paleo- and Recent Fluids in the Upper Continental Crust – Results from the German Continental Deep Drilling Project (KTB), J. Geophys. Res., B, Solid Earth and Planets, 102, 8, pp. 18,233-18,254
- Montigny R., Schneider C., Royer J.Y., Thuziat R. (1983): K-Ar dating of some plutonic rocks of the Vosges, France, 2nd Meet. E.U.G.S., Terra Cognita, 3, 2-3, pp. 201
- Moore D.M., Reynolds R.C. Jr. (1989, 1997²): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, Oxford, New York, 332 S., 378 S.
- Moreira M., Kunz J., Allégre C. (1998): Rare Gas systematics in Popping Rock: Isotopic and Elemental Compositions in the Upper Mantle, Science, Vol. 279, pp. 1178-1181
- Morrison T.J., Johnstone N.B. (1954): Solubilities of inert gases in water, J. Chem. Soc., 3, pp. 3441-3446
- Müller G., Strauss K.W. (1985): Beitrag zur Regionalmetamorphose des Harzes, Geologische Rundschau, 74/1, pp. 87-94
- Müller G. (1988): Gedanken zu den Mineralisationen im Saarland und in seiner Umgebung, Der Aufschluß, 39, pp. 257-268
- Müller G. (1990): Mineralisationen vom Karrenberg bei Reichweiler (Kreis Kusel), Der Aufschluß, 41, pp. 299-311
- Murer C.A., Baur H., Signer P., Wieler R. (1997): Helium, neon, and argon abundances in the solar wind: In vacuo etching of meteoritic iron-nickel, Geochim. Cosmochim., Acta 61, pp. 1303-1314
- Musset A.E. (1969): Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating, Geophys. J. R. Astr. Soc. 18, pp. 257-303
- Nagao K., Takaoka N., Matsubayashi O. (1979): Isotopic anomalies of rare gases in the Nigorikawa geothermal area, Hokkaido, Japan, EPSL, 44, pp. 82-90

- Nier A.O. (1950): A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium, *Phys. Rev.*, Vol. 77/No. 6, pp. 789-793
- Odin G.S. (1995): Phanerozoic Time Scale, *Liais. Inform. IUGS Subcom. Geochronol.* 13, Offset Paris
- Onstott T.C., Miller M.L., Ewing R.C., Arnold G.W., Walsh D.S. (1995): Recoil refinements: Implications for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59/9, pp 1821-1834
- Onstott T.C., Mueller C., Vorlijk P.J., Pevear D.R. (1997): Laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ microprobe analyses of fine-grained illite, *Geochim. Cosmochim.*, 61, pp. 3852-3861
- Ozima M., Podosek F.A. (1983): Noble gas geochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 367 S.
- Parsons I., Rex D.C., Guise P., Halliday N. (1988): Argon-loss by alkali feldspars, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 52, pp 1097-1112
- Parsons I. (Edt.) (1994): Feldspars and Their Reactions, NATO ASI Series C Vol. 421, Kluwer Academic Publishers, 650 S.
- Passaglia E. (1970): The crystal chemistry of chabazites, *Am. Mineral.* 55, pp. 1278-1301
- Passaglia E., Pongiluppi D., Vezzalini G. (1978): The crystal chemistry of gmelinites, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, pp. 310-324
- Passaglia E. (1978b): Lattice-constant variations in cation-exchanged chabazites, in Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.], *Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, pp. 45-52
- Passaglia E., Vezzalini G., Carnevali R. (1990): Diagenetic chabazites and phillipsites in Italy: crystal chemistry and genesis, *Eur. J. Mineral.* 2, pp. 827-839
- Pepin R.O. (1998): Isotopic evidence for a solar argon component in the Earths mantle, *Nature*, Vol. 394, pp. 664-667
- Pfreppe G., Görner W., Niese S. (1981): Spurenelementbestimmung durch Neutronenaktivierung, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 260S.
- Pichler H., Schmitt-Riegraf C. (1987): *Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 230 S.
- Prasolov E.M., Tolstikhin I.N. (1969): Isotopic composition of helium and argon in the fluid inclusions in rischorrite, *Geokhimiya* No. 2, p. 231
- Prewitt C.T., Sueno S., Papike J.J. (1976): The crystal structure of high albite and monoalbite at high temperatures, *Am. Mineral.*, 61, pp. 1213-1225
- Rabinowitsch E., Wood W.C. (1933): Ion exchange and sorption of gases by chabazite, *Nature*, London, 132, pp. 540
- Ramsdell L.S. (1947): Studies on silicon carbide, *Am. Mineral.*, 32, pp. 64-82
- Rankama K., Sahama Th. (1950): *Geochemistry*, The University of Chicago Press, Chicago, 912 S.
- Rankama K. (1954): *Isotope Geology*, Pergamon Press, London, 535 S.
- Rankama K. (1963): *Progress in Isotope Geology*, John Wiley & Sons, New York, London, 705 S.

- Renne P.R., Swisher C.C., Deino A.L., Karner D.B., Owens T.L., DePaolo D.J. (1998): Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, *Cem. Geol.* 145, pp. 117-152
- Renne P.R., Swisher C.C., Deino A.L., Karner D.B., Owens T.L., DePaolo D.J. (1998): Corrigendum to "Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating" [*Chemical Geology* 145 (1998) 117-152], *Cem. Geol.* 149, pp. 259
- Reynolds R.C. Jr. (1963): Potassium-rubidium ratios and polymorphism in illites and microclines from the clay size fractions of proterozoic carbonate rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, pp. 1097-1112
- Rinaldi R, Pluth J.J., Smith J.V. (1974): Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome, *Acta Cryst.* B30, pp. 2426-2433
- Rittmann K.L. (1984): Argon in Hornblende, Biotit und Muskovit bei der geologischen Abkühlung – $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - Untersuchungen, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 278 S.
- Robbins G.A. (1972): The relation between frequency factor and activation energy (compensation law), *Z. physik. Chem., N.F.*, 14, pp. 227-291
- Roddick J.C. (1983): High precision intercalibration of ^{40}Ar - ^{39}Ar standards, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, pp. 887-898
- Romer R.L., Rocholl A. (2000): Old minerals with young ages: Th-U disequilibrium through young fluid-flow along old fractures, *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral.*, Vol. 12, No. 1
- Rösler H.J. (1981): *Lehrbuch der Mineralogie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 833 S.
- Roux J., Hamilton D.L. (1976): Primary igneous analcite – an experimental study, *J. Petrol.*, 17, pp. 244-257
- Rügner O. (2000): Tonmineral-Neubildung und Paläosalinität im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens, Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 189 S.
- Schneider J. (2000): Indirekte Rb-Sr-Chronometrie postorogener Hydrothermalsysteme und assoziierter Gangmineralisationen im Rhenohercynikum, Inaugural-Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 321 S.
- Schubert W., Lippolt H.J., Schwarz W. (2000): Early- to Middle-Carboniferous hornblende $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of Bergsträsser Odenwald amphibolites and gabbros, *Mineralogy and Petrology* (in press)
- Sadanga R., Marumo F., Takéuchi Y. (1961): The crystal structure of harmotome, *Acta Cryst.*, 4, pp. 1153-1163
- Sakoma E.M., Martin R.F., Williams-Jones A.E. (2000): The late stages of evolution of the Kwandonkaya A-type granite complex, Nigeria, as deduced from mafic minerals, *Journal of African Earth Sciences*, 30(2), pp. 329-350
- Samson S.D., and Alexander E.C. Jr. (1987): Calibration of the interlaboratory ^{40}Ar - ^{39}Ar dating standard, *MMhb-1, Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)* 66, pp. 27-34
- Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.] (1978): *Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 546 S.

- Schaeffer O.A., Zähringer J. [Eds.] (1966): Potassium argon dating, Springer Verlag, 234 S.
- Schäfer K. (1993): Edelgasisotopenhäufigkeiten in Gesteinen zweier Ultratiefbohrungen in der kontinentalen Kruste sowie deren Interpretation, Jahresbericht MPI-H-V13-93, 142 S.
- Scheinpflug R. (1991): Natürliche Zeolithe, Publikationen der Mineralogisch-Paläontologischen Privatsammlung Scheinpflug, Lohr am Main, 102 S.
- Scheinpflug R. (1993): Nachtrag natürliche Zeolithe, Publikationen der Mineralogisch-Paläontologischen Privatsammlung Scheinpflug, Lohr am Main, 56 S.
- Schmitz W., Doering Th., Hübler H.-J., Klöß G. (1997): Charakterisierung von Chabasiten des Böhmisches Mittelgebirges, DMG, Vol 9/1, p. 316
- Schröcke H., Weiner K.L. (1981): Mineralogie, W. de Gruyter Verlag, Berlin New York, 952 S.
- Schubert W., Lippolt H.J., Schwarz W. (2001): Early- to Middle Carboniferous hornblende $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of Bergsträsser Odenwald amphibolites and gabbros, Mineralogy and Petrology (in press)
- Schwarz W.H. (1995): Einrichtung eines PC-gestützten Massenspektrometer-Nachweissystems und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Untersuchungen an miozänen Impaktgläsern, Dipl.-Arbeit, Laboratorium für Geochronologie, Universität Heidelberg, 126 S.
- Seelmann-Eggebert W., Pfennig G., Münzel H., Klewe-Nebenius H. (1981): Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Gersbach u. Sohn Verlag, 32 S., 1 Karte
- Seim R., Tischendorf G. (Hrsg.) (1988): Grundlagen der Geochemie, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 632 S.
- Shapiro A.S., Huenges E., Borm G. (1997): Estimating the crust permeability from fluid-injection-induced seismic emission at the KTB site, Geophys J. Int., 131, pp. F15-F18
- Shibue Y. (1981): Cation-exchange reaction of siliceous and aluminous phillipsites, Clays Clay Minerals, 2, pp. 397-402
- Smith J.V. (1962): Crystal Structures with a Chabazite Framework. I. Dehydrated Ca-Chabazite, Acta Cryst., 15, pp. 835-845
- Smith J.V., Rinaldi F., Dent Glasser L.S. (1963): Crystal structures with a chabazite framework. II. Hydrated Ca-chabazite at room temperature, Acta Cryst., 16, pp. 45-53
- Smith J.V., Knowles C.R., Rinaldi F. (1964): Crystal structures with a chabazite framework. III. Hydrated Ca-chabazite at +20 and -150°C, Acta Cryst., 17, pp. 374-384
- Smith J.V., Artioli G., Kvik A. (1986): Low albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: neutron diffraction study of crystal structure at 13K, Am. Mineral., 71, pp. 727-733
- Smyth J.R., Caporusco F.A. (1981): Review of the Thermal Stability and Cation Exchange Properties of the Zeolite Minerals Clinoptilolite, Mordenite, and Analcime: Application to Radioactive Waste Isolation in Silic Tuff, Los Alamos Scientific Lab., Rep. LA-8841-MS, 30 S.
- Steiger R.H., Jäger E. (1977): Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology, EPSL, 36, pp. 359-362
- Steinfink H. (1962): The Crystal Structure of the Zeolite Phillipsite, Acta Cryst., 15, pp. 644-651

- Stettler A., Eberhard P., Geiss J., Grögler N., Maurer P. (1974): On the duration of lava flow activity in Mare Tranquillitatis, *Geochim. Cosmochim., Acta Suppl.* 5 (Proc. of the 5th Lunar Sci. Conf.), pp. 1557-1570
- Strunz H. (1956): Die Zeolite Gmelinit, Chabasit, Levyn (Phakolith, Herschelit, Seebachit, Offretit), *N. Jb. Mineral. Mh.* 1956, pp. 250-259
- Stuckenschmidt E., Fuess H., Kvik Å. (1990): Investigation of the structure of harmotome by X-ray (293K, 100K) and neutron diffraction (15K), *Eur. J. Mineral.* 2, pp. 861-874
- Taylor W.H. (1930): The structure of analcite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), *Zeitschr. Kristallogr.*, 74, pp. 1-19
- Teertstra D.K., Sherriff B.L., Xu Z., Cerný P. (1994): MAS and DOR NMR study of Al-Si order in the analcime-pollucite series, *Can. Mineral* 32, pp.69-80
- Todt W.A., Altenberger U., von Raumer J.F. (1995): U-Pb data on zircons for the thermal peak of metamorphism in the Variscan Odenwald, Germany, *Geol. Rundsch.* 84, pp. 466-472
- Trieloff M., Kunz J., Clague D.A., Harrison D., Allègre C.J. (2000): The Nature of Pristine Noble Gases in Mantle Plumes, *Science*, Vol. 288, No. 5468, pp. 1036-1038
- Tröger W.E. (1979²): *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale – Teil 2 Textband*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 822 S.
- Turner G. (1970): Argon-40/Argon-39 dating of lunar rock samples, *Geochim. et Cosmochim., Acta, Suppl.* 1 (Proc. of the Apollo 11 Lunar Sci. Conf.), pp. 1665-1684
- Turner G., Huneke J.C., Podosek F.A., Wasserburg G.J. (1972): Ar^{40} - Ar^{39} systematics in rocks and separated minerals from Apollo 14, *Proc. Third Lunar Sci. Conf.*, 2, pp. 1589-1612
- Turner G., Cadogan P.H. (1974): Possible effects of ^{39}Ar recoil in ^{40}Ar - ^{39}Ar dating, *Geochim. et Cosmochim. Acta Suppl.* 5 (Proceedings of the Fifth Lunar Conference), pp. 1601-1615
- Turner G. (1988): Hydrothermal fluids and argon isotopes in quartz veins and cherts, *Geochim. Cosmochim., Acta* 52, pp. 1443-1448
- Turner G., Bannon M.P. (1992): Argon isotope geochemistry of inclusion fluids from granite-associated mineral veins in southwest and northeast England, *Geochim. Cosmochim., Acta* 56, pp. 227-243
- Vaughan D.E.W. (1978): Properties of natural zeolites, in Sand L.B., Mumpton F.A. [Eds.], *Natural Zeolites - Occurrences, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, pp.353-371
- Velde B. (1965): Experimental determination of muscovite polymorph stabilities, *Am. Mineral.*, 50, pp. 437-449
- Villa I.M. (1988): Ar diffusion in partially outgassed feldspars: insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis – comments, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 73, pp. 265-269
- Villa I.M. (1991): Ar loss in nature and the lab – is it really volume diffusion, *Eos Trans. Am. Geophys. Union, Spring Meeting Suppl.* 72 (17), pp. 291
- Villa I.M. (1994): Multipath Ar transport in K-feldspar deduced from isothermal heating experiments, *Earth Planet. Sci. Lett.* 122, pp. 393-401
- Villa I.M. (1996): Reply to the comment on “Multipath Ar transport in K-feldspar deduced from isothermal heating experiments”, *Earth Planet. Sci. Lett.* 140, pp. 285-286

- Villa I.M. (1997): Direct determination of ^{39}Ar recoil distance, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 61/3, pp. 689-691
- Villa I.M., Ruggieri G., Puxeddu M. (1997): Petrology and geochronology of a muscovite-phengite mixture in Larderello-Travale geothermal field (Italy), *Eur. J. Mineral.*, 9, pp. 493-498
- Villa I.M. (1998): Reply to the Comment by T.M. Harrison, M. Grove, and O.M. Lovera on Direct determination of ^{39}Ar recoil distance, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 62/2, pp. 349
- Villa I.M. (1998a): Isotopic closure, *Terra Nova* 10, pp. 42-47
- Volfinger M., Pascal M.L. (1989): Partitioning of chlorine between muscovite and HCl-buffered solutions from 400 to 600°C at 2 kbar, *European Journal of Mineralogy*, 1(6), pp 791-800
- Walton A.W. (1975): Zeolitic diagenesis in Oligocene volcanic Sediments, Trans-Pecos, Texas, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 86, pp. 615-624
- Wedepohl K.H. [Edt.](1969): *Handbook of Geochemistry I - II-5*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Wedepohl K.H., Meyer K., Muecke G.K (1983): Chemical composition and genetic relations of meta-volcanics rocks from the Rhenohercynian belt of northwest Germany, in: Martin H., Eder W. [Eds.], *Intracontinental Fold Belts*, Springer-Verlag, pp. 231-253
- Weise S., Drescher J., Schäfer K., Kirsten T., Hansmann J., Kamm H., Machon L. (1995): Gas composition and noble gas isotope-derived model-ages of KTB-“4000m fluid“, *Scient. Drilling*, 5, pp. 111-118
- von Weizsäcker C.F. (1937): Über die Möglichkeit eines dualen β^- -Zerfalls von Kalium, *Phys. Zeitschr.*, 38, pp. 623-624
- Wetherhill G.W., Inghram M.G. (1953): Neutron production in rocks: variation in isotopic abundances in Nature due to (α, n) and (α, p) reactions, *Proc. Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings*, p. 33
- Wijbrans J.R., McDougall I. (1986): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of white micas from an Alpine high-pressure metamorphic belt on Naxos (Greece): the resetting of the argon isotopic system, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93, pp. 187-194
- Winkler H.G.F. (1957): Experimentelle Gesteinsmetamorphose: I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, pp. 42-69
- Winter J.K., Okamura F.P., Ghose S. (1979): A high temperature structural study of high albite, monoalbite, and the analbite-monoalbite phase transition, *Am. Mineral.*, 64, pp. 409-423
- WoldeGabriel G., Bish D.L., Broxton D.E., Chipera S.J. (1992): Preliminary assessment of clinoptilolite K/Ar results from Yucca Mountain, Nevada: a potential high-level radioactive waste repository site, *Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-UR-92-461*, 6 S.
- WoldeGabriel G. (1993): K/Ar daing of clinoptilolite, mordenite, and associated clays from Yucca Mountains, Nevada, *Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-UR-93-2254*, 25 S.
- WoldeGabriel G., Broxton D.E., Bish D.L., Chipera S.J. (1993): Mineralogy and clinoptilolite K/Ar results from Yucca Mountain, Nevada, USA: A potential high-level radioactive waste repository site, *Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-12652-MS*, 44 S.

-
- WoldeGabriel G. (1995): Ion exchange and dehydration experimental studies of clinoptilolite: Implication to zeolite dating, Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-12894-MS, 19 S.
- WoldeGabriel G., Levy S. (1995): Ion exchange and dehydration effects on potassium and argon contents of clinoptilolite, Los Alamos Natl. Lab., Rep. LA-UR-95-0273, 9 S.
- WoldeGabriel G., Broxton D.E., Byers Jr F.M. (1996): Mineralogy and temporal relations of coexisting authigenic minerals in altered silic tuffs and their utility as potential low-temperature dateable minerals, *J. of Volcanology and Geothermal Research* 71, pp. 155-165
- Yoder H.S., Eugster H.P. (1954): Synthese and stability of the muscovites, *Am. Mineral.*, 39, pp. 350-351
- Yoder H.S., Eugster H.P. (1955): Synthetic and natural muscovites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, pp. 225-280
- York D. (1969): Least-squares fitting of a straight line with correlated errors, *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, pp. 320-324
- York D., MacIntyre R.M., Gittins J. (1969): Excess radiogenic Ar₄₀ in cancrinite and sodalite, *EPSL*, 7, p. 25
- Zeitler P.K., Fitz Gerald J.D. (1986): Saddle-shaped ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectra from young, microstructurally complex potassium feldspars, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 50, pp 1185-1199
- Zhirkov K.K., Kravchenko M.P., Platonenkov A.G. (1968): Excess argon 40 in nepheline, *Geochemistry Internat.* 5, No. 2, p. 349
- Zöller M., Brockamp O. (1997): 1M- and 2M₁-illites: different minerals and not polytypes, *Eur. J. Mineral.* 9, pp. 821-827

Anhang A

Mikrosondendaten

In diesem Anhang sind die Mikrosondendaten der untersuchten serizitisierten Plagioklase dargestellt.

Für Plagioklase wurden im Allgemeinen die Elemente Na, K, Ca, Fe, Al sowie Si gemessen und der Anorthit(An)-Gehalt des jeweiligen berechnet. Für die Serizite wurden zusätzlich die Elemente Mg, Mn, Ti und Cr gemessen.

In dem mit einem Querstrich markierten Tabellenfeldern wurde die Elementhäufigkeit nicht bestimmt. Die Trennlinien in den Tabellen trennen die Daten verschiedener Körner voneinander.

A.1 Frankenstein-Gabbro

Tabelle A.1: Mikrosondendaten der Probe 15-1 am Körnerdünnchliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Summe	An
Plagioklas								
94	3.338	0.051	14.045	0.220	31.211	50.130	98.994	69.9
95	3.820	0.098	13.070	0.261	30.293	51.180	98.722	65.4
96	3.304	0.047	13.739	0.323	31.145	50.100	98.658	69.7
97	3.413	0.082	13.599	0.238	31.225	50.275	98.832	68.8
98	3.401	0.086	13.741	0.327	31.346	50.438	99.338	69.1
99	3.622	0.089	13.315	0.277	31.126	50.327	98.755	67.0
100	3.582	0.041	13.610	0.274	30.920	50.624	99.051	67.7
101	3.478	0.073	13.670	0.270	31.244	50.406	99.141	68.5
102	3.478	0.093	13.762	0.280	31.266	49.989	98.869	68.6
103	3.435	0.088	13.614	0.292	31.249	50.327	99.005	68.7
104	3.429	0.089	13.562	0.289	31.308	50.138	98.816	68.6
105	3.470	0.072	13.706	0.300	31.302	50.429	99.279	68.6

Tabelle A.2: Mikrosondendaten der Probe 17-4 am Körnerdünnsschliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Summe	An
Plagioklas								
1	4.136	0.111	10.669	0.212	27.642	48.900	91.669	58.8
2	4.227	0.141	10.888	0.205	28.181	49.646	93.288	58.7
3	5.049	0.086	9.769	0.190	27.161	50.949	93.204	51.7
4	4.623	0.052	10.085	0.247	27.973	47.995	90.975	54.7
8	4.082	0.152	10.387	0.228	27.448	49.584	91.881	58.4

Tabelle A.3: Mikrosondendaten der Probe 19-6 am Körnerdünnsschliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Summe	An
Plagioklas								
2	4.983	0.171	11.399	0.347	29.156	53.713	99.770	55.8
3	4.820	0.330	11.347	0.287	28.969	53.469	99.223	56.5
4	4.881	0.319	11.244	0.345	28.899	53.966	99.653	56.0
5	4.264	0.222	11.992	0.347	29.006	51.985	97.815	60.8
6	5.789	0.178	9.667	0.239	27.758	55.962	99.594	48.0
7	5.965	0.142	9.748	0.181	27.725	55.994	99.755	47.5
8 -	5.304	1.648	9.023	0.183	27.272	56.383	99.813	48.5
9	5.877	0.410	9.485	0.162	27.926	55.831	99.691	47.1
10	5.141	0.232	11.034	0.302	28.844	53.794	99.348	54.3
11	4.475	0.210	12.292	0.278	29.823	52.708	99.785	60.3
12	4.688	0.363	11.459	0.371	29.023	53.880	99.784	57.5
13	4.269	0.269	12.223	0.235	29.246	52.855	99.098	61.3
14	4.730	0.320	11.546	0.309	28.967	53.824	99.697	57.4
15	4.272	0.195	12.261	0.320	29.849	52.641	99.539	61.3
16	4.745	0.285	11.013	0.293	28.852	54.038	99.226	56.2
17	4.870	0.322	11.367	0.341	29.012	53.882	99.794	56.3
18	4.788	0.304	11.059	0.352	29.014	53.685	99.202	56.1

Tabelle A.4: Mikrosondendaten der Probe FG1 am Gesteinsdünnsschliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Summe	An
Plagioklas								
1	3.32	0.12	14.33	0.35	32.54	49.98	100.65	70.5
2	3.23	0.09	14.30	0.36	32.44	49.71	100.13	71.0
3	3.29	0.09	14.67	0.30	33.10	48.93	100.40	71.1
4	3.49	0.05	14.03	0.23	32.18	49.96	99.93	69.0
5	2.93	0.06	15.02	0.30	32.81	49.14	100.26	73.9
6	4.09	0.12	12.76	0.26	30.72	51.57	99.53	63.3
7	3.28	0.12	14.17	0.26	32.36	49.66	99.85	70.5
8	2.93	0.06	14.73	0.27	33.05	48.52	99.56	73.5
9	2.84	0.08	15.16	0.31	33.26	48.66	100.30	74.7
10	3.14	0.13	14.71	0.27	32.60	48.81	99.67	72.1
11	4.40	0.14	12.51	0.22	30.24	52.29	99.80	61.1
12	3.15	0.09	14.44	0.27	32.54	49.64	100.13	71.7
13	3.02	0.08	14.61	0.28	32.72	48.76	99.47	72.8

Tabelle A.5: Mikrosondendaten der Probe FG2 am Gesteinsdünnchliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
20	4.805	0.131	11.742	0.295	29.590	52.547	-	-	-	-	99.111	57.5
21	3.521	0.080	13.804	0.309	31.128	49.644	-	-	-	-	98.487	68.4
22	3.227	0.083	14.732	0.309	31.533	48.744	-	-	-	-	98.628	71.6
53	3.289	0.048	14.442	0.288	32.203	49.625	-	-	-	-	99.896	70.8
54	3.514	0.027	14.126	0.319	31.812	50.076	-	-	-	-	99.874	69.0
55	3.282	0.071	14.546	0.358	31.582	49.193	-	-	-	-	99.030	71.0
56	2.988	0.053	15.124	0.306	32.211	49.011	-	-	-	-	99.693	73.7
57	3.323	0.154	14.484	0.324	31.688	49.815	-	-	-	-	99.788	70.7
58	3.452	0.035	14.454	0.252	31.860	50.327	-	-	-	-	100.379	69.8
Serizit												
23	1.485	8.139	0.445	0.431	32.519	49.922	0.370	0	0.025	0	93.338	-
59	0.535	9.793	0.659	0.508	32.130	48.224	0.350	0.041	0.072	0.022	92.334	-
60	1.403	9.195	0.564	0.356	34.065	50.198	0.038	0.022	0.045	0.003	95.889	-

Tabelle A.6: Mikrosondendaten der Probe FG3 am Gesteinsdünnchliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
1	4.24	0.17	12.61	0.30	30.33	51.35	-	-	-	-	98.98	62.2
4 +	4.24	0.11	12.12	0.24	29.56	52.59	-	-	-	-	98.88	61.2
5	4.69	0.17	11.83	0.31	30.59	51.26	-	-	-	-	98.86	58.2
2-6	3.069	0.096	16.146	0.719	26.681	46.335	-	-	-	-	93.047	74.4
2-8 +	4.518	0.059	11.676	0.248	29.734	52.500	-	-	-	-	98.736	58.8
2-9 +	4.308	0.081	12.090	0.288	29.409	52.164	-	-	-	-	98.341	60.8
Serizit												
6	3.52	7.21	1.01	0.37	32.11	50.86	-	-	-	-	95.09	-
2-10	2.329	8.275	0.778	2.154	26.613	52.100	1.058	0	0.065	0	93.834	-
2-11	2.631	6.734	2.345	1.863	29.286	50.624	0.395	0	0.010	0	94.560	-

A.2 Bande-Médiane-Andesit

Tabelle A.7: Mikrosondendaten der Probe MO4 am Gesteinsdünnschliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
3	2.521	0.077	15.955	0.459	32.534	48.421	-	-	-	-	99.968	77.8
4	2.603	0.105	15.988	0.491	32.710	48.344	-	-	-	-	100.240	77.2
5	2.758	0.095	15.402	0.530	32.254	49.073	-	-	-	-	100.113	75.5
6	2.626	0.093	15.853	0.489	32.496	48.519	-	-	-	-	100.075	76.9
8	2.061	0.080	16.758	0.731	33.575	47.214	-	-	-	-	100.418	81.8
31	2.5288	0.1084	15.5728	0.5622	32.8080	48.3415	-	-	-	-	99.922	77.3
32	3.3416	0.1626	14.4465	0.5030	31.5345	50.1877	-	-	-	-	100.176	70.5
33	2.7781	0.1144	15.3574	0.5905	32.4169	49.0089	-	-	-	-	100.266	75.3
34	2.6123	0.1096	15.7128	0.4927	32.7079	48.6410	-	-	-	-	100.276	76.9
35	2.6528	0.1373	15.4021	0.4811	32.8571	48.4677	-	-	-	-	99.998	76.2
36	2.6406	0.1193	15.4819	0.5043	32.5605	48.6709	-	-	-	-	99.977	76.4
37	2.6636	0.1156	15.4203	0.5661	32.6493	48.5447	-	-	-	-	99.959	76.2
38	2.6851	0.0915	15.4721	0.5532	33.1027	48.2366	-	-	-	-	100.141	76.1
39	2.9480	0.1650	15.2049	0.5931	32.2185	49.2228	-	-	-	-	100.352	74.0
40	2.4722	0.1241	15.5574	0.5339	32.8326	48.5083	-	-	-	-	100.029	77.7
41	2.6056	0.0879	15.7491	0.5365	32.7608	48.5019	-	-	-	-	100.242	77.0
42	2.7094	0.1385	15.5085	0.5506	32.5680	48.6024	-	-	-	-	100.077	76.0
43	3.6058	0.2012	14.2058	0.5712	31.3021	50.6262	-	-	-	-	100.513	68.5
44	3.4386	0.2758	14.1835	0.5673	31.6347	50.0315	-	-	-	-	100.132	69.5
45	3.6058	0.1554	13.9120	0.5982	31.1642	51.0198	-	-	-	-	100.455	68.1
46	3.4508	0.1530	14.3695	0.6497	31.6460	50.4059	-	-	-	-	100.675	69.7
Serizit												
7	2.120	8.960	0.805	0.602	33.840	49.884	-	-	-	-	96.211	-
8	1.880	8.636	0.669	0.554	33.602	52.068	0.083	0.022	0.068	0.018	97.601	-
9	0.717	8.153	0.470	0.839	35.009	50.301	0.227	0.190	0.008	0	95.915	-
10	0.066	10.648	0.069	1.365	33.962	49.364	0.895	0.190	0.025	0.007	96.591	-
47	0.3923	10.722	0.1735	0.9559	34.8675	48.4227	0.2769	0.142	0.015	0.0058	95.972	-
48	1.5259	9.3945	0.5974	0.7925	33.8604	50.0080	0.1111	0.1898	0.0083	0.0132	96.501	-
49	2.2309	8.8850	0.7598	0.6291	33.3994	51.9889	0.0995	0.1007	0.0250	0	98.119	-
50	2.2228	8.5730	0.3876	0.4194	32.9062	51.7943	0.0597	0.0723	0.0200	0.0380	96.494	-
51	2.1325	8.9549	0.3890	0.5802	33.6110	51.6039	0.1227	0.1072	0.0334	0.0628	97.598	-
52	1.2105	9.3897	0.6296	0.7346	34.6766	49.6036	0.1426	0.0413	0.0200	0.0205	96.469	-

Tabelle A.8: Mikrosondendaten der Probe VABM3 am Gesteinsdünnsschliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
1	4.5008	0.2277	12.0819	0.3808	30.0135	52.6051	-	-	-	-	99.810	59.7
3	4.7084	0.2469	11.8132	0.3962	29.7018	53.1634	-	-	-	-	100.030	58.1
4	4.5291	0.2120	11.9923	0.4361	29.8548	52.6521	-	-	-	-	99.676	59.4
5	5.0063	0.2253	11.5082	0.3731	29.5601	53.9806	-	-	-	-	100.654	56.0
6	4.4011	0.1819	12.3589	0.3589	29.9380	52.3013	-	-	-	-	99.541	60.8
7	4.5210	0.2566	12.1351	0.3435	29.8548	52.7869	-	-	-	-	99.898	59.7
8	4.9376	0.6276	10.9416	0.4027	29.3787	53.3923	-	-	-	-	99.681	55.0
9	4.1935	0.1698	12.5772	0.4207	30.3933	52.2435	-	-	-	-	99.999	62.4
20	1.9181	0.0807	16.7076	0.5172	32.8193	46.9830	-	-	-	-	99.192	82.8
21	1.8804	0.0843	16.8895	0.5172	33.7074	46.8311	-	-	-	-	99.910	83.2
22	1.6917	0.6372	16.8811	0.5519	32.7589	46.8632	-	-	-	-	99.385	84.6
23	1.9181	0.0819	16.5914	0.6329	33.3673	46.8440	-	-	-	-	99.436	82.7
24	1.8737	0.1241	16.6516	0.5506	33.8528	46.8932	-	-	-	-	99.946	83.1
Serizit												
10	0.8182	10.1365	0.2616	0.7873	34.0267	48.0591	-	-	-	-	94.089	-
11	2.3347	8.4851	0.8717	0.7667	31.5780	50.8401	-	-	-	-	94.876	-
12	1.1754	9.6354	0.4841	0.5815	34.6162	47.7938	-	-	-	-	94.287	-
13	0.6052	10.3485	0.2099	1.0150	32.9289	47.6398	-	-	-	-	92.748	-
14	0.1119	10.5485	0.0840	1.1295	33.8283	48.3564	1.0164	0.0349	0.0150	0	95.125	-
15	0.2467	10.4256	0.1581	0.8349	35.6761	47.8580	0.2354	0.2815	0.0317	0	95.748	-
16	0.5244	10.1630	0.3204	0.8298	34.4405	49.1822	0.7561	0.1227	0.0384	0	96.377	-
17	0.7373	9.5993	0.3750	1.3058	32.2449	49.3170	1.2402	0.0220	0.0367	0	94.878	-
19	1.4248	9.3500	0.4841	0.7436	33.7206	49.9695	0.3913	0.0826	0.0050	0.0029	96.174	-
25	0.1591	9.6270	0.1385	1.5335	33.7640	48.7394	0.5969	0.2118	0.0534	0.0015	94.825	-
26	0.1955	10.6413	0.0909	2.2938	32.3451	49.4753	0.7926	0.1420	0	0	95.976	-
27	0.0539	10.7641	0.0532	1.0781	34.5349	47.9885	0.5289	0.1291	0.0100	0	95.141	-
28	0.7791	10.2365	0.2658	0.9867	34.0966	48.6538	0.3714	0.3125	0.0317	0	95.734	-
29	0.9948	9.3885	0.8129	1.2968	33.4296	49.9160	0.3051	0.1988	0.0784	0	96.421	-
30	0.8910	9.8643	0.3078	0.5995	35.0942	48.3949	0.0978	0.1485	0.0500	0	95.448	-

Tabelle A.9: Mikrosondendaten der Probe VABM5 am Gesteinsdünnchliff; Punkt-Nr. 2-18: frischer Plagioklas, Punkt-Nr. 20-38: serisitzierter Plagioklas

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
2	7.8667	0.5445	6.0360	0.2136	24.1714	60.4327	-	-	-	-	99.264	29.8
3	7.5256	0.5987	6.4418	0.2174	24.4794	59.4401	-	-	-	-	98.703	32.1
4	7.4488	0.6119	6.7188	0.1762	24.2338	59.2112	-	-	-	-	98.401	33.3
5	7.7197	0.6348	6.1242	0.1853	24.1185	59.2753	-	-	-	-	98.059	30.5
7	7.5135	0.4373	7.1750	0.1621	24.8101	58.4111	-	-	-	-	98.509	34.5
8	7.5701	0.6697	6.0542	0.1068	24.2262	60.2723	-	-	-	-	98.900	30.6
9	7.7912	0.6649	5.9325	0.2033	23.6197	60.4177	-	-	-	-	98.630	29.6
10	8.1363	0.6962	5.6737	0.2406	23.3193	60.1033	-	-	-	-	98.169	27.8
11	8.0298	0.5192	5.8542	0.2496	23.6613	60.1396	-	-	-	-	98.453	28.7
12	7.6860	0.6445	6.3187	0.2226	24.4756	60.3086	-	-	-	-	99.656	31.2
13	7.9516	0.6975	5.8262	0.1531	23.9938	60.2958	-	-	-	-	98.918	28.8
14	7.7966	0.3337	6.0025	0.1274	23.9579	60.0712	-	-	-	-	98.289	29.8
15	7.3194	0.5035	7.0449	0.1595	24.9140	59.0849	-	-	-	-	99.026	34.7
16	7.4030	0.6577	6.8476	0.2869	24.5512	59.1149	-	-	-	-	98.861	33.8
17	7.0242	0.4674	7.3051	0.2264	25.6584	58.4817	-	-	-	-	99.163	36.5
18	7.5580	0.5288	6.2935	0.2007	24.3339	59.8530	-	-	-	-	98.767	31.5
26	1.3075	0.0229	17.3218	0.6008	33.2161	45.2374	-	-	-	-	97.706	88.0
28	1.7901	0.0675	16.7202	0.6291	32.9327	46.4696	-	-	-	-	98.609	83.8
29	1.4571	0.0614	17.1441	0.5776	33.1122	45.278	-	-	-	-	97.631	86.7
30	1.5353	0.0735	17.0434	0.5429	32.9025	45.5518	-	-	-	-	97.648	86.0
Serizit												
20	0.0391	9.8402	0.0490	1.8602	31.1623	49.3384	1.3762	0.0129	0.0284	0.0029	93.710	-
21	0.0593	10.0498	0.0923	1.6428	32.3526	47.1841	0.8340	0.0387	0.0334	0	92.287	-
22	0.0391	10.0703	0.0923	1.5605	31.8274	49.0902	1.2369	0.0323	0	0	93.949	-
23	0.0526	10.0426	0.1525	1.2106	32.5680	48.8078	1.0927	0.0930	0	0.0088	94.028	-
24	0.0499	10.2064	0.1203	1.7496	31.3456	48.6217	1.2800	0.0865	0.0167	0	93.476	-
25	0.0472	10.0823	0.0742	1.7560	31.8538	48.2880	1.0860	0.0671	0.0367	0	93.291	-
38	0.0229	10.3546	0.0532	1.4280	33.5638	47.2932	0.3333	0.1627	0.0417	0	93.253	-

Tabelle A.10: Mikrosondendaten der Probe VABM6 am Gesteinsdünnchliff

Nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Summe	An
Plagioklas												
11	3.511	0.273	14.039	0.817	30.595	50.703	-	-	-	-	99.939	68.8
13	3.475	0.216	14.486	0.738	31.021	50.568	-	-	-	-	100.503	69.7
14	3.351	0.235	14.414	0.861	31.072	50.119	-	-	-	-	100.053	70.4
15	2.979	0.218	14.982	0.795	31.587	49.360	-	-	-	-	99.922	73.5
19	2.963	0.182	14.953	0.803	31.340	49.520	-	-	-	-	99.761	73.6
Serizit												
17	0.190	9.527	0.403	2.913	32.787	49.454	1.381	0.026	0.012	0.020	96.712	-
18	0.101	10.205	0.132	1.651	33.707	49.002	0.711	0.155	0.032	0.009	95.704	-

Anhang B

Massenspektrometerdaten

B.1 Alterationsdaten

B.1.1 Konventionelle K-Ar- und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungs-Daten

Es sind für die jeweiligen Probenseparate die konventionellen und Stufenentgasungsmessungen nacheinander aufgetragen. Bei den Daten sind jeweils angegeben das zu dem jeweiligen Zeitpunkt existierende Diskriminierungsverhältnis des Massenspektrometers. Bei den konventionellen Messungen ist die letzte Spike-Eichung, bei den Stufenentgasungen sind zudem noch der Reaktor in dem die Bestrahlung durchgeführt wurde (FRG-1/1: GKSS Geesthacht bis Februar 1998, FRG-1/2: GKSS Geesthacht ab März 1998, FRJ-2: KFA Jülich ab Juni 1996).

Die Empfindlichkeit beträgt für die Messungen am GD151: $2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die Empfindlichkeit beträgt für die Messungen am GD153: $4 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die beiden Meßapparaturen lassen sich an den RUN-Nummern unterscheiden. Alle Messungen am GD151 haben RUN-Nummer über 4000 und alle Messungen am GD153 besitzen RUN-Nummern unter 2000.

Angegeben bei den Alterswerten sind jeweils 1σ -Fehler, wobei die Werte innerhalb der Klammern den externen Fehler (zuzüglich des Bmus-Standardfehlers) sind und die Werte außerhalb der Klammern (ohne den Standardfehler) die Vergleichbarkeit untereinander repräsentieren.

B.1.1.1 Bmus-Standardwerte

Die Bestrahlungsmonitore wurden bei einem $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis von > 100 in Jülich (FGJ-2) bestrahlt, bei einem kleineren Verhältnis in Geesthacht (FRG-1).

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.: 1 WM171 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	27.3235 0.0652	74.4142 1.4735	42.7996 0.1762	15.8400 0.2968	3057.117 9.058	93892.452 241.450	85775.570 242.648	91.36 0.35	0.8938 0.0034	0.0243 0.0005	28.058 0.115

Runnr.: 1 WM172 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	24.0788 0.0930	49.9745 0.9952	36.8336 0.2146	13.1006 0.4686	2630.973 13.360	78915.426 296.767	71763.313 298.307	90.94 0.51	0.9152 0.0058	0.0190 0.0004	27.276 0.179

Runnr.: 4677 WM181 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	14.7847 0.1676	0.0000 0.0000	59.7142 0.0843	6.3022 0.1209	321.563 0.313	90352.646 81.183	85956.100 95.429	95.13 0.14	4.5978 0.0523	0.0000 0.0000	267.307 0.395

Runnr.: 4676 WM182 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	14.8594 0.4365	0.0000 0.0000	54.2595 0.0993	5.9490 0.3338	292.189 0.443	84215.523 59.303	79799.434 142.179	94.76 0.18	5.0855 0.1496	0.0000 0.0000	273.109 0.639

Runnr.: 4675 WM191 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	20.7642 0.5946	0.4175 0.4978	66.5979 0.1569	7.7576 0.2661	358.632 0.761	104088.275 141.086	97921.620 225.601	94.08 0.25	5.7898 0.1663	0.0012 0.0014	273.042 0.855

Runnr.: 4674 WM192 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	29.5494 0.1840	0.2508 0.2433	49.5036 0.1247	4.9090 0.4976	266.578 0.613	81039.080 80.705	72284.303 98.454	89.20 0.15	11.0847 0.0736	0.0009 0.0009	271.156 0.725

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.: 4767 WM211 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	32.7739 0.2076	1.149 0.645	17.8113 0.0684	7.1620 0.1459	1272.236 3.261	87171.335 354.175	77468.825 360.593	88.87 0.55	2.5761 0.0176	0.0009 0.0005	60.892 0.324

Runnr.: 4768 WM212 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	33.9839 0.0585	0.000 0.000	14.6944 0.0452	6.2966 0.1450	1049.600 1.198	75049.795 131.256	64992.864 135.695	86.60 0.24	3.2378 0.0067	0.0000 0.0000	61.922 0.147

Runnr.: 4769 WM213 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	33.1675 0.1043	1.144 0.296	17.0606 0.0672	7.3834 0.1235	1218.616 3.305	87361.997 165.122	77543.953 170.467	88.76 0.26	2.7217 0.0113	0.0009 0.0002	63.633 0.222

Runnr.: 4770 WM214 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	58.2577 0.1860	2.665 0.218	15.3008 0.0466	6.1677 0.1158	1092.916 1.146	83039.466 331.913	65809.001 340.279	79.25 0.52	5.3305 0.0179	0.0024 0.0002	60.214 0.318

Runnr.: 4771 WM215 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	84.8540 0.0948	0.145 0.365	14.5582 0.0653	5.9796 0.2406	1039.869 3.598	87452.917 109.645	62364.011 135.396	71.31 0.18	8.1601 0.0297	0.0001 0.0004	59.973 0.245

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.: 4772 WM221 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	89.0848 0.2606	0.000 0.000	13.5741 0.0507	5.7410 0.0918	969.577 2.333	87148.904 295.820	60810.779 315.479	69.78 0.43	9.1880 0.0348	0.0000 0.0000	62.719 0.359

Runnr.: 4773 WM222 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	56.4558 0.1415	1.362 0.322	13.1537 0.0671	5.6811 0.2205	939.553 3.971	73754.274 290.030	57058.438 297.174	77.36 0.50	6.0088 0.0295	0.0014 0.0003	60.729 0.407

Runnr.: 4774 WM223 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	47.7383 0.2591	0.802 0.227	18.7299 0.0900	7.4867 0.2147	1337.848 5.168	94646.240 435.557	80520.848 444.210	85.08 0.61	3.5683 0.0238	0.0006 0.0002	60.187 0.405

Runnr.: 4775 WM224 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	31.8305 0.1052	0.000 0.000	17.7566 0.0637	7.1743 0.1604	1268.329 2.746	85608.735 242.858	76185.074 246.421	88.99 0.38	2.5096 0.0099	0.0000 0.0000	60.067 0.234

Runnr.: 4776 WM225 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	52.5217 0.1087	0.510 0.178	17.7832 0.0712	6.9840 0.1032	1270.231 3.564	90280.519 346.691	74742.561 351.203	82.79 0.50	4.1348 0.0144	0.0004 0.0001	58.842 0.322

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.: 1024 HM49 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	3.8958 0.0497	0.0000 0.0000	6.7028 0.0195	0.0743 0.2320	478.773 0.250	31518.155 4.739	30360.239 15.436	96.33 0.05	0.8137 0.0104	0.0000 0.0000	63.413 0.046

Runnr.: 4887 HM50 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	37.8935 0.1007	0.000 0.000	17.1511 0.0503	6.3363 0.1529	1225.081 0.816	85068.357 10.839	73853.684 39.118	86.82 0.05	3.0931 0.0085	0.0000 0.0000	60.285 0.051

Runnr.: 4907 HM52 Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma

Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	44.6721 0.0606	0.000 0.000	17.0251 0.0495	6.2415 0.1540	1216.080 0.666	85339.969 67.516	72122.344 74.916	84.51 0.11	3.6735 0.0054	0.0000 0.0000	59.307 0.070

```

***** Version vom 27.05.99 *****
Runnr.: 4777 WM231      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0004
1  49.1717  0.440  14.3481  6.5537  1024.862  79930.134  65385.546  81.80  4.7979  0.0004  63.799
    0.0891  0.141  0.0513  0.1396  2.202   215.878   221.703   0.35  0.0135  0.0001  0.256
*****
Runnr.: 4778 WM232      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0011
1  47.9969  1.270  15.8999  7.1113  1135.710  84472.822  70273.852  83.19  4.2262  0.0011  61.877
    0.1519  0.214  0.0839  0.1918  3.437   431.321   435.684   0.67  0.0230  0.0002  0.472
*****
Runnr.: 4779 WM233      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0007
1  27.7760  0.902  17.3227  7.1549  1237.335  83994.479  75769.356  90.21  2.2448  0.0007  61.236
    0.1338  0.115  0.0690  0.0963  3.437   253.840   258.048   0.41  0.0125  0.0001  0.269
*****
Runnr.: 4780 WM234      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0000
1  28.2705  0.000  12.9222  5.3743  923.013  63838.994  55472.128  86.89  3.0629  0.0000  60.099
    0.0566  0.000  0.0415  0.1778  1.355   79.462    84.896   0.17  0.0076  0.0000  0.127
*****
Runnr.: 4781 WM235      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0012
1  28.6353  1.381  16.6280  6.3680  1187.711  79416.980  70938.621  89.32  2.4110  0.0012  59.727
    0.0430  0.090  0.0565  0.0617  2.188   181.419   183.586   0.31  0.0057  0.0001  0.190
*****
Runnr.: 4782 WM236      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0004
1  22.8349  0.633  21.7852  8.3594  1556.085  98919.799  92150.289  93.16  1.4675  0.0004  59.219
    0.0756  0.135  0.0884  0.1923  4.488   369.558   370.773   0.51  0.0064  0.0001  0.293
*****
***** Version vom 27.05.99 *****
Runnr.: 4946 BM10      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0000
1  19.4386  0.000  54.4251  13.9463  293.081  101997.290  94918.678  93.06  6.6325  0.0000  323.865
    0.0951  0.000  0.0743  0.1474  0.265   47.597    56.400   0.09  0.0330  0.0000  0.306
*****
Runnr.: 4945 BM11      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0000
1  33.9692  0.000  61.4381  16.2929  330.846  119355.508  107002.213  89.65  10.2674  0.0000  323.420
    0.1309  0.000  0.0693  0.2454  0.157   20.812    47.958   0.05  0.0399  0.0000  0.191
*****
Runnr.: 4944 BM12      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0037
1  38.0297  0.921  45.6829  11.7025  246.004  93105.319  79269.869  85.14  15.4590  0.0037  322.230
    0.1087  0.116  0.0732  0.1574  0.304   47.627    64.630   0.10  0.0481  0.0005  0.392
*****
Runnr.: 4942 BM13      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0017
1  38.0297  0.021  35.6829  1.7025  246.004  75768.567  64509.647  85.14  15.4590  0.0017  262.230
    0.1087  0.116  0.0732  0.1574  0.304   37.627    54.630   0.08  0.0481  0.0005  0.392
*****
Runnr.: 4943 BM14      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
        (fA)  (fA)    (fA)   (fA)    (fA)   (fA)  (fA)   (%)   (*100)         0.0000
1  55.5501  0.000  44.0490  11.2392  237.205  78870.119  62434.675  79.16  23.4186  0.0000  263.210
    0.1140  0.000  0.0533  0.1805  0.154   32.840    57.890   0.08  0.0504  0.0000  0.298
*****

```

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	51.6427 0.0775	1.718 0.129	17.8266 0.0521	7.3114 0.0760	1273.330 0.797	96124.824 32.774	80846.592 50.781	84.11 0.06	4.0557 0.0066	0.0013 0.0001	63.492 0.056

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	33.2724 0.2691	0.000 0.000	17.8932 0.0513	7.4279 0.1419	1278.087 0.269	90369.961 62.070	80520.088 102.882	89.10 0.13	2.6033 0.0211	0.0000 0.0000	63.000 0.082

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	47.6598 0.1547	0.000 0.000	16.1239 0.0466	6.4982 0.0820	1151.705 0.521	85409.630 44.283	71310.029 69.891	83.49 0.09	4.1382 0.0136	0.0000 0.0000	61.917 0.067

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	33.6628 0.1219	0.000 0.000	21.8101 0.0642	8.6598 0.1232	1557.861 1.110	105732.505 48.284	95763.333 63.611	90.57 0.07	2.1608 0.0080	0.0000 0.0000	61.471 0.060

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	35.0722 0.2543	0.000 0.000	16.6238 0.0498	6.6103 0.1733	1187.412 1.060	83085.376 27.586	72704.916 82.817	87.51 0.10	2.9537 0.0216	0.0000 0.0000	61.230 0.089

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	49.6997 0.1479	0.000 0.000	21.4839 0.0615	8.3837 0.0755	1534.561 0.278	108193.355 56.566	93485.603 77.583	86.41 0.08	3.2387 0.0097	0.0000 0.0000	60.920 0.052

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	59.7986 0.0789	2.668 0.218	20.8240 0.0598	7.8231 0.1563	1487.427 0.412	107249.140 46.460	89557.840 63.376	83.50 0.07	4.0203 0.0054	0.0018 0.0001	60.210 0.046

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	32.5398 0.1494	0.0000 0.0000	52.3381 4.0268	29.0068 4.0326	402.601 0.631	87811.485 117.552	78190.747 126.231	89.04 0.19	8.0824 0.0392	0.0000 0.0000	194.214 0.437

Runnr.:	Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma										
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	38.5717 0.1746	0.7301 1.1514	57.4337 4.4182	32.5764 4.4218	441.798 0.301	95682.543 59.836	84278.873 80.474	88.08 0.10	8.7306 0.0400	0.0017 0.0026	190.763 0.224

B.1.1.2 Frankenstein-Gabbro

Tabelle B.1: Befüllungen und Einwaagen für die Bestrahlung, angegeben jeweils Probenname und Einwaage [mg]

Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])
BM13 (16.20)	15-1 (240.41)	BM14 (17.55)	WM223 (13.60)	17-4 (328.65)	WM224 (12.85)
WM233 (12.70)	19-6 (230.60)	WM234 (13.80)	BM10 (16.69)	FG1-a (671.51)	BM11 (16.87)
BM11 (16.87)	FG1-b (499.38)	BM12 (16.24)	WM161 (13.30)	FG2A (375.30)	WM162 (11.90)
WM213 (13.00)	FG2B (184.50)	WM214 (15.00)	WM191 (15.88)	FG2C (404.71)	WM192 (11.93)
WM214 (15.00)	FG2T (194.15)	WM215 (10.55)	HM49 (11.91)	FG2UII (540.45)	HM50 (14.95)
HM50 (14.95)	FGUIIp (169.20)	HM51 (12.75)	HM51 (12.75)	FG2UIIs (185.15)	HM52 (11.10)
WM181 (14.83)	FG3/2A (451.18)	WM182 (13.43)	WM171 (14.00)	FG3F (399.27)	WM172 (11.90)
WM221 (10.50)	FG3/4BIII (345.85)	WM222 (9.45)	HM54 (12.27)	FG3/4BIIIp (104.55)	HM55 (14.51)
HM53 (12.67)	FG3/4BIIIIs (117.30)	HM54 (12.27)	WM222 (9.45)	FG3/4BIV (360.25)	WM223 (13.60)

¹⁵-1 (FRG-1/2)
Diskriminierung: 290.94 ± 0.64

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4978 15-1		Benutzter Standard:		B-Mus						
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
T [°C]											
1	2.6990	47.738	0.1243	-0.4988	0.669	862.956	65.351	7.57	403.1858	71.3132	97.624
500	0.0199	0.998	0.0429	0.2582	0.231	16.386	17.500	2.03	139.1145	24.6453	42.632
2	9.1631	405.518	0.8141	0.9761	4.384	3925.100	1217.036	31.01	209.0259	92.5059	277.627
620	0.1607	8.015	0.0567	0.0731	0.305	49.766	69.054	1.80	15.0068	6.6946	24.934
3	4.8394	354.415	0.7214	0.2234	3.885	2483.045	1052.666	42.39	124.5689	91.2284	270.962
740	0.3331	7.011	0.0259	0.1608	0.140	43.110	107.497	4.39	9.6723	3.7429	29.334
4	1.6588	507.872	1.1193	0.5768	6.027	2008.764	1518.065	75.57	27.5214	84.2608	251.861
860	0.2900	10.031	0.0177	0.1826	0.095	1.641	85.716	4.27	4.8309	2.1315	14.768
5	1.3138	296.634	0.9489	0.3079	5.110	1547.216	1158.553	74.88	25.7102	58.0499	226.724
980	0.2065	5.879	0.0594	0.2464	0.320	39.163	72.510	5.06	4.3493	3.8096	20.064
6	1.9140	488.024	1.2734	0.5556	6.857	2370.253	1804.083	76.11	27.9126	71.1714	263.100
1100	0.1155	9.638	0.0277	0.2267	0.149	1.829	34.214	1.44	1.7910	2.0906	7.591
7	2.5864	638.976	1.3312	0.9587	7.168	3238.853	2473.943	76.38	36.0811	89.1377	345.117
1220	0.1925	12.622	0.0226	0.2624	0.121	4.215	57.076	1.77	2.7544	2.3181	9.873
8	2.3001	363.054	0.7313	0.7083	3.938	1980.168	1300.155	65.66	58.4033	92.1859	330.133
1340	0.0551	7.170	0.0232	0.1346	0.125	3.377	16.705	0.85	2.3240	3.4479	11.311
9	2.7118	583.122	1.1664	0.7664	6.281	2901.740	2099.859	72.37	43.1759	92.8411	334.327
1460	0.0879	11.516	0.0401	0.1381	0.216	4.446	26.415	0.92	2.0398	3.6798	12.235
10	1.9261	196.564	0.4047	0.3139	2.179	1315.410	746.047	56.72	88.3930	90.2057	342.370
1550	0.1763	3.948	0.0356	0.2764	0.192	1.557	52.136	3.96	11.2229	8.1413	38.470
Total	31.1125	3881.918	8.6349	4.8883	46.499	22633.506	13435.758	59.36	66.9100	83.4838	288.947
	0.6260	81.105	0.1563	0.6612	0.840	78.707	202.044	0.92	1.8097	2.3063	6.794

J = 0.0007544 ± 0.0000014 (± 0.0000031)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	1.44	128.198 ± 54.041 Ma (± 54.043 Ma)
2. Schritt	9.43	343.054 ± 28.064 Ma (± 28.088 Ma)
3. Schritt	8.35	335.538 ± 33.152 Ma (± 33.171 Ma)
4. Schritt	12.96	313.824 ± 16.898 Ma (± 16.931 Ma)
5. Schritt	10.99	284.843 ± 23.323 Ma (± 23.343 Ma)
6. Schritt	14.75	326.631 ± 8.638 Ma (± 8.708 Ma)
7. Schritt	15.42	417.444 ± 10.684 Ma (± 10.772 Ma)
8. Schritt	8.47	401.190 ± 12.343 Ma (± 12.414 Ma)
9. Schritt	13.51	405.754 ± 13.315 Ma (± 13.382 Ma)
10. Schritt	4.69	414.475 ± 41.616 Ma (± 41.638 Ma)
Total	100.00	355.746 ± 7.615 Ma (± 7.708 Ma)

17-4 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.30 ± 0.50

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4864 17-4		Benutzter Standard:				B-Mus				
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1 300	1.7152 0.1122	1.387 0.036	0.0060 0.0028	0.0789 0.0951	0.429 0.202	534.882 1.428	28.021 33.199	5.24 6.21	400.0835 189.9852	3.2358 1.5243	65.359 83.316
2 370	2.3388 0.1787	2.843 0.122	0.0350 0.0026	-0.1347 0.1793	2.501 0.187	928.309 0.909	237.165 52.842	25.55 5.69	93.5177 10.0041	1.1367 0.0980	94.832 22.290
3 440	2.9772 0.2260	13.132 0.337	0.0867 0.0026	0.5200 0.0861	6.193 0.186	1912.623 1.684	1032.777 66.830	54.00 3.49	48.0749 3.9246	2.1206 0.0837	166.770 11.896
4 510	3.8765 0.0417	67.834 1.346	0.2988 0.0032	0.5086 0.2330	21.340 0.221	3071.373 5.650	1925.580 13.697	62.69 0.46	18.1650 0.2709	3.1787 0.0711	90.232 1.132
5 580	4.8888 0.0446	215.335 4.256	0.4747 0.0017	0.8434 0.1594	33.908 0.071	4214.077 5.539	2768.952 14.503	65.71 0.35	14.4180 0.1348	6.3506 0.1262	81.661 0.461
6 650	7.3232 0.1494	529.772 10.467	0.5435 0.0055	0.8643 0.1482	38.823 0.376	4611.649 44.501	2447.094 62.790	53.06 1.45	18.8632 0.4259	13.6459 0.3003	63.032 1.729
7 720	2.8105 0.2609	945.875 18.682	0.7449 0.0075	0.6144 0.1639	53.210 0.515	3964.380 27.672	3133.147 81.938	79.03 2.14	5.2818 0.4931	17.7761 0.3910	58.882 1.642
8 790	2.6742 0.0597	1018.627 20.122	0.7694 0.0105	0.5242 0.1948	54.957 0.732	3783.354 43.960	2992.349 47.383	79.09 1.55	4.8660 0.1264	18.5349 0.4417	54.449 1.127
9 860	4.2812 0.0769	1115.690 22.033	1.1928 0.0058	1.0184 0.1905	85.202 0.332	5551.178 13.720	4284.889 26.637	77.19 0.52	5.0248 0.0924	13.0947 0.2636	50.291 0.369
10 930	4.0006 0.1608	692.618 13.678	1.3259 0.0042	0.9627 0.2194	94.707 0.133	5270.684 13.279	4087.194 49.377	77.55 0.96	4.2241 0.1699	7.3133 0.1448	43.156 0.525
11 1000	3.8864 0.0834	658.251 13.000	1.0479 0.0043	0.7188 0.1458	74.847 0.224	4475.464 7.209	3325.978 25.746	74.32 0.59	5.1925 0.1125	8.7946 0.1757	44.437 0.369
12 1070	5.4741 0.0996	1036.883 20.477	1.1763 0.0038	0.8981 0.2169	84.019 0.124	6018.269 10.309	4399.498 31.319	73.10 0.54	6.5153 0.1190	12.3410 0.2444	52.363 0.381
13 1140	6.7384 0.1742	1313.165 25.932	0.9269 0.0037	1.4795 0.0713	66.204 0.185	6914.767 3.381	4922.651 51.704	71.19 0.75	10.1782 0.2647	19.8352 0.3956	74.356 0.808
14 1210	4.3352 0.0659	1197.106 23.641	0.6741 0.0030	1.2753 0.1841	48.147 0.164	5322.952 27.615	4041.212 33.862	75.92 0.75	9.0042 0.1402	24.8635 0.4982	83.935 0.759
15 1300	5.9993 0.0944	1513.992 29.900	0.8299 0.0060	1.3369 0.4809	59.282 0.393	6862.604 34.809	5088.985 44.715	74.16 0.75	10.1200 0.1728	25.5389 0.5320	85.844 0.945
16 1420	16.1703 0.5335	4403.125 86.953	2.5463 0.0161	3.2194 0.1853	181.880 1.023	19841.881 26.574	15060.997 160.081	75.91 0.81	8.8906 0.2975	24.2089 0.4971	82.807 0.996
17 1550	6.1726 0.1338	1900.542 37.539	1.0676 0.0079	1.9048 0.8976	76.259 0.518	7980.656 11.329	6155.588 41.257	77.13 0.53	8.0942 0.1839	24.9222 0.5205	80.720 0.770
Total	85.6625 0.9775	16626.176 347.909	13.7467 0.0788	16.6330 1.2233	981.908 4.876	91259.102 89.944	65932.077 305.726	72.25 0.34	8.7241 0.1086	16.9325 0.3642	67.147 0.456

J = 0.0032962 ± 0.0000033 (± 0.0000126)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.04	351.980 ± 407.629 Ma (± 407.631 Ma)
2. Schritt	0.25	490.707 ± 100.983 Ma (± 100.995 Ma)
3. Schritt	0.63	790.305 ± 45.651 Ma (± 45.712 Ma)
4. Schritt	2.17	469.745 ± 5.205 Ma (± 5.423 Ma)
5. Schritt	3.45	430.027 ± 2.192 Ma (± 2.607 Ma)
6. Schritt	3.95	340.562 ± 8.518 Ma (± 8.594 Ma)
7. Schritt	5.42	320.012 ± 8.182 Ma (± 8.254 Ma)
8. Schritt	5.60	297.796 ± 5.688 Ma (± 5.777 Ma)
9. Schritt	8.68	276.712 ± 1.900 Ma (± 2.122 Ma)
10. Schritt	9.65	239.945 ± 2.742 Ma (± 2.864 Ma)
11. Schritt	7.62	246.600 ± 1.926 Ma (± 2.105 Ma)
12. Schritt	8.56	287.250 ± 1.949 Ma (± 2.181 Ma)
13. Schritt	6.74	395.471 ± 3.876 Ma (± 4.091 Ma)
14. Schritt	4.90	440.649 ± 3.556 Ma (± 3.837 Ma)
15. Schritt	6.04	449.521 ± 4.396 Ma (± 4.634 Ma)
16. Schritt	18.52	435.389 ± 4.668 Ma (± 4.880 Ma)
17. Schritt	7.77	425.610 ± 3.637 Ma (± 3.896 Ma)
Total	100.00	360.707 ± 2.245 Ma (± 2.548 Ma)

19-6 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.30 \bar{n} 0.50

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4862 19-6		Benutzter Standard:				B-Mus				
Schritt	Ar36	Ar37-Ca	Ar38-K	Ar38-Cl	Ar39-K	Ar40	Ar40*	Ar40*	Ar36/Ar39	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
T [°C]	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(%)	(*100)		
1	5.1073	57.742	0.8123	0.6243	58.024	4158.726	2648.710	63.69	8.8020	0.9951	45.648
500	0.0376	1.154	0.0030	0.2015	0.135	3.292	11.875	0.29	0.0679	0.0200	0.230
2	4.1597	256.405	1.2223	0.8233	87.305	6213.344	4982.932	80.20	4.7646	2.9369	57.075
600	0.0600	5.066	0.0041	0.0929	0.148	5.665	18.741	0.31	0.0692	0.0582	0.235
3	8.7343	951.565	1.5216	1.2227	108.688	8454.168	5871.656	69.45	8.0361	8.7550	54.023
700	0.1076	18.792	0.0045	0.0956	0.070	5.338	32.547	0.39	0.0991	0.1730	0.301
4	2.5685	893.608	1.5459	1.2456	110.419	5810.635	5050.089	86.91	2.3262	8.0929	45.736
800	0.0872	17.649	0.0052	0.2833	0.190	4.823	26.237	0.46	0.0790	0.1604	0.250
5	3.2053	632.742	1.7858	1.0720	127.554	6151.392	5202.436	84.57	2.5129	4.9606	40.786
880	0.2145	12.496	0.0067	0.1997	0.308	5.172	63.617	1.04	0.1683	0.0987	0.508
6	3.5903	557.491	2.1574	0.7646	154.098	7066.556	6003.479	84.96	2.3299	3.6178	38.959
960	0.1115	11.010	0.0066	0.2456	0.166	4.460	33.306	0.47	0.0724	0.0716	0.220
7	4.9826	662.571	1.9833	0.3339	141.661	7623.694	6149.343	80.66	3.5173	4.6772	43.409
1040	0.0425	13.085	0.0095	2.3260	0.547	26.919	29.813	0.48	0.0329	0.0941	0.269
8	8.6037	1164.242	1.8382	2.3276	131.297	11846.819	9302.587	78.52	6.5528	8.8672	70.851
1120	0.4370	22.992	0.0054	0.1818	0.090	5.214	129.308	1.09	0.3328	0.1752	0.986
9	5.6361	792.481	0.6845	1.3733	48.891	6719.387	5053.221	75.20	11.5279	16.2090	103.356
1200	0.1074	15.650	0.0025	0.1694	0.110	7.555	32.754	0.49	0.2212	0.3222	0.709
10	4.9669	1042.011	0.6245	1.4217	44.606	6708.354	5240.015	78.11	11.1349	23.3601	117.472
1280	0.3043	20.579	0.0066	0.1786	0.456	27.235	93.979	1.44	0.6915	0.5195	2.425
11	9.1735	2115.124	1.2251	2.1592	87.505	12605.266	9893.274	78.49	10.4833	24.1714	113.059
1360	0.2074	41.793	0.0050	0.2703	0.258	52.886	81.087	0.72	0.2390	0.4829	0.985
12	6.6001	1487.905	0.9279	1.0640	66.281	8804.364	6853.099	77.84	9.9577	22.4483	103.394
1450	0.0646	29.384	0.0059	0.4654	0.373	7.091	20.652	0.24	0.1124	0.4610	0.660
13	1.8964	45.273	0.0298	-0.0751	2.127	756.508	196.090	25.92	89.1424	21.2809	92.174
1550	0.1261	1.044	0.0039	0.4092	0.281	0.613	37.270	4.93	13.1731	2.8512	21.329
Total	69.2248	10659.159	16.3584	14.3571	1168.459	92919.213	72446.931	77.97	5.9245	9.1224	62.002
	0.7717	221.938	0.0906	2.4926	5.543	67.376	240.421	0.26	0.0718	0.1948	0.359

J= 0.0032668 \bar{n} 0.0000302 (\bar{n} 0.0000325)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	4.97	250.766 \bar{n} 2.463 Ma (\bar{n} 2.610 Ma)
2. Schritt	7.47	308.441 \bar{n} 2.867 Ma (\bar{n} 3.051 Ma)
3. Schritt	9.30	293.215 \bar{n} 2.919 Ma (\bar{n} 3.085 Ma)
4. Schritt	9.45	251.216 \bar{n} 2.516 Ma (\bar{n} 2.661 Ma)
5. Schritt	10.92	225.656 \bar{n} 3.290 Ma (\bar{n} 3.382 Ma)
6. Schritt	13.19	216.128 \bar{n} 2.205 Ma (\bar{n} 2.329 Ma)
7. Schritt	12.12	239.244 \bar{n} 2.491 Ma (\bar{n} 2.625 Ma)
8. Schritt	11.24	375.606 \bar{n} 5.663 Ma (\bar{n} 5.799 Ma)
9. Schritt	4.18	524.823 \bar{n} 5.237 Ma (\bar{n} 5.500 Ma)
10. Schritt	3.82	585.970 \bar{n} 11.314 Ma (\bar{n} 11.463 Ma)
11. Schritt	7.49	567.076 \bar{n} 6.175 Ma (\bar{n} 6.430 Ma)
12. Schritt	5.67	524.991 \bar{n} 5.112 Ma (\bar{n} 5.380 Ma)
13. Schritt	0.18	474.870 \bar{n} 96.687 Ma (\bar{n} 96.700 Ma)
Total	100.00	332.750 \bar{n} 3.311 Ma (\bar{n} 3.495 Ma)

FG1 (FRJ-2)

36Ar/38Ar im Spike: 1.447E-4 +- 1.042E-5
 40Ar/38Ar im Spike: 2.942E-2 +- 2.442E-3

Letzte Spikereichung bei Run-Nr. 7427
 Initiale Spikemenge bei Run-Nr. 7427: 1.8494 +- 0.0090 nl

Diskriminierung: 288.50 +- 0.50

Ausgabedaten:

Runnr.	Probe	Einwaage (mg)	K-Gehalt (%)	40Ar* (nl/g)	40Ar* (%)	Alter (Ma)
p 8055	fg1	187.82	0.097 0.0010	1.4181 0.0367	68.6242 1.8218	341.7236 8.6405
p 8057	fg1b	209.97	0.101 0.0010	1.5194 0.0403	68.1714 1.8470	350.7110 9.0294

Diskriminierung: 290.94 ± 0.64

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4980 FG1s		Benutzter Standard:		B-Mus						
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	13.8590	31.087	0.1377	0.3559	0.742	4454.423	359.012	8.06	1868.8952	41.9210	484.129
300	0.1264	0.652	0.0362	0.0769	0.195	32.699	50.443	1.13	491.2222	11.0469	144.221
2	16.4152	354.900	0.9541	0.4463	5.138	7385.303	2534.163	34.31	319.4929	69.0750	493.230
500	0.0715	7.009	0.0217	0.1032	0.117	5.371	24.265	0.33	7.4069	2.0820	12.184
3	30.4183	1331.893	2.9033	2.2273	15.635	16341.755	7351.796	44.99	194.5583	85.1890	470.227
600	0.1385	26.303	0.0413	0.2544	0.222	14.174	47.599	0.29	2.8997	2.0717	7.335
4	35.4447	2327.240	5.2259	2.9861	28.142	20714.652	10238.322	49.43	125.9514	82.6975	363.815
700	0.2138	45.960	0.0726	0.1237	0.390	64.227	92.985	0.47	1.9025	1.9947	6.025
5	11.1996	2417.071	7.0350	2.5893	37.884	13775.878	10463.130	75.95	29.5633	63.8027	276.192
800	0.1873	47.732	0.0625	0.1138	0.334	15.270	57.882	0.43	0.5591	1.3801	2.877
6	9.4385	2483.783	10.5834	3.5118	56.992	16206.247	13412.266	82.76	16.5612	43.5815	235.337
900	0.1613	49.050	0.0613	0.1298	0.325	22.235	52.953	0.35	0.2983	0.8958	1.632
7	8.4365	904.500	7.4819	2.2406	40.290	11317.018	8820.553	77.94	20.9395	22.4497	218.926
1000	0.1233	17.863	0.0358	0.1559	0.188	38.723	53.443	0.54	0.3211	0.4556	1.675
8	9.8914	1879.610	7.6686	2.8596	41.296	15324.026	12397.569	80.90	23.9526	45.5159	300.214
1070	0.1754	37.119	0.0596	0.1641	0.318	11.438	53.465	0.35	0.4631	0.9649	2.651
9	10.8065	2582.592	6.2708	3.3919	33.769	18530.901	15334.663	82.75	32.0017	76.4790	454.110
1140	0.1437	51.001	0.0696	0.1578	0.373	7.046	43.608	0.24	0.5534	1.7310	5.185
10	8.5868	1669.568	3.5164	2.5018	18.936	14574.659	12035.618	82.58	45.3472	88.1699	635.601
1220	0.1035	32.970	0.0431	0.1033	0.231	11.833	33.265	0.24	0.7781	2.0472	7.958
11	6.1344	1214.227	2.6591	1.8941	14.320	10343.217	8529.270	82.46	42.8394	84.7951	595.638
1320	0.3073	23.979	0.0474	0.2648	0.255	6.461	91.125	0.88	2.2774	2.2540	12.362
12	10.1540	2480.655	5.3876	3.2620	29.012	20103.049	17100.050	85.06	34.9987	85.5031	589.404
1430	0.1421	48.988	0.0588	0.1878	0.315	71.013	82.770	0.51	0.6202	1.9272	7.010
13	10.4838	2094.582	4.3713	2.5912	23.539	16417.636	13317.643	81.12	44.5374	88.9820	565.760
1550	0.1744	41.363	0.0597	0.1427	0.321	7.806	52.555	0.32	0.9576	2.1349	8.026
14	2.3564	7.574	0.0624	0.1507	0.336	808.660	112.314	13.89	701.7400	22.5558	334.471
1550	0.1485	0.616	0.0125	0.1239	0.067	24.229	50.142	6.21	146.9399	4.8635	163.581
Total	183.6254	21779.281	64.2574	31.0086	346.028	186297.424	132006.368	70.86	53.0666	62.9408	381.490
	1.2426	450.098	0.6306	0.8688	3.377	117.065	403.470	0.22	0.6303	1.4385	3.902

J= 0.0006133 ± 0.0000013 (± 0.0000026)

Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.21 469.021 ± 123.038 Ma (± 123.048 Ma)
2. Schritt	1.48 476.768 ± 10.388 Ma (± 10.502 Ma)
3. Schritt	4.52 457.123 ± 6.358 Ma (± 6.530 Ma)
4. Schritt	8.13 363.346 ± 5.495 Ma (± 5.628 Ma)
5. Schritt	10.95 282.291 ± 2.779 Ma (± 2.941 Ma)
6. Schritt	16.47 243.217 ± 1.651 Ma (± 1.852 Ma)
7. Schritt	11.64 227.280 ± 1.696 Ma (± 1.870 Ma)
8. Schritt	11.93 304.878 ± 2.549 Ma (± 2.750 Ma)
9. Schritt	9.76 443.228 ± 4.565 Ma (± 4.789 Ma)
10. Schritt	5.47 593.824 ± 6.426 Ma (± 6.692 Ma)
11. Schritt	4.14 561.727 ± 10.071 Ma (± 10.227 Ma)
12. Schritt	8.38 556.667 ± 5.788 Ma (± 6.051 Ma)
13. Schritt	6.80 537.350 ± 6.667 Ma (± 6.883 Ma)
14. Schritt	0.10 336.605 ± 150.180 Ma (± 150.185 Ma)
Total	100.00 379.264 ± 3.574 Ma (± 3.790 Ma)

FG2UII (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Table with columns: Runnr., Ar36, Ar37-Ca, Ar38-K, Ar38-Cl, Ar39-K, Ar40, Ar40*, Ar40* (%), Ar36/Ar39, Ar37/Ar39, Ar40*/Ar39. Rows include individual steps (1-23) and a Total row.

J = 0.0032044 ± 0.0000405 (± 0.0000422)

Table with columns: Ar39-Entgasung (%), Alter. Rows list steps 1-23 and a Total row with corresponding gas release percentages and ages.

FG2UIIp (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	Benutzter Standard:										B-Mus
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1 400	6.9847 0.0793	67.683 1.343	0.0603 0.0040	0.6008 0.2594	4.308 0.287	2213.099 2.836	149.060 23.993	6.74 1.08	162.1329 10.9432	15.7109 1.0908	34.601 6.026
2 470	4.3868 0.2402	70.250 1.398	0.1328 0.0028	0.2295 0.0829	9.488 0.198	1525.572 0.761	229.141 71.040	15.02 4.66	46.2338 2.7086	7.4038 0.2132	24.150 7.504
3 540	5.0106 0.1853	154.727 3.066	0.2409 0.0028	0.2840 0.0730	17.204 0.197	2052.856 4.559	571.979 55.031	27.86 2.68	29.1239 1.1274	8.9934 0.2058	33.246 3.221
4 610	10.5365 0.0716	665.129 13.136	0.6214 0.0033	1.3456 0.2593	44.383 0.202	4385.318 1.946	1271.171 22.189	28.99 0.51	23.7401 0.1943	14.9862 0.3038	28.641 0.517
5 680	8.1152 0.1432	1063.202 20.996	0.9161 0.0035	1.2591 0.0772	65.436 0.169	4393.008 4.861	1994.047 42.870	45.39 0.98	12.4018 0.2211	16.2480 0.3236	30.473 0.660
6 750	1.8791 0.2437	549.185 10.846	1.2677 0.0051	0.7932 0.2431	90.552 0.259	3089.854 5.175	2533.326 72.207	81.99 2.34	2.0751 0.2692	6.0648 0.1210	27.976 0.801
7 820	3.5069 0.3301	600.669 11.862	1.8773 0.0128	1.0807 0.7670	134.095 0.834	4690.079 4.615	3651.908 97.671	77.86 2.08	2.6153 0.2467	4.4794 0.0927	27.234 0.748
8 890	8.0443 0.1185	431.462 8.520	3.9491 0.0180	1.5773 0.2203	282.075 1.004	9524.311 24.840	7143.272 43.206	75.00 0.49	2.8518 0.0432	1.5296 0.0307	25.324 0.178
9 960	7.2254 0.1230	374.834 7.403	3.5789 0.0109	1.4395 0.1151	255.637 0.279	8515.195 10.311	6376.516 38.021	74.88 0.46	2.8264 0.0482	1.4663 0.0290	24.944 0.151
10 1030	11.5873 0.0727	528.988 10.447	4.9644 0.0161	2.5568 0.3245	354.604 0.541	12249.354 12.212	8820.352 25.689	72.01 0.22	3.2677 0.0211	1.4918 0.0295	24.874 0.082
11 1100	8.9214 0.2648	1065.865 21.049	2.9060 0.0086	2.4190 0.2689	207.572 0.172	8016.272 18.976	5377.096 80.704	67.08 1.02	4.2980 0.1276	5.1349 0.1015	25.905 0.389
12 1170	4.4011 0.0661	983.557 19.423	0.8168 0.0030	1.8811 0.1687	58.346 0.138	3148.008 3.300	1846.672 19.990	58.66 0.64	7.5431 0.1147	16.8575 0.3353	31.651 0.351
13 1240	2.3861 0.0557	764.946 15.106	0.4207 0.0030	0.8684 0.1499	30.051 0.198	1772.145 2.049	1066.642 16.657	60.19 0.94	7.9399 0.1927	25.4545 0.5300	35.494 0.602
14 1330	2.3067 0.2883	646.738 12.773	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	21.503 0.140	1465.804 2.016	783.874 85.235	53.48 5.82	10.7275 1.3427	30.0771 0.6254	36.455 3.971
15 1440	2.3772 0.3305	865.941 17.101	0.3252 0.0026	0.9052 0.1444	23.230 0.173	1660.948 0.685	958.156 97.668	57.69 5.88	10.2334 1.4247	37.2768 0.7868	41.246 4.216
16 1550	3.1795 0.5813	1506.728 29.759	0.3611 0.0028	1.0014 0.1891	25.790 0.184	2160.708 5.421	1220.802 171.864	56.50 7.96	12.3284 2.2556	58.4230 1.2270	47.336 6.673
Total	90.8487 1.0405	10339.904 212.614	22.7398 0.1429	17.5096 1.0838	1624.273 9.088	70862.531 37.236	43994.014 314.579	62.08 0.45	5.5932 0.0713	6.3659 0.1357	27.085 0.246

J = 0.0033009 ± 0.0000135 (± 0.0000182)

Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt 0.27	195.109 ± 32.218 Ma (± 32.225 Ma)
2. Schritt 0.58	138.371 ± 41.392 Ma (± 41.394 Ma)
3. Schritt 1.06	187.855 ± 17.301 Ma (± 17.313 Ma)
4. Schritt 2.73	162.974 ± 2.882 Ma (± 2.939 Ma)
5. Schritt 4.03	172.915 ± 3.633 Ma (± 3.684 Ma)
6. Schritt 5.57	159.353 ± 4.413 Ma (± 4.449 Ma)
7. Schritt 8.26	155.300 ± 4.131 Ma (± 4.167 Ma)
8. Schritt 17.37	144.835 ± 1.130 Ma (± 1.241 Ma)
9. Schritt 15.74	142.744 ± 1.003 Ma (± 1.123 Ma)
10. Schritt 21.83	142.359 ± 0.717 Ma (± 0.877 Ma)
11. Schritt 12.78	148.024 ± 2.214 Ma (± 2.275 Ma)
12. Schritt 3.59	179.273 ± 2.015 Ma (± 2.111 Ma)
13. Schritt 1.85	199.877 ± 3.300 Ma (± 3.372 Ma)
14. Schritt 1.32	204.992 ± 21.123 Ma (± 21.135 Ma)
15. Schritt 1.43	230.284 ± 22.114 Ma (± 22.128 Ma)
16. Schritt 1.59	261.925 ± 34.380 Ma (± 34.392 Ma)
Total	100.00 154.489 ± 1.474 Ma (± 1.572 Ma)

FG2UIIs (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4881 FG2UIIs		Benutzter Standard:				B-Mus				
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	8.5069	91.751	0.1021	0.5816	7.293	2775.806	261.913	9.44	116.6434	12.5805	35.912
400	0.0826	1.812	0.0017	0.2551	0.116	3.723	25.235	0.91	2.1755	0.3191	3.507
2	4.5598	78.376	0.1775	0.5225	12.678	1611.439	263.827	16.37	35.9663	6.1820	20.810
470	0.0594	1.564	0.0021	0.1679	0.147	18.580	25.715	1.61	0.6269	0.1426	2.043
3	8.1882	200.532	0.4146	0.8424	29.612	3305.273	885.252	26.78	27.6513	6.7719	29.895
540	0.1294	4.272	0.0019	0.1605	0.104	1.104	38.577	1.17	0.4476	0.1462	1.307
4	14.9393	749.350	0.9427	0.8251	67.334	6245.324	1829.816	29.30	22.1867	11.1288	27.175
610	0.1036	14.798	0.0028	2.9330	0.061	4.803	32.288	0.52	0.1552	0.2200	0.480
5	9.9528	1255.830	1.3870	1.1501	99.074	5898.267	2955.819	50.11	10.0459	12.6757	29.835
680	0.1277	24.800	0.0050	0.1223	0.220	2.051	38.277	0.65	0.1308	0.2519	0.392
6	2.2448	559.135	1.9679	0.8801	140.566	4529.081	3863.771	85.31	1.5970	3.9777	27.487
750	0.2003	11.042	0.0100	0.1393	0.593	16.820	61.561	1.40	0.1427	0.0803	0.453
7	5.2606	649.754	3.2025	0.9593	228.748	7507.096	5949.387	79.25	2.2997	2.8405	26.008
820	0.0924	12.832	0.0112	0.4130	0.459	5.156	27.961	0.38	0.0406	0.0564	0.133
8	13.2634	497.479	6.9841	2.9484	498.862	16473.279	12546.955	76.17	2.6587	0.9972	25.151
890	0.1797	9.831	0.0496	0.1234	3.247	132.242	142.735	1.06	0.0400	0.0207	0.330
9	9.4959	397.179	5.4138	2.3590	386.699	12552.538	9741.074	77.60	2.4556	1.0271	25.190
960	0.1834	7.844	0.0170	0.1277	0.509	7.924	26.521	0.22	0.0218	0.0203	0.076
10	18.2141	644.192	8.7205	3.7134	622.895	20883.244	15492.251	74.19	2.9241	1.0342	24.871
1030	0.0745	12.722	0.0314	0.1205	1.370	19.121	31.178	0.16	0.0136	0.0205	0.074
11	12.1417	949.749	4.5774	3.1884	326.958	11797.407	8204.956	69.55	3.7135	2.9048	25.095
1100	0.1430	18.755	0.0152	0.1044	0.546	19.400	47.084	0.42	0.0442	0.0576	0.150
12	6.3806	1228.702	1.6467	1.8777	117.623	5367.232	3480.128	64.84	5.4246	10.4461	29.587
1170	0.0721	24.265	0.0050	0.1731	0.129	6.309	22.545	0.43	0.0616	0.2066	0.194
13	3.2332	1102.986	0.6697	0.7959	47.836	2736.691	1780.601	65.06	6.7590	23.0576	37.223
1240	0.0992	21.782	0.0029	0.2933	0.156	4.958	29.807	1.10	0.2086	0.4615	0.635
14	4.7256	2552.980	1.0473	2.0973	74.807	4630.364	3232.898	69.82	6.3171	34.1277	43.217
1130	0.1889	50.432	0.0089	0.1728	0.600	33.653	65.240	1.50	0.2575	0.7276	0.938
15	0.8375	16.560	0.0167	0.2378	1.193	245.120	-2.385	-0.97	70.1837	13.8771	-1.999
1440	0.1213	0.366	0.0014	0.1676	0.097	2.705	35.939	-14.66	11.6637	1.1729	30.117
16	0.8675	0.000	0.0000	0.0000	0.878	246.331	-10.041	-4.08	98.7987	0.0000	-11.435
1550	0.0846	0.000	0.0000	0.0000	0.199	0.728	25.030	-10.16	24.3360	0.0000	28.622
Total	122.8121	10974.557	37.2828	22.8047	2663.058	106804.492	70476.224	65.99	4.6117	4.1210	26.464
	0.6341	228.893	0.2420	3.0360	15.520	142.107	246.678	0.25	0.0359	0.0892	0.180

J = 0.0033280 ± 0.0000137 (± 0.0000184)

Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.27
2. Schritt	0.48
3. Schritt	1.11
4. Schritt	2.53
5. Schritt	3.72
6. Schritt	5.28
7. Schritt	8.59
8. Schritt	18.73
9. Schritt	14.52
10. Schritt	23.39
11. Schritt	12.28
12. Schritt	4.42
13. Schritt	1.80
14. Schritt	2.81
15. Schritt	0.04
16. Schritt	0.03
Total	100.00

203.677 ± 18.825 Ma (± 18.839 Ma)
120.805 ± 11.479 Ma (± 11.487 Ma)
171.112 ± 7.168 Ma (± 7.194 Ma)
156.198 ± 2.714 Ma (± 2.770 Ma)
170.782 ± 2.243 Ma (± 2.322 Ma)
157.916 ± 2.569 Ma (± 2.628 Ma)
149.764 ± 0.943 Ma (± 1.081 Ma)
145.020 ± 1.914 Ma (± 1.982 Ma)
145.237 ± 0.712 Ma (± 0.879 Ma)
143.469 ± 0.701 Ma (± 0.866 Ma)
144.708 ± 1.009 Ma (± 1.132 Ma)
169.431 ± 1.254 Ma (± 1.388 Ma)
210.691 ± 3.488 Ma (± 3.565 Ma)
242.430 ± 5.014 Ma (± 5.083 Ma)
-12.040 ± 182.033 Ma (± 182.033 Ma)
-69.996 ± 178.644 Ma (± 178.644 Ma)
Total 152.281 ± 1.160 Ma (± 1.279 Ma)

FG3A, B, C, E (konventionell)

Diskriminierung: 288.50 ± 0.50 36Ar/38Ar im Spike: $1.447E-4 \pm 1.042E-5$ 40Ar/38Ar im Spike: $2.942E-2 \pm 2.442E-3$

Letzte Spikeeichung bei Run-Nr. 7427

Initiale Spikemenge bei Run-Nr. 7427: 1.8494 ± 0.0090 nl

Ausgabedaten:

Runnr.	Probe	Einwaage (mg)	K-Gehalt (%)	40Ar* (nl/g)	40Ar* (%)	Alter (Ma)
p 8058	fg3e	209.73	0.980 0.0098	5.7238 0.2433	61.7106 2.6509	144.3681 6.0585
p 8111	fg3a	302.24	1.100 0.0110	7.0936 0.1377	78.3455 1.5916	158.7569 3.3184
p 8114	fg3c	302.31	1.210 0.0121	7.3659 0.1803	73.9629 1.8550	150.2246 3.8114
p 8142	FG3b	140.47	0.890 0.0089	6.2222 0.2686	60.6954 2.6417	171.4976 7.2496

FG3/4BIIp (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 \bar{n} 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4870 FG3/4BIIp				Benutzter Standard:				B-Mus			
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1	2.7217	11.589	0.0516	0.3432	3.685	1083.934	279.623	25.80	73.8614	3.1452	75.884	
400	1.8667	0.364	0.0033	0.4634	0.232	32.771	552.580	50.99	50.8715	0.2214	150.036	
2	2.9676	19.244	0.1047	-0.0436	7.480	1076.407	199.365	18.52	39.6769	2.5728	26.655	
470	0.1214	0.383	0.0014	0.2126	0.100	2.525	36.000	3.34	1.7067	0.0616	4.826	
3	4.4446	64.375	0.2851	0.6635	20.366	2124.221	810.555	38.16	21.8231	3.1608	39.799	
540	0.1996	1.279	0.0030	0.1581	0.203	1.607	59.051	2.78	1.0037	0.0703	2.926	
4	10.3785	340.047	0.4967	1.7775	35.482	4362.870	1295.529	29.69	29.2503	9.5837	36.513	
610	0.1212	6.721	0.0027	0.0903	0.167	6.543	36.945	0.85	0.3684	0.1948	1.055	
5	9.1191	437.217	0.4934	0.7228	35.246	4071.759	1376.577	33.81	25.8725	12.4046	39.056	
680	0.0803	8.635	0.0017	0.1525	0.072	3.047	24.544	0.60	0.2338	0.2463	0.701	
6	3.3155	322.846	0.6069	0.2327	43.348	2340.741	1360.400	58.12	7.6486	7.4478	31.383	
750	0.0984	6.377	0.0030	0.3826	0.171	5.897	29.725	1.28	0.2289	0.1500	0.697	
7	3.3277	331.716	0.7930	0.4455	56.643	2771.998	1787.855	64.50	5.8750	5.8563	31.564	
820	0.2117	6.561	0.0041	0.1451	0.245	5.163	62.805	2.27	0.3746	0.1186	1.117	
8	7.8228	362.017	1.9581	1.2788	139.861	6745.628	4432.037	65.70	5.5932	2.5884	31.689	
900	0.1110	7.154	0.0108	0.4111	0.660	34.659	47.962	0.79	0.0837	0.0526	0.374	
9	6.3142	239.845	1.4014	0.8009	100.098	5064.263	3197.019	63.13	6.3080	2.3961	31.939	
970	0.1707	4.737	0.0046	0.0661	0.157	7.620	51.144	1.01	0.1708	0.0475	0.513	
10	10.1095	399.429	1.7450	1.0759	124.646	6614.381	3625.279	54.81	8.1106	3.2045	29.085	
1040	0.1156	7.888	0.0059	0.1153	0.223	9.613	36.020	0.55	0.0939	0.0635	0.294	
11	7.4947	650.546	0.8649	1.8636	61.781	4306.493	2090.952	48.55	12.1310	10.5299	33.845	
1110	0.2328	12.850	0.0027	0.2803	0.080	3.222	69.010	1.60	0.3771	0.2084	1.118	
12	5.9623	728.300	0.5717	1.2886	40.834	3481.550	1719.114	49.38	14.6014	17.8357	42.100	
1180	0.1280	14.384	0.0032	0.1553	0.199	1.904	38.043	1.09	0.3214	0.3628	0.954	
13	3.9146	604.561	0.3958	0.5903	28.271	2399.702	1242.550	51.78	13.8466	21.3844	43.951	
1250	0.0487	11.939	0.0019	0.6401	0.106	4.309	15.196	0.64	0.1797	0.4298	0.562	
14	2.8963	423.057	0.2350	0.6375	16.788	1611.255	755.171	46.87	17.2521	25.2001	44.983	
1350	0.1080	8.369	0.0028	0.3119	0.191	20.029	37.714	2.41	0.6726	0.5753	2.304	
15	2.0015	261.220	0.1226	0.3092	8.755	981.829	390.261	39.75	22.8613	29.8368	44.576	
1450	0.1449	5.181	0.0021	0.1551	0.147	16.921	46.051	4.74	1.6989	0.7760	5.313	
16	1.4705	68.030	0.0270	0.0901	1.926	468.312	33.755	7.21	76.3441	35.3195	17.525	
1550	0.0956	1.353	0.0044	0.1316	0.312	0.391	28.271	6.04	13.3216	5.7622	14.950	
Total	84.2611	5264.039	10.1529	12.0764	725.210	49505.341	24596.042	49.68	11.6189	7.2586	33.916	
	1.9551	108.447	0.0609	1.1516	3.823	57.169	582.800	1.18	0.2765	0.1544	0.823	

J = 0.0031731 \bar{n} 0.0000275 (\bar{n} 0.0000299)

Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.51
2. Schritt	1.03
3. Schritt	2.81
4. Schritt	4.89
5. Schritt	4.86
6. Schritt	5.98
7. Schritt	7.81
8. Schritt	19.29
9. Schritt	13.80
10. Schritt	17.19
11. Schritt	8.52
12. Schritt	5.63
13. Schritt	3.90
14. Schritt	2.31
15. Schritt	1.21
16. Schritt	0.27
Total	100.00

389.227 \bar{n} 692.219 Ma (\bar{n} 692.220 Ma)	
146.477 \bar{n} 25.503 Ma (\bar{n} 25.508 Ma)	
214.551 \bar{n} 14.977 Ma (\bar{n} 14.996 Ma)	
197.772 \bar{n} 5.653 Ma (\bar{n} 5.695 Ma)	
210.773 \bar{n} 3.966 Ma (\bar{n} 4.033 Ma)	
171.263 \bar{n} 3.895 Ma (\bar{n} 3.941 Ma)	
172.203 \bar{n} 5.985 Ma (\bar{n} 6.016 Ma)	
172.853 \bar{n} 2.415 Ma (\bar{n} 2.490 Ma)	
174.154 \bar{n} 3.033 Ma (\bar{n} 3.094 Ma)	
159.256 \bar{n} 2.029 Ma (\bar{n} 2.106 Ma)	
184.032 \bar{n} 5.975 Ma (\bar{n} 6.009 Ma)	
226.211 \bar{n} 5.158 Ma (\bar{n} 5.218 Ma)	
235.535 \bar{n} 3.413 Ma (\bar{n} 3.509 Ma)	
240.712 \bar{n} 11.707 Ma (\bar{n} 11.737 Ma)	
238.671 \bar{n} 26.717 Ma (\bar{n} 26.730 Ma)	
97.631 \bar{n} 81.076 Ma (\bar{n} 81.077 Ma)	
Total	184.400 \bar{n} 4.519 Ma (\bar{n} 4.565 Ma)

FG3/4BIII (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4895 FG3/4BIII		Benutzter Standard:				B-Mus					
Schritt	Ar36	Ar37-Ca	Ar38-K	Ar38-Cl	Ar39-K	Ar40	Ar40*	Ar40*	Ar36/Ar39	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
T [°C]	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(%)	(*100)			
1	3.2906	5.913	0.1081	-0.0338	7.720	1061.165	88.670	8.36	42.6241	0.7659	11.485	
400	0.1672	0.285	0.0369	0.2001	2.639	3.723	49.580	4.67	14.7310	0.2644	7.527	
2	2.0949	12.760	0.1075	0.1246	7.676	850.112	230.967	27.17	27.2897	1.6622	30.088	
470	0.1155	0.282	0.0020	0.2744	0.141	0.870	34.156	4.02	1.5854	0.0478	4.484	
3	4.4992	61.942	0.3547	0.2569	25.332	2190.871	861.009	39.30	17.7606	2.4452	33.989	
540	0.1721	1.230	0.0019	0.1730	0.115	1.606	50.966	2.33	0.6843	0.0498	2.018	
4	14.8780	403.495	0.7189	1.9225	51.353	6203.679	1806.518	29.12	28.9719	7.8572	35.178	
610	0.0772	7.969	0.0028	0.2228	0.134	13.567	28.033	0.46	0.1683	0.1565	0.554	
5	4.2257	446.445	0.6675	0.9035	47.680	3082.351	1832.996	59.47	8.8625	9.3633	38.444	
680	0.0565	8.817	0.0031	0.1097	0.171	2.271	17.043	0.55	0.1227	0.1879	0.383	
6	1.6530	314.345	0.7973	0.7816	56.949	2446.194	1956.949	80.00	2.9025	5.5198	34.363	
750	0.0679	6.208	0.0037	0.2380	0.204	3.517	20.396	0.84	0.1197	0.1108	0.379	
7	2.7730	325.488	1.0301	0.5102	73.580	3221.723	2401.269	74.53	3.7687	4.4236	32.635	
820	0.0476	6.429	0.0041	0.1709	0.204	6.063	15.404	0.50	0.0655	0.0882	0.228	
8	7.5818	315.518	2.0799	1.0028	148.564	7151.359	4908.867	68.64	5.1034	2.1238	33.042	
890	0.1425	6.231	0.0064	0.1112	0.168	3.465	42.499	0.60	0.0961	0.0420	0.288	
9	8.1013	296.029	2.1814	0.6390	155.814	7412.398	5016.295	67.67	5.1993	1.8999	32.194	
960	0.1234	5.847	0.0083	0.2370	0.395	17.849	40.893	0.58	0.0803	0.0378	0.275	
10	8.0154	272.515	1.6334	1.1665	116.673	5906.111	3535.932	59.87	6.8700	2.3357	30.306	
1030	0.1004	5.383	0.0052	0.1808	0.156	16.185	34.142	0.60	0.0865	0.0462	0.295	
11	7.2694	488.063	1.0878	1.5176	77.701	4542.571	2393.368	52.69	9.3556	6.2813	30.802	
1100	0.0891	9.640	0.0041	0.1785	0.194	15.816	31.019	0.71	0.1170	0.1251	0.407	
12	5.6201	512.194	0.5967	1.0185	42.624	3275.381	1614.057	49.28	13.1850	12.0164	37.867	
1170	0.0941	10.115	0.0033	0.1523	0.201	5.163	28.487	0.87	0.2293	0.2440	0.692	
13	4.4795	544.793	0.4821	1.1072	34.432	2702.177	1378.014	51.00	13.0094	15.8221	40.021	
1240	0.0893	10.760	0.0023	0.2467	0.131	4.264	26.867	1.00	0.2640	0.3182	0.795	
14	3.6158	590.478	0.4254	0.9112	30.388	2410.678	1341.794	55.66	11.8986	19.4312	44.155	
1330	0.0689	11.662	0.0014	0.0666	0.055	1.973	20.570	0.85	0.2277	0.3853	0.682	
15	2.5511	517.722	0.3293	0.5340	23.524	1877.450	1123.274	59.83	10.8446	22.0082	47.750	
1440	0.2442	10.225	0.0019	0.1605	0.118	4.943	72.346	3.86	1.0395	0.4484	3.085	
16	0.7291	99.491	0.0522	0.1658	3.729	383.496	167.992	43.81	19.5499	26.6771	45.045	
1550	0.1168	1.974	0.0012	0.0650	0.088	0.651	34.509	9.00	3.1641	0.8212	9.314	
Total	81.3776	5207.190	12.6524	12.5280	903.741	54717.715	30657.971	56.03	9.0045	5.7618	33.923	
	0.5224	107.025	0.0809	0.7421	5.173	34.232	165.642	0.30	0.0774	0.1229	0.267	

J = 0.0031336 ± 0.0000122 (± 0.0000168)

Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.85
2. Schritt	0.85
3. Schritt	2.80
4. Schritt	5.68
5. Schritt	5.28
6. Schritt	6.30
7. Schritt	8.14
8. Schritt	16.44
9. Schritt	17.24
10. Schritt	12.91
11. Schritt	8.60
12. Schritt	4.72
13. Schritt	3.81
14. Schritt	3.36
15. Schritt	2.60
16. Schritt	0.41
Total	100.00

Alter	Alter (±)
63.790 ±	41.077 Ma (± 41.077 Ma)
162.549 ±	23.171 Ma (± 23.179 Ma)
182.590 ±	10.332 Ma (± 10.351 Ma)
188.658 ±	2.904 Ma (± 2.978 Ma)
205.208 ±	2.075 Ma (± 2.195 Ma)
184.503 ±	2.050 Ma (± 2.150 Ma)
175.659 ±	1.339 Ma (± 1.474 Ma)
177.748 ±	1.618 Ma (± 1.734 Ma)
173.398 ±	1.551 Ma (± 1.666 Ma)
163.678 ±	1.642 Ma (± 1.741 Ma)
166.235 ±	2.185 Ma (± 2.262 Ma)
202.296 ±	3.574 Ma (± 3.643 Ma)
213.149 ±	4.070 Ma (± 4.137 Ma)
233.799 ±	3.490 Ma (± 3.583 Ma)
251.563 ±	15.196 Ma (± 15.221 Ma)
238.210 ±	46.148 Ma (± 46.155 Ma)
Total	182.256 ± 1.522 Ma (± 1.651 Ma)

B.1.1.3 Bande-Médiane-Andesit

Tabelle B.2: Befüllungen und Einwaagen für die Bestrahlung, angegeben jeweils Probenname und Einwaage [mg]

Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])
BM3	MO4	BM4	WM212 (10.95)	VABM3 (212.55)	WM213 (13.00)
WM232 (11.85)	VABM5A (237.55)	WM233 (12.70)	WM231 (11.00)	VABM5B (211.60)	WM232 (11.85)
HM55 (14.51)	VABM6A (3.80)	HM56 (15.42)	HM56 (15.42)	VABM6A2 (117.90)	HM57 (11.10)
HM57 (11.10)	VABM6B (40.85)	HM58 (14.31)	HM58 (14.31)	VABM6B2 (126.00)	HM59 (13.82)

MO4 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 278.75 ± 0.37

***** Version vom 22.04.95 *****

Runnr.:	4067 MO4		Benutzter Standard: B-Mus									
Schritt	Ar36	Ar37-Ca	Ar38-K	Ar38-Cl	Ar39-K	Ar40	Ar40*	Ar40*	Ar36/Ar39	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
T [°C]	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(fA)	(%)	(*100)		
1	18.1688	42.2103	11.3339	12.0701	87.184	15749.431	10379.427	65.90	20.8395	0.4842	119.052	
580	0.2517	0.9182	0.8737	0.9635	0.434	2.078	74.734	0.47	0.3067	0.0108	1.042	
2	24.6367	129.5358	22.1571	11.0296	170.439	31508.447	24226.086	76.89	14.4548	0.7600	142.139	
650	0.1592	2.5750	1.7046	1.7924	0.194	20.895	52.381	0.17	0.0948	0.0151	0.347	
3	25.9922	206.0581	31.1529	10.8388	239.638	45699.423	38015.620	83.19	10.8464	0.8599	158.638	
700	0.1186	4.0718	2.3964	2.4028	0.115	21.822	42.536	0.10	0.0498	0.0170	0.193	
4	12.0014	276.9326	30.9219	5.0599	237.861	45285.538	41736.030	92.16	5.0456	1.1643	175.464	
750	0.1775	5.4924	2.3789	2.3814	0.272	28.002	59.658	0.14	0.0748	0.0231	0.321	
5	8.0394	366.2251	23.4382	2.8812	180.294	36444.521	34066.529	93.48	4.4591	2.0313	188.950	
800	0.2178	7.2329	1.8030	1.8106	0.131	13.977	65.937	0.18	0.1208	0.0401	0.391	
6	3.8141	473.2760	13.7367	1.6982	105.667	21695.574	20567.123	94.80	3.6096	4.4790	194.642	
850	0.1594	9.3479	1.0567	1.0663	0.084	3.059	47.216	0.22	0.1508	0.0885	0.473	
7	1.3486	563.6419	6.3508	0.2772	48.852	9995.964	9596.819	96.01	2.7606	11.5377	196.446	
900	0.0299	11.1362	0.4887	0.4926	0.104	13.748	16.349	0.21	0.0614	0.2293	0.537	
8	1.6050	598.5388	6.7569	-0.0448	51.976	10636.227	10161.277	95.53	3.0879	11.5156	195.498	
950	0.0172	11.8211	0.5198	0.5204	0.020	8.392	9.840	0.12	0.0332	0.2275	0.204	
9	1.9269	643.4420	7.3130	0.1817	56.254	11543.541	10973.408	95.06	3.4254	11.4381	195.069	
1000	0.0189	12.7081	0.5627	0.5663	0.087	4.794	7.406	0.08	0.0340	0.2266	0.329	
10	1.5658	566.5202	6.3438	0.1916	48.798	9964.249	9500.932	95.35	3.2087	11.6095	194.699	
1050	0.0250	11.1889	0.4882	0.4883	0.104	10.826	13.124	0.17	0.0517	0.2306	0.494	
11	1.4138	401.9277	4.5009	0.0060	34.622	7254.244	6836.028	94.23	4.0834	11.6090	197.447	
1100	0.0299	7.9401	0.3474	0.3637	0.219	9.549	13.026	0.22	0.0902	0.2409	1.307	
12	1.7831	157.2090	1.7703	0.1348	13.618	3197.853	2670.764	83.52	13.0938	11.5442	196.119	
1200	0.0217	3.1047	0.1362	0.1662	0.024	0.476	6.471	0.20	0.1611	0.2289	0.587	
13	4.7036	191.9926	5.8826	0.1870	45.250	10122.292	8731.786	86.26	10.3946	4.2429	192.966	
1400	0.0844	3.7975	0.4539	0.4810	0.278	26.992	36.803	0.43	0.1972	0.0879	1.436	
Total	106.9994	4617.5102	171.6589	44.5112	1320.453	259097.304	227461.828	87.79	8.1032	3.4969	172.260	
	0.4834	95.6361	13.2350	13.2583	6.899	55.907	159.162	0.06	0.0560	0.0747	0.908	

J= 0.0010290 ± 0.0000041 (± 0.0000056)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	6.60	208.483 ± 1.894 Ma (± 2.028 Ma)
2. Schritt	12.91	246.267 ± 1.076 Ma (± 1.370 Ma)
3. Schritt	18.15	272.791 ± 1.054 Ma (± 1.408 Ma)
4. Schritt	18.01	299.446 ± 1.209 Ma (± 1.580 Ma)
5. Schritt	13.65	320.529 ± 1.318 Ma (± 1.705 Ma)
6. Schritt	8.00	329.352 ± 1.404 Ma (± 1.790 Ma)
7. Schritt	3.70	332.142 ± 1.465 Ma (± 1.843 Ma)
8. Schritt	3.94	330.676 ± 1.244 Ma (± 1.670 Ma)
9. Schritt	4.26	330.013 ± 1.305 Ma (± 1.714 Ma)
10. Schritt	3.70	329.441 ± 1.422 Ma (± 1.804 Ma)
11. Schritt	2.62	333.686 ± 2.353 Ma (± 2.607 Ma)
12. Schritt	1.03	331.637 ± 1.509 Ma (± 1.877 Ma)
13. Schritt	3.43	326.759 ± 2.523 Ma (± 2.753 Ma)
Total	100.00	294.401 ± 1.795 Ma (± 2.055 Ma)

VABM3 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 283.36 ± 0.84

***** Version vom 27.05.99 *****

Table with columns: Runnr., Ar36 (fA), Ar37-Ca (fA), Ar38-K (fA), Ar38-Cl (fA), Ar39-K (fA), Ar40 (fA), Ar40* (fA), Ar40* (%), Ar36/Ar39 (*100), Ar37/Ar39, Ar40*/Ar39. Rows include data for 1-25 steps and a Total row.

J= 0.0031570 ± 0.0000430 (± 0.0000446)

Table with columns: Alter, Ar39-Entgasung (%). Rows show age and degassing percentage for 1-25 steps and a Total row.

VABM6A (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Table with columns: Runnr., Ar36, Ar37-Ca, Ar38-K, Ar38-Cl, Ar39-K, Ar40, Ar40* (fA), Ar40* (%), Ar36/Ar39 (*100), Ar37/Ar39, Ar40*/Ar39. Includes data for steps 1-3 and a Total row.

J= 0.0032125 ± 0.0000116 (± 0.0000166)

Table with columns: Ar39-Entgasung (%), Alter. Includes data for 1., 2., 3. Schritt and a Total row.

VABM6A2 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Table with columns: Runnr., Ar36, Ar37-Ca, Ar38-K, Ar38-Cl, Ar39-K, Ar40, Ar40* (fA), Ar40* (%), Ar36/Ar39 (*100), Ar37/Ar39, Ar40*/Ar39. Includes data for steps 1-16 and a Total row.

J= 0.0032304 ± 0.0000064 (± 0.0000135)

Table with columns: Ar39-Entgasung (%), Alter. Includes data for steps 1-16 and a Total row.

VABM6B (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4868 VABM6B		Benutzter Standard:				B-Mus					
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1 500	1.6898 0.1057	14.020 0.845	0.1238 0.0017	-0.2386 0.1629	8.842 0.119	832.045 13.042	332.597 33.851	39.97 4.12	19.1109 1.2222	1.5857 0.0979	37.616 3.862	
2 600	2.5278 0.2546	58.544 1.281	0.3386 0.0044	0.7831 0.2842	24.188 0.305	2082.136 27.551	1334.826 80.140	64.11 3.94	10.4509 1.0609	2.4204 0.0611	55.186 3.386	
3 700	5.3137 0.1239	127.499 2.523	0.5949 0.0053	0.4033 0.0953	42.493 0.355	4026.552 17.716	2455.748 40.790	60.99 1.05	12.5048 0.3097	3.0004 0.0645	57.791 1.075	
4 800	1.4680 0.2924	152.065 3.044	0.6883 0.0082	0.1667 0.1607	49.165 0.568	3257.630 52.508	2823.136 101.101	86.66 3.40	2.9859 0.5956	3.0929 0.0715	57.421 2.161	
5 880	1.6907 0.2966	115.093 2.276	0.7301 0.0031	0.1721 0.1844	52.152 0.165	3402.098 6.752	2901.774 87.922	85.29 2.59	3.2418 0.5689	2.2069 0.0442	55.641 1.695	
6 960	2.1940 0.0728	75.061 1.488	0.6824 0.0033	1.1868 0.5798	48.744 0.194	3151.474 2.662	2502.466 21.729	79.41 0.69	4.5011 0.1505	1.5399 0.0311	51.339 0.490	
7 1040	4.1921 0.1369	45.999 0.915	0.4327 0.0050	0.1606 0.2145	30.910 0.348	3030.109 41.351	1790.902 57.911	59.10 2.07	13.5623 0.4686	1.4881 0.0340	57.939 1.984	
8 1120	2.7363 0.0624	138.306 2.739	0.8186 0.0064	0.8182 0.0335	58.475 0.422	4537.466 36.660	3728.068 41.076	82.16 1.12	4.6795 0.1120	2.3652 0.0499	63.755 0.840	
9 1200	3.1760 0.2944	195.721 3.868	0.6083 0.0078	0.4709 0.0991	43.448 0.543	4006.344 8.534	3067.236 87.441	76.56 2.19	7.3098 0.6838	4.5047 0.1053	70.595 2.198	
10 1280	2.5354 0.2395	179.632 3.696	0.4401 0.0064	0.4987 0.1428	31.438 0.449	2968.775 49.539	2219.130 86.392	74.75 3.17	8.0648 0.7704	5.7139 0.1431	70.589 2.927	
11 1360	2.4914 0.1642	160.891 3.178	0.3787 0.0029	0.3413 0.1987	27.052 0.194	2689.592 6.774	1953.005 49.004	72.61 1.83	9.2096 0.6104	5.9474 0.1250	72.194 1.884	
12 1450	1.4729 0.1162	29.372 0.947	0.0733 0.0044	0.1213 0.1673	5.238 0.312	789.423 0.864	354.116 34.351	44.86 4.35	28.1215 2.7803	5.6081 0.3801	67.611 7.698	
13 1550	1.3074 0.2235	13.712 0.309	0.0294 0.0027	0.1470 0.1983	2.099 0.194	515.775 0.531	129.421 66.051	25.09 12.81	62.2906 12.1058	6.5331 0.6216	61.664 31.983	
Total	32.7954 0.7277	1305.914 27.175	5.9394 0.0374	5.0313 0.8352	424.244 2.381	35289.418 98.390	25592.425 237.300	72.52 0.70	7.7303 0.1769	3.0782 0.0663	60.325 0.654	

J= 0.0032450 ± 0.0000082 (± 0.0000145)

	Ar39-Entgasung (%)		Alter
1. Schritt	2.08	207.778 ±	20.154 Ma (± 20.167 Ma)
2. Schritt	5.70	297.196 ±	16.825 Ma (± 16.855 Ma)
3. Schritt	10.02	310.084 ±	5.347 Ma (± 5.449 Ma)
4. Schritt	11.59	308.259 ±	10.688 Ma (± 10.739 Ma)
5. Schritt	12.29	299.450 ±	8.435 Ma (± 8.496 Ma)
6. Schritt	11.49	277.992 ±	2.547 Ma (± 2.718 Ma)
7. Schritt	7.29	310.812 ±	9.803 Ma (± 9.859 Ma)
8. Schritt	13.78	339.247 ±	4.148 Ma (± 4.302 Ma)
9. Schritt	10.24	372.126 ±	10.502 Ma (± 10.575 Ma)
10. Schritt	7.41	372.094 ±	13.969 Ma (± 14.024 Ma)
11. Schritt	6.38	379.724 ±	8.977 Ma (± 9.066 Ma)
12. Schritt	1.23	357.858 ±	36.968 Ma (± 36.987 Ma)
13. Schritt	0.49	329.075 ±	156.019 Ma (± 156.023 Ma)
Total	100.00	322.531 ±	3.288 Ma (± 3.463 Ma)

VABM6B2 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 287.55 ± 0.59

***** Version vom 27.05.99 *****

Runnr.:	4909 VABM6B2		Benutzter Standard:				B-Mus					
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1	3.1084	3.694	0.0820	0.6193	5.861	1110.393	191.777	17.27	53.0398	0.6303	32.724	
400	0.1164	0.104	0.0015	0.3671	0.103	0.596	34.443	3.10	2.1917	0.0209	5.905	
2	2.0317	19.482	0.1450	0.3102	10.357	1115.731	515.228	46.18	19.6165	1.8811	49.747	
470	0.0822	0.390	0.0025	0.0833	0.178	2.353	24.441	2.19	0.8626	0.0497	2.510	
3	2.4705	63.430	0.5439	-0.6889	38.848	2518.619	1788.038	70.99	6.3594	1.6328	46.026	
540	0.1349	1.267	0.0017	0.2977	0.043	1.878	39.928	1.59	0.3473	0.0327	1.029	
4	5.6872	155.590	0.9964	0.7313	71.170	5818.963	4137.385	71.10	7.9911	2.1862	58.134	
610	0.1229	3.074	0.0053	0.0988	0.315	26.435	45.056	0.84	0.1763	0.0443	0.683	
5	6.4150	300.386	1.6340	0.7282	116.713	8400.808	6503.529	77.42	5.4964	2.5737	55.722	
680	0.0902	5.933	0.0051	0.1419	0.149	10.002	28.723	0.35	0.0776	0.0509	0.256	
6	1.7641	306.048	1.5677	1.0016	111.978	6751.982	6229.133	92.26	1.5754	2.7331	55.628	
750	0.0931	6.045	0.0051	1.3151	0.172	5.220	28.027	0.42	0.0832	0.0542	0.265	
7	1.6762	300.048	1.6970	0.8914	121.212	6996.047	6499.029	92.90	1.3829	2.4754	53.617	
820	0.1004	5.926	0.0064	0.1171	0.299	4.398	30.001	0.43	0.0829	0.0493	0.281	
8	2.6762	269.642	2.3137	0.9367	165.266	9340.395	8547.255	91.51	1.6193	1.6316	51.718	
890	0.0330	5.329	0.0133	0.2242	0.821	41.601	42.760	0.61	0.0215	0.0332	0.365	
9	2.3065	172.836	2.0435	1.0337	145.962	8124.764	7441.138	91.59	1.5802	1.1841	50.980	
960	0.0502	3.417	0.0063	0.0240	0.168	10.598	18.296	0.25	0.0345	0.0234	0.138	
10	3.6172	138.188	2.4536	1.3226	175.260	10073.826	9002.488	89.37	2.0639	0.7885	51.367	
1030	0.0770	2.873	0.0080	0.0859	0.280	4.952	23.384	0.24	0.0440	0.0164	0.157	
11	7.4304	325.529	3.2714	1.8182	233.669	15646.073	13447.105	85.95	3.1799	1.3931	57.548	
1100	0.0577	6.434	0.0097	0.6505	0.181	4.278	18.153	0.12	0.0248	0.0276	0.090	
12	9.3586	544.297	2.3348	1.8427	166.775	14072.395	11304.603	80.33	5.6115	3.2637	67.784	
1170	0.0609	10.750	0.0080	0.0717	0.312	51.391	54.749	0.49	0.0380	0.0647	0.352	
13	5.8315	463.015	1.3047	1.1818	93.196	8485.773	6761.253	79.68	6.2573	4.9682	72.549	
1240	0.2229	9.146	0.0038	0.0824	0.067	5.142	66.167	0.78	0.2392	0.0982	0.712	
14	5.8380	622.555	1.5325	1.1073	109.461	9618.257	7891.584	82.05	5.3334	5.6874	72.095	
1330	0.0381	12.294	0.0051	0.1801	0.181	13.666	18.056	0.22	0.0359	0.1127	0.203	
15	2.6407	358.889	0.6472	0.7313	46.226	4112.549	3331.580	81.01	5.7125	7.7638	72.071	
1440	0.0931	7.242	0.0071	0.1037	0.488	45.858	53.506	1.58	0.2103	0.1768	1.385	
16	0.8606	46.335	0.1178	0.2028	8.411	857.439	603.002	70.33	10.2321	5.5088	71.690	
1550	0.1456	0.942	0.0019	0.0510	0.137	1.556	43.051	5.02	1.7388	0.1435	5.250	
Total	63.7130	4089.965	22.6851	13.7702	1620.365	113044.012	94194.127	83.33	3.9320	2.5241	58.131	
	0.4484	84.468	0.1216	1.5992	7.350	87.751	163.542	0.16	0.0329	0.0534	0.282	

J= 0.0032724 ± 0.0000192 (± 0.0000227)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	0.36	183.527 ± 31.505 Ma (± 31.512 Ma)
2. Schritt	0.64	272.096 ± 12.830 Ma (± 12.864 Ma)
3. Schritt	2.40	253.106 ± 5.459 Ma (± 5.528 Ma)
4. Schritt	4.39	314.181 ± 3.788 Ma (± 3.934 Ma)
5. Schritt	7.20	302.181 ± 2.072 Ma (± 2.312 Ma)
6. Schritt	6.91	301.709 ± 2.097 Ma (± 2.334 Ma)
7. Schritt	7.48	291.638 ± 2.116 Ma (± 2.337 Ma)
8. Schritt	10.20	282.076 ± 2.394 Ma (± 2.580 Ma)
9. Schritt	9.01	278.345 ± 1.666 Ma (± 1.918 Ma)
10. Schritt	10.82	280.300 ± 1.715 Ma (± 1.964 Ma)
11. Schritt	14.42	311.272 ± 1.734 Ma (± 2.029 Ma)
12. Schritt	10.29	361.421 ± 2.564 Ma (± 2.834 Ma)
13. Schritt	5.75	384.301 ± 3.956 Ma (± 4.157 Ma)
14. Schritt	6.76	382.131 ± 2.240 Ma (± 2.575 Ma)
15. Schritt	2.85	382.020 ± 6.916 Ma (± 7.032 Ma)
16. Schritt	0.52	380.199 ± 25.183 Ma (± 25.215 Ma)
Total	100.00	314.170 ± 2.195 Ma (± 2.439 Ma)

B.2 Mineralisationsdaten

B.2.1 Konventionelle Daten

In den Tabellen sind jeweils die reinen Meßwerte in Stromeinheiten angegeben. Diese können anhand der folgenden Empfindlichkeiten der Spektrometer in Gasmengen umgerechnet werden:

Die Empfindlichkeit beträgt für die Messungen am GD151: $2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die Empfindlichkeit beträgt für die Messungen am GD153: $4 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die beiden Meßapparaturen lassen sich an den RUN-Nummern unterscheiden. Alle Messungen am GD151 haben RUN-Nummer über 4000 und alle Messungen am GD153 besitzen RUN-Nummern unter 2000.

B.2.1.1 Zeolith

Tabelle B.3: Konventionelle Daten Chabasit CHA5

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	^{36}Ar [fA]	^{38}Ar [fA]	^{40}Ar [fA]
CHA5 (Run: 4028)					
1	1200	30	16.55 ± 0.23	4.16 ± 0.34	4828.6 ± 8.4
CHA5/S1 (Run: 610)					
1	250	30	265.21 ± 0.45	44.21 ± 0.25	78116 ± 88
2	350	30	7.72 ± 0.39	1.14 ± 0.08	2357.6 ± 1.4
3	450	30	3.26 ± 0.07	0.65 ± 0.09	984.5 ± 0.6
4	650	30	3.11 ± 0.08	0.69 ± 0.21	942.4 ± 0.8
5	900	30	1.07 ± 0.18	0.22 ± 0.26	383.75 ± 0.31
6	1200	30	2.10 ± 0.06	0	668.22 ± 0.21
Gesamt			282.4 ± 0.6	46.90 ± 0.44	83453 ± 88
CHA5/S2 (Run: 4355)					
1	200	40	4.69 ± 0.13	0.98 ± 0.14	1407.2 ± 1.2
2	300	40	4.77 ± 0.13	1.30 ± 0.16	1462.9 ± 4.3
3	400	40	2.96 ± 0.07	0.81 ± 0.11	939.8 ± 3.3
4	600	40	5.52 ± 0.11	1.01 ± 0.08	1751.7 ± 2.3
5	800	40	2.88 ± 0.09	0.80 ± 0.18	926.6 ± 8.1
6	1200	40	2.93 ± 0.11	0.80 ± 0.26	908.3 ± 2.3
Gesamt			23.4 ± 0.27	5.71 ± 0.41	7397 ± 10
CHA5/I1 (Run: 1145)					
1	300	30	1.20 ± 0.11	0.40 ± 0.07	324.56 ± 0.26
2	300	60	0.34 ± 0.05	0	69.50 ± 0.19
3	300	120	0.03 ± 0.07	0.10 ± 0.06	45.92 ± 0.30
4	600	30	0.59 ± 0.04	0.10 ± 0.13	193.91 ± 0.21
5	600	60	0.27 ± 0.06	0.15 ± 0.16	64 ± 9
6	600	120	0.25 ± 0.02	0	45 ± 9
7	900	30	1.50 ± 0.02	0	443.8 ± 0.4
8	900	60	0.28 ± 0.05	0	56.64 ± 0.14
9	900	120	0.24 ± 0.05	0.04 ± 0.15	74.1 ± 1.7
10	1200	30	0.63 ± 0.14	0.10 ± 0.17	150 ± 4
11	1200	60	0.29 ± 0.10	0	42.3 ± 0.5
12	1200	120	0.13 ± 0.04	0.31 ± 0.14	51.9 ± 0.4
Gesamt			5.73 ± 0.25	1.20 ± 0.35	1561 ± 5

Tabelle B.4: Konventionelle Daten Chabasit CHA6

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
CHA6/1 (Run: 4026)					
1	1200	30	15.35 ± 0.17	3.04 ± 0.32	4378.8 ± 4.0
CHA6/2 (Run: 4049)					
1	1200	30	53.86 ± 0.11	10.24 ± 0.19	15718 ± 25
CHA6/S1 (Run: 4082)					
1	250	30	19.03 ± 0.14	4.08 ± 0.17	5924.6 ± 7.4
2	350	30	9.35 ± 0.13	2.01 ± 0.19	2852.8 ± 8.3
3	450	30	9.06 ± 0.14	1.66 ± 0.48	2670.9 ± 3.9
4	550	30	5.93 ± 0.04	1.36 ± 0.21	1600.3 ± 6.0
5	650	30	7.54 ± 0.12	1.38 ± 0.10	2310.1 ± 4.2
6	750	30	2.68 ± 0.07	0.48 ± 0.13	669.4 ± 1.2
7	950	30	3.65 ± 0.10	0.98 ± 0.20	943.0 ± 6.6
8	1200	30	6.33 ± 0.16	1.34 ± 0.29	1774.0 ± 2.1
Gesamt			63.58 ± 0.34	13.33 ± 0.70	18745 ± 16
CHA6/S2 (Run: 4359)					
1	200	40	2.86 ± 0.25	0.77 ± 0.37	850.6 ± 2.6
2	300	40	2.28 ± 0.13	0.54 ± 0.12	661.2 ± 3.9
3	400	40	1.39 ± 0.24	0.91 ± 0.34	359.8 ± 2.8
4	600	40	2.32 ± 0.15	0.32 ± 0.59	656.7 ± 2.2
5	800	40	3.75 ± 0.09	0.86 ± 0.49	1054.1 ± 3.1
6	1000	40	2.25 ± 0.06	0.38 ± 0.05	542.3 ± 2.1
7	1200	40	4.18 ± 0.17	1.06 ± 0.15	1268.5 ± 6.1
Gesamt			19.03 ± 0.45	4.84 ± 0.94	5393 ± 9
CHA6/I1 (Run: 1147)					
1	300	30	0.26 ± 0.08	0.02 ± 0.08	68.9 ± 0.4
2	300	60	0.15 ± 0.05	0.29 ± 0.27	43 ± 8
3	300	120	0.10 ± 0.16	0.28 ± 0.18	47 ± 7
4	600	30	0.04 ± 0.12	0	49 ± 4
5	600	60	0.18 ± 0.09	0	49 ± 8
6	600	120	0.21 ± 0.03	0.39 ± 0.12	77.8 ± 0.4
7	600	120	0.07 ± 0.05	0	42 ± 5
8	900	30	1.520 ± 0.016	0.11 ± 0.15	430.88 ± 0.20
9	900	60	0.25 ± 0.04	0.15 ± 0.17	69.1 ± 0.6
10	900	120	0.14 ± 0.06	0	50.2 ± 0.6
11	1200	30	0.22 ± 0.04	0	96.3 ± 0.4
12	1200	60	0.06 ± 0.03	0.08 ± 0.08	35.5 ± 0.5
13	1200	120	0.15 ± 0.04	0	38.6 ± 0.6
Gesamt			3.36 ± 0.26	1.32 ± 0.43	1097.1 ± 0.6

Tabelle B.5: Konventionelle Daten Harmotom HAR4

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
HAR4 (Run: 4023)					
1	1200	30	27.93 ± 0.78	4.73 ± 0.68	8040 ± 20

Tabelle B.6: Konventionelle Daten Harmotom HAR5

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
HAR5/S1 (Run: 614)					
1	200	30	2.13 ± 0.13	0.26 ± 0.11	626.57 ± 0.44
2	300	30	2.43 ± 0.13	0.25 ± 0.09	675.33 ± 0.22
3	400	30	0.61 ± 0.12	0.25 ± 0.08	228.50 ± 0.28
4	600	30	0.98 ± 0.13	0	469.63 ± 0.22
5	900	30	1.23 ± 0.06	0.05 ± 0.11	482.92 ± 0.26
6	1200	30	1.06 ± 0.14	0.11 ± 0.12	294.15 ± 0.25
Gesamt		30	8.42 ± 0.30	0.92 ± 0.23	2777.62 ± 0.25
HAR5/II (Run: 1142)					
1	200	30	0.65 ± 0.06	0.13 ± 0.08	183.30 ± 0.25
2	200	60	0.16 ± 0.05	0	52.13 ± 0.33
3	200	120	0.08 ± 0.03	0	27.3 ± 0.5
4	500	30	1.84 ± 0.24	0.50 ± 0.07	654.5 ± 0.4
5	500	60	0.14 ± 0.05	0	59.7 ± 0.4
6	500	120	0.64 ± 0.07	0.31 ± 0.18	204.18 ± 0.30
7	500	120	0.02 ± 0.02	0	18.5 ± 0.5
8	800	30	2.39 ± 0.11	0.29 ± 0.14	961.6 ± 0.7
9	800	60	0.29 ± 0.04	0	71.0 ± 0.4
10	800	120	0.17 ± 0.03	0	32.8 ± 0.6
11	1200	30	0.74 ± 0.16	0.25 ± 0.09	315.56 ± 0.19
12	1200	60	0.54 ± 0.04	0.13 ± 0.42	100.92 ± 0.13
13	1200	120	0.18 ± 0.06	0.16 ± 0.14	55.0 ± 0.5
Gesamt			7.86 ± 0.34	1.78 ± 0.51	2736.4 ± 1.6

Tabelle B.7: Konventionelle Daten Harmotom HAR8

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
HAR8/1 (Run: 4027)					
1	1200	30	18.08 ± 0.05	3.67 ± 0.19	5325.5 ± 4.2
HAR8/2 (Run: 4050)					
1	1200	30	53.05 ± 0.19	9.42 ± 0.27	14705 ± 43
HAR8/S1 (Run: 4364)					
1	200	45	2.27 ± 0.14	0.66 ± 0.10	695.0 ± 2.8
2	300	40	2.18 ± 0.16	0.31 ± 0.14	549.44 ± 0.44
3	400	40	1.09 ± 0.23	0.65 ± 0.21	277.49 ± 1.07
4	500	40	1.98 ± 0.12	0.71 ± 0.29	408.20 ± 1.32
5	700	40	1.54 ± 0.09	0.32 ± 0.27	464.85 ± 0.62
6	900	40	1.24 ± 0.10	0.22 ± 0.10	356.12 ± 0.42
7	1200	40	3.68 ± 0.04	0.60 ± 0.19	1096.37 ± 0.55
Gesamt			13.98 ± 0.37	3.46 ± 0.53	3847.6 ± 3.4
HAR8/I1 (Run: 1143)					
1	200	30	0.37 ± 0.09	0.16 ± 0.15	88.9 ± 0.4
2	200	30	0.06 ± 0.02	0	17.3 ± 0.7
3	200	90	0.03 ± 0.01	0	19.7 ± 0.9
4	200	120	0.10 ± 0.02	0	15.2 ± 1.1
5	500	30	0.78 ± 0.08	0.17 ± 0.15	289.9 ± 0.3
6	500	60	0.11 ± 0.04	0	37.6 ± 0.5
7	500	120	0.08 ± 0.03	0	36.1 ± 0.6
8	800	30	2.06 ± 0.18	0.53 ± 0.03	683.1 ± 0.5
9	800	60	0.02 ± 0.05	0	27.4 ± 0.6
10	800	120	0.23 ± 0.08	0.05 ± 0.06	36.8 ± 0.5
11	1200	30	0.38 ± 0.25	0.12 ± 0.20	109.3 ± 0.5
12	1200	60	0.13 ± 0.07	0	49.7 ± 0.6
13	1200	90	0.13 ± 0.14	0.09 ± 0.09	63.6 ± 0.3
14	1200	120	0.11 ± 0.07	0	31.6 ± 0.5
Gesamt			4.61 ± 0.38	1.12 ± 0.31	1506.2 ± 2.1

Tabelle B.8: Konventionelle Daten Harmotom HAR10

Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
HAR10/1 (Run: 4024)					
1	1200	30	26.47 ± 0.21	5.52 ± 0.51	7360.1 ± 2.8
HAR10/2 (Run: 4048)					
1	1200	30	36.67 ± 0.09	6.75 ± 0.14	10400 ± 11
HAR10/S1 (Run: 4081)					
1	200	30	4.36 ± 0.20	1.23 ± 0.74	1095.7 ± 4.7
2	250	30	7.98 ± 0.12	2.38 ± 0.11	2048.9 ± 4.0
3	350	30	10.34 ± 0.09	2.38 ± 0.16	3100 ± 14
4	400	30	4.37 ± 0.18	1.44 ± 0.10	1171.0 ± 2.1
5	450	30	6.26 ± 0.03	2.30 ± 0.87	1688.5 ± 1.6
6	500	30	4.92 ± 0.09	1.79 ± 0.12	1300.4 ± 2.2
7	550	30	6.99 ± 0.07	1.37 ± 0.09	2050.7 ± 4.2
8	600	30	13.98 ± 0.04	2.54 ± 0.16	4321 ± 28
9	650	30	9.82 ± 0.11	2.26 ± 0.16	2950.7 ± 2.3
10	700	30	3.41 ± 0.16	1.47 ± 0.43	890.2 ± 4.5
11	800	30	3.27 ± 0.06	0.82 ± 0.10	819.57 ± 0.37
12	1200	30	8.39 ± 0.12	1.82 ± 0.20	2471.4 ± 5.0
Gesamt			84.08 ± 0.41	21.8 ± 1.3	23908 ± 33
HAR10/I1 (Run: 1148)					
1	200	30	0.12 ± 0.01	0	39.91 ± 0.16
2	200	60	0.24 ± 0.09	0	44.85 ± 0.19
3	200	120	0.02 ± 0.11	0.39 ± 0.19	56.29 ± 0.34
4	500	30	0.36 ± 0.06	0	90.37 ± 0.22
5	500	60	0.17 ± 0.03	0.47 ± 0.25	52.94 ± 0.23
6	500	120	0.14 ± 0.05	0.21 ± 0.12	69.24 ± 0.34
7	800	30	2.24 ± 0.09	0.39 ± 0.08	658.8 ± 0.5
8	800	60	0.16 ± 0.10	0.15 ± 0.22	53.89 ± 0.36
9	800	120	0.15 ± 0.07	0.09 ± 0.11	54.9 ± 0.5
10	1200	30	0.10 ± 0.05	0.21 ± 0.13	85.42 ± 0.23
11	1200	60	0.08 ± 0.04	0.13 ± 0.09	40 ± 6
12	1200	120	0	0	40.3 ± 0.5
Gesamt			3.77 ± 0.24	2.04 ± 0.45	1286 ± 8

B.2.1.2 Prehnit

Tabelle B.9: Konventionelle Daten Prehnit PRE3

PRE3/S1 (Run: 621)					
Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
1	200	30	7.47 ± 0.02	1.30 ± 0.18	2210.0 ± 2.0
2	300	30	5.12 ± 0.06	0.77 ± 0.09	1485.1 ± 1.1
3	400	30	4.56 ± 0.13	0.97 ± 0.17	1374.8 ± 0.5
4	600	30	16.00 ± 0.16	2.79 ± 0.12	4964 ± 7
5	800	30	30.05 ± 0.13	4.92 ± 0.20	10503 ± 18
6	1000	30	0.75 ± 0.05	0.38 ± 0.16	200.2 ± 0.4
Gesamt			63.95 ± 0.26	11.12 ± 0.39	20737 ± 18
PRE3/S2 (Run: 621)					
1	300	40	28.62 ± 0.14	5.39 ± 0.10	8863 ± 5
2	500	30	13.25 ± 0.11	5.3 ± 1.8	4326 ± 24
3	700	30	26.85 ± 0.11	5.32 ± 0.08	9695 ± 14
4	1000	30	1.60 ± 0.18	0.45 ± 0.06	537.22 ± 0.31
Gesamt			70.32 ± 0.28	16.4 ± 1.8	23420 ± 28

Tabelle B.10: Konventionelle Daten Prehnit PRE2021

PRE2021/S1 (Run: 4354)					
Schritt	Temp. [°C]	t [min]	³⁶ Ar [fA]	³⁸ Ar [fA]	⁴⁰ Ar [fA]
1	200	40	2.22 ± 0.18	0.16 ± 0.13	749.7 ± 2.4
2	300	40	2.94 ± 0.16	0.47 ± 0.12	1024.0 ± 1.3
3	400	40	2.41 ± 0.03	0.73 ± 0.17	817.3 ± 4.9
4	500	40	1.59 ± 0.12	0.03 ± 0.31	702.7 ± 3.4
5	600	40	4.61 ± 0.19	0.88 ± 0.08	2409 ± 9
6	700	40	14.10 ± 0.15	2.53 ± 0.19	10054 ± 47
7	800	40	4.06 ± 0.07	0.55 ± 0.05	1365.3 ± 1.9
8	900	40	1.53 ± 0.16	0.54 ± 0.09	462 ± 10
9	1200	40	0.82 ± 0.38	0	229.5 ± 0.7
Gesamt			34.3 ± 0.6	5.90 ± 0.45	17813 ± 49

B.2.2 ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Daten

Bei den Stufenentgasungsdaten sind jeweils angegeben das zu dem jeweiligen Zeitpunkt existierende Diskriminierungsverhältnis des Massenspektrometers und der Reaktor in dem die Bestrahlung durchgeführt wurde (FRG-1/1: GKSS Geesthacht bis Februar 1998, FRG-1/2: GKSS Geesthacht ab März 1998, FRJ-2: KFA Jülich ab Juni 1996). Die Empfindlichkeit beträgt für

die Messungen am GD151: $2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die Empfindlichkeit beträgt für die Messungen am GD153: $4 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{fA STP}$.

Die beiden Meßapparaturen lassen sich an den RUN-Nummern unterscheiden. Alle Messungen am GD151 haben RUN-Nummer über 4000 und alle Messungen am GD153 besitzen RUN-Nummern unter 2000.

Angegeben bei den Alterswerten sind jeweils 1σ -Fehler, wobei die Werte innerhalb der Klammern den externen Fehler (zuzüglich des Bmus-Standardfehlers) sind und die Werte außerhalb der Klammern (ohne den Standardfehler) die Vergleichbarkeit untereinander repräsentieren.

B.2.2.1 Bmus-Standardwerte

```

***** Version vom 14.08.97 *****
Runnr.: 4576 BMus64      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1      8.9899    13.7784     59.8598     25.5261     4337.669    91549.300  88832.056   97.03         0.2073         0.0032         20.479
         0.2598    0.4468     1.5663      1.5770      2.557       14.953    78.343     0.09         0.0060         0.0001         0.022
*****
Runnr.: 4577 BMus65      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1      8.8924    4.8474     72.5421     29.0748     5256.674    105937.538  103236.255  97.45         0.1692         0.0009         19.639
         0.2526    0.4403     1.8981      1.9060      2.895       47.532    88.619     0.09         0.0048         0.0001         0.020
*****
Runnr.: 4578 WM11       Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1     13.1573   27.0127     56.7721     24.2137     4113.917    87443.126   83497.541   95.49         0.3198         0.0066         20.296
         0.1944    0.7300     1.4861      1.4884      3.897       94.110    110.461    0.16         0.0047         0.0002         0.033
*****
Runnr.: 4579 WM12       Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1      7.5886    12.3829     67.7451     26.8382     4909.068    97626.567   95315.422   97.63         0.1546         0.0025         19.416
         0.4025    0.5190     1.7729      1.7833      3.592       58.598    132.639    0.15         0.0082         0.0001         0.031
*****
Runnr.: 4580 WM50       Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1     16.3696    1.9525     70.9869     30.7525     5143.978    108611.398  103702.170   95.48         0.3182         0.0004         20.160
         0.1528    0.3266     1.8582      1.8655      4.908       66.927    81.175     0.10         0.0030         0.0001         0.025
*****
Runnr.: 4581 WM52       Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36      Ar37-Ca      Ar38-K      Ar38-Cl      Ar39-K      Ar40      Ar40*      Ar40*      Ar36/Ar39      Ar37/Ar39      Ar40*/Ar39
         (fA)      (fA)         (fA)        (fA)         (fA)        (fA)      (fA)       (%)          (*100)         (*)          (*)
    1      6.0028    8.9786     59.2526     24.5061     4293.665    87399.017   85565.080   97.90         0.1398         0.0021         19.928
         0.2028    0.3869     1.5505      1.5591      2.809       48.864    77.391     0.10         0.0047         0.0001         0.022
*****

```

```

***** Version vom 14.08.97 *****
Runnr.: 4530 WM1      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0004   Ar40*/Ar39
1       5.3614 34.5349 24.8483 11.5207 1800.598 76929.975 75320.465 97.91 0.2978 0.0192 41.831
         0.0971 0.7022 0.6501 0.7270 0.852 63.695 69.917 0.12 0.0054 0.0004 0.044

*****
Runnr.: 4531 WM2      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0004   Ar40*/Ar39
1       6.5136 35.4269 26.1558 10.9082 1895.350 79257.531 77306.236 97.54 0.3437 0.0187 40.787
         0.1241 0.7113 0.6847 0.7080 1.847 5.578 37.252 0.05 0.0066 0.0004 0.044

*****
Runnr.: 4529 WM3      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0004   Ar40*/Ar39
1       6.2407 603.0810 27.4238 11.1961 1987.234 85532.147 83660.206 97.81 0.3140 0.3035 42.099
         0.1875 11.9115 0.7179 0.7270 1.991 82.777 99.658 0.15 0.0094 0.0060 0.066

*****
Runnr.: 4532 WM4      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0002   Ar40*/Ar39
1       7.2272 27.3834 30.7944 12.0820 2231.478 92403.715 90236.836 97.65 0.3239 0.0123 40.438
         0.1658 0.5521 0.8056 0.8318 0.805 23.548 54.492 0.06 0.0074 0.0002 0.028

*****
Runnr.: 4535 WM5      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0002   Ar40*/Ar39
1       7.0820 17.9987 29.6696 12.0070 2149.975 92106.088 89983.250 97.70 0.3294 0.0084 41.853
         0.1653 0.3628 0.7764 0.7955 1.441 67.110 83.090 0.11 0.0077 0.0002 0.048

*****
Runnr.: 4536 WM6      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0001   Ar40*/Ar39
1       10.0997 12.8786 36.3352 14.5250 2632.987 109041.502 106020.176 97.23 0.3836 0.0049 40.266
         0.1046 0.2784 0.9509 0.9810 2.086 208.967 211.304 0.27 0.0040 0.0001 0.086

*****
Runnr.: 4537 WM7      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0009   Ar40*/Ar39
1       16.7280 61.2284 29.8564 13.8746 2163.506 97200.947 92227.536 94.88 0.7732 0.0283 42.629
         0.7833 1.3184 1.0829 1.2924 54.353 2952.150 2961.223 4.19 0.0411 0.0009 1.738

*****
Runnr.: 4538 WM8      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0002   Ar40*/Ar39
1       8.5509 15.9244 33.2538 13.1408 2409.699 100924.555 98364.040 97.46 0.3549 0.0066 40.820
         0.1237 0.3740 0.8707 0.8773 2.722 34.809 50.660 0.06 0.0051 0.0002 0.051

*****
Runnr.: 4539 WM9      Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0002   Ar40*/Ar39
1       7.5899 22.6873 29.3514 11.7811 2126.913 92527.008 90254.412 97.54 0.3569 0.0107 42.434
         0.5588 0.4770 0.7963 0.8806 15.296 559.231 583.110 0.86 0.0264 0.0002 0.410

*****
Runnr.: 4540 WM10     Sollalter: 326.2 ± 1.1 Ma
Schritt  Ar36  Ar37-Ca  Ar38-K  Ar38-Cl  Ar39-K  Ar40  Ar40*  Ar40*  Ar36/Ar39  Ar37/Ar39  Ar40*/Ar39
         (fA) (fA)    (fA)    (fA)    (fA)    (fA)  (fA)   (%)   (*100)   0.0002   Ar40*/Ar39
1       6.7411 16.5661 27.4288 10.6924 1987.597 82816.836 80797.012 97.56 0.3392 0.0083 40.651
         0.1613 0.3675 0.7177 0.7242 1.146 25.999 54.409 0.07 0.0081 0.0002 0.036

```

B.2.2.2 Zeolith

Tabelle B.11: Befüllungen und Einwaagen für die Bestrahlung, angegeben jeweils Probenname und Einwaage [mg]

Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])
WM1 (11.70)	CHA5B1 (674.05)	WM2 (12.00)	WM3 (13.00)	CHA6B1 (401.30)	WM4 (13.40)
WM5 (13.30)	HAR8B1 (624.00)	WM6 (16.00)	WM7 (16.80)	HAR10B1 (829.50)	WM8 (15.90)
WM50 (12.57)	ANA4B1 (479.70)				

ANA4B1 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 290.50 ± 0.50

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	4561 (Knack-Ampulle)/4574 ANA4B1				Benutzer Standard:		B-Mus				
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1	247.1324	0.0000	0.7590	6.8769	54.996	73880.662	852.257	1.15	449.3610	0.0000	15.497
Ampulle	0.1269	0.0000	0.0199	0.1339	0.104	26.393	133.797	0.18	0.8803	0.0000	2.433
2	4.2095	1.7270	0.0068	0.2161	0.494	1373.851	129.927	9.46	852.7518	3.4985	263.202
200	0.0637	0.0792	0.0033	0.1263	0.238	4.130	19.379	1.41	411.4995	1.6950	132.879
3	138.3286	2.2110	0.0644	5.2619	4.667	45566.448	4690.283	10.29	2963.9895	0.4738	1004.995
400	0.4248	0.4558	0.0032	0.1550	0.194	108.771	180.384	0.40	123.4060	0.0996	56.879
4	125.8260	24.0306	0.0633	1.9965	4.589	41194.281	4012.641	9.74	2741.9044	5.2366	874.404
600	0.4385	0.6418	0.0022	0.1195	0.104	85.177	167.746	0.41	62.8880	0.1834	41.583
5	5.9334	15.2395	0.0313	2.7165	2.266	1815.670	62.327	3.43	261.8468	6.7254	27.506
800	0.1706	0.3187	0.0017	1.0122	0.107	3.129	50.590	2.79	14.4398	0.3463	22.364
6	3.6386	8.4672	0.0167	0.0521	1.208	1131.467	56.244	4.97	301.1887	7.0088	46.556
1000	0.1089	0.3057	0.0018	0.1124	0.124	5.919	32.779	2.90	32.2768	0.7643	27.553
7	4.2357	22.7311	0.0089	0.2571	0.645	1269.323	17.655	1.39	656.4353	35.2277	17.361
1400	0.0893	0.4524	0.0022	0.0992	0.162	2.119	26.563	2.09	164.9111	8.8466	41.731
Total	529.3042	74.4063	0.9503	17.3771	68.865	166231.701	9821.333	5.91	768.6076	1.0805	142.616
	0.6647	1.7845	0.0280	1.0581	0.928	140.887	361.802	0.22	10.3994	0.0297	5.594

J= 0.0099095 ± 0.0000991 (± 0.0001056)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	79.86	257.724 ± 37.782 Ma (± 37.793 Ma)
2. Schritt	0.72	2315.015 ± 658.501 Ma (± 658.519 Ma)
3. Schritt	6.78	4319.256 ± 94.225 Ma (± 94.418 Ma)
4. Schritt	6.66	4092.558 ± 78.599 Ma (± 78.825 Ma)
5. Schritt	3.29	434.847 ± 314.197 Ma (± 314.200 Ma)
6. Schritt	1.75	684.398 ± 337.118 Ma (± 337.124 Ma)
7. Schritt	0.94	432.818 ± 586.933 Ma (± 586.934 Ma)
Total	100.00	1589.356 ± 42.767 Ma (± 42.944 Ma)

B.2.2.3 Analcim, Prehnit, Turmalin

Tabelle B.12: Befüllungen und Einwaagen für die Bestrahlung, angegeben jeweils Probenname und Einwaage [mg]

Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Std. (EW [mg])	Probe (EW [mg])	Std. (EW [mg])
WM9 (10.40)	PRE3B1 (1085.20)	WM10 (13.70)	WM11 (14.00)	PRE2021B1 (612.30)	WM12 (15.60)
BMus64 (14.93)	SONTUR (728.45)	BMus65 (18.09)			

SONTUR (FRG-1/2)

Diskriminierung: 290.50 ± 0.50

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	4555(Knack-Ampulle)/4572 SONTUR				Benutzter Standard:		B-Mus				
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39
1 Ampulle	241.8189 1.0804	0.0000 0.0000	0.9729 0.0273	5.0475 0.4626	70.497 0.711	74300.213 862.253	2841.737 927.652	3.82 1.25	343.0218 3.7817	0.0000 0.0000	40.310 13.165
2 400	7.2643 0.2447	12.0880 0.2637	0.0583 0.0073	0.2425 0.1165	4.225 0.516	2280.277 1.532	133.621 72.424	5.86 3.18	171.9170 21.7914	2.8608 0.3551	31.623 17.570
3 600	9.3902 0.0749	11.7504 0.2803	0.8680 0.0232	2.0417 0.1244	62.899 0.331	4251.926 9.077	1476.228 24.384	34.72 0.58	14.9292 0.1426	0.1868 0.0046	23.470 0.407
4 800	11.1771 0.1199	19.5426 0.4182	0.5416 0.0143	2.4632 0.2169	39.250 0.129	4191.685 1.244	888.305 35.915	21.19 0.86	28.4768 0.3196	0.4979 0.0108	22.632 0.918
5 930	6.9951 0.1524	2465.4073 48.6954	8.4768 0.2231	39.5692 0.2936	614.260 1.782	16889.694 11.008	14814.029 46.500	87.71 0.28	1.1388 0.0250	4.0136 0.0801	24.117 0.103
6 1060	3.8812 0.0560	160.5424 3.1897	0.3718 0.0102	1.0427 0.2220	26.940 0.220	1566.160 15.341	418.896 22.642	26.75 1.47	14.4070 0.2386	5.9594 0.1280	15.549 0.850
7 1400	5.3636 0.2164	607.5547 11.9986	0.1293 0.0086	0.9205 0.1957	9.368 0.576	1710.254 3.454	125.193 64.101	7.32 3.75	57.2568 4.2094	64.8575 4.1866	13.365 6.892
Total	285.8904 1.1521	3276.8855 81.9344	11.4186 0.3269	51.3274 0.7208	827.437 9.627	105190.209 862.517	20698.009 938.601	19.68 0.91	34.5513 0.4254	3.9603 0.1092	25.015 1.171

J= 0.0098804 ± 0.0001034 (± 0.0001097)

	Ar39-Entgasung (%)	Alter
1. Schritt	8.52	604.805 ± 167.912 Ma (± 167.922 Ma)
2. Schritt	0.51	490.514 ± 238.672 Ma (± 238.678 Ma)
3. Schritt	7.60	376.243 ± 6.877 Ma (± 6.990 Ma)
4. Schritt	4.74	364.078 ± 13.812 Ma (± 13.865 Ma)
5. Schritt	74.24	385.579 ± 3.926 Ma (± 4.129 Ma)
6. Schritt	3.26	257.834 ± 13.372 Ma (± 13.401 Ma)
7. Schritt	1.13	223.755 ± 108.542 Ma (± 108.545 Ma)
Total	100.00	398.456 ± 17.151 Ma (± 17.202 Ma)

PRE3B1 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 278.57 ± 0.42

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	4513 PRE3B1 Knack-Ampulle					Benutzter Standard:		B-Mus				
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1	216.4244	148.6728	0.3591	66.4564	26.023	65161.198	1207.429	1.85	831.6765	5.7132	46.399	
Ampulle	0.3044	2.9379	0.0139	0.1778	0.741	105.011	168.576	0.26	23.6987	0.1980	6.611	

J= 0.0047707 ± 0.0001024 (± 0.0001039)

Diskriminierung: 284.00 ± 0.50

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	4523 PRE3B1					Benutzter Standard:		B-Mus				
Schritt T [°C]	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1	5.7592	0.0000	0.0008	0.1149	0.056	1779.876	78.044	4.38	10323.4580	0.0000	1398.967	
200	0.1137	0.0000	0.0022	0.1594	0.160	6.521	34.349	1.93	29530.8143	0.0000	4048.816	
2	76.1921	8.3499	0.0000	3.1285	0.000	23573.415	1058.639	4.49	761921383187.0000834993516.5430	***	***	
400	0.1968	0.2277	0.0000	0.1567	0.000	21.905	73.708	0.31	761923924711.0000835303886.9316	***	***	
3	57.0767	54.0845	0.1285	5.7518	9.314	18816.158	1949.858	10.36	612.8034	5.8068	209.346	
500	0.3453	1.1274	0.0057	0.3773	0.336	44.428	115.171	0.61	22.4041	0.2418	14.487	
4	47.1653	116.6256	0.0043	6.7209	0.315	15381.797	1444.461	9.39	14985.6662	370.5509	4589.440	
600	0.0654	2.3116	0.0013	0.1302	0.097	3.009	31.382	0.20	4639.2759	114.9492	1424.283	
5	163.5977	4045.6037	0.0502	74.3687	3.636	57975.486	9632.303	16.61	4498.9358	1112.5405	2648.882	
700	0.1793	79.8923	0.0032	0.3274	0.209	58.038	115.837	0.20	259.0514	67.7125	155.788	
6	51.2927118976.3491		0.0000	58.0645	0.000	19733.289	4576.607	23.19	512926718869.500011897634908944****			
800	4.6193	2349.5502	0.0000	0.8695	0.000	11.540	1365.309	6.92	515002524164.500011899954633904****			
7	3.1505	6198.4387	0.0238	2.3380	1.724	1023.851	92.850	9.07	182.7144	3594.7926	53.848	
900	0.2734	122.4073	0.0053	0.0775	0.380	1.990	80.832	7.89	43.2984	795.8671	48.359	
8	7.321627861.8585		0.0000	7.5183	0.000	2194.839	31.363	1.43	73216371059.00002786185845376.0000			
1200	1.0875	550.2133	0.0000	0.3363	0.000	0.992	321.385	14.64	74019630466.25002786729070396.0000			
Total	411.5558157261.3100		0.0000	158.2135	15.045	140478.712	18864.124	13.43	4115558270080.000015726131004688***			
	6.1988	3935.6080	0.0000	1.3180	1.456	77.536	1845.835	1.31	4116025065464.000015731054843296***			

J= 0.0047707 ± 0.0001024 (± 0.0001039)

PRE2021B1 (FRG-1/2)

Diskriminierung: 290.50 ± 0.50

***** Version vom 14.08.97 *****

Runnr.:	4556(Knack-Ampulle)/4571 PRE2021B1					Benutzter Standard:		B-Mus				
Schritt	Ar36 (fA)	Ar37-Ca (fA)	Ar38-K (fA)	Ar38-Cl (fA)	Ar39-K (fA)	Ar40 (fA)	Ar40* (fA)	Ar40* (%)	Ar36/Ar39 (*100)	Ar37/Ar39	Ar40*/Ar39	
1	362.9591	150.8568	0.7568	15.1565	54.839	108500.988	1245.800	1.15	661.8574	2.7509	22.717	
Ampulle	0.1475	2.9868	0.0198	0.2034	0.096	27.504	191.665	0.18	1.1903	0.0547	3.495	
2	8.6917	7.1167	0.0098	1.5335	0.707	2894.642	326.239	11.27	1228.5960	10.0596	461.149	
400	0.1286	0.1977	0.0020	0.0573	0.145	3.486	38.423	1.33	252.9902	2.0849	109.181	
3	7.1874	27.5331	0.0156	1.2675	1.133	2410.107	286.213	11.88	634.1283	24.2918	252.519	
500	0.1400	0.5513	0.0078	0.1975	0.564	1.812	41.563	1.72	315.5910	12.0900	130.821	
4	7.2855	46.5750	0.0109	2.8740	0.788	2572.940	420.060	16.33	924.2062	59.0829	532.868	
600	0.3518	1.0128	0.0012	0.1239	0.082	2.681	104.047	4.04	106.0400	6.2823	143.169	
5	45.3486	6131.5826	0.1039	48.6132	7.527	20847.626	7447.014	35.72	602.5185	814.6653	989.439	
700	0.2546	121.0852	0.0052	0.1159	0.321	15.219	80.162	0.39	25.8871	38.2496	43.471	
6	92.3107117401.0697		0.0000	42.0585	0.000	28297.978	1020.204	3.61923107494834.000011740106971744		***	***	
800	4.5709	2318.4345	0.0000	0.8574	0.000	25.951	1351.779	4.78924238497992.000011742395969072		***	***	
7	8.160310345.8712		0.0068	1.3862	0.492	2096.931	-314.433	-14.99	1657.6362	21016.1021	-638.724	
1000	0.4877	204.3283	0.0070	0.1428	0.508	11.223	144.600	-6.90	1714.9677	21710.6361	722.149	
8	7.336916860.1674		0.0000	1.3618	0.000	1838.699	-329.331	-17.9173368551481.62501686016737396		*****	*****	
1200	0.6762	332.9560	0.0000	0.1731	0.000	2.159	199.860	-10.8773679489219.75001686345467552		*****	*****	
Total	539.2802150970.7724		0.8415	114.3136	65.486	169459.912	10101.766	5.96	884.4216	2475.9265	165.669	
	5.9711	3798.7889	0.1095	1.1799	7.776	42.600	1786.163	1.05	113.2100	321.8296	36.117	

J= 0.0099814 ± 0.0001106 (± 0.0001166)

Anerkennungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Laboratorium für Geochronologie der Universität Heidelberg im Rahmen des Graduiertenkollegs "Einwirkung fluidier Phasen auf Locker- und Festgesteine" der DFG durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.J. Lippolt danke ich für die Vergabe des Themas und die Betreuung der Arbeit. Zusätzlicher Dank gilt ihm und Herrn PD Dr. J.C. Hess für ihre Diskussionsbereitschaft, ihre Anregungen und die kritische Durchsicht des Manuskriptes, sowie für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ebenso gilt mein Dank den Betreuern des Graduiertenkollegs Herrn Prof. Dr. T. Bechstädt und Herrn Prof. Dr. R. Altherr, sowie allen beteiligten Mitarbeitern des Geologisch-Paläontologischen, Geographischen und Mineralogischen Instituts sowie der Umwelt-Geochemie der Universität für ihre technische Unterstützung und die Diskussionsbereitschaft aller Mitglieder des Kollegs.

Mein Dank gilt insbesondere den Herren Dr. M. Goll, Dipl.-Geol. S. Hautmann, Dipl.-Geol. H.-J. Leyk sowie Herrn Dr. O. Werner für ihre Unterstützung, Kollegialität und Diskussionsbereitschaft. Ebenso gilt er Herrn S. Plath, Herrn H. Funke und Herrn A. Lutz die für die Feinmechanik, die Glasbläserarbeiten und Messungen an den Gasmassenspektrometern zuständig waren.

Ebenfalls möchte ich den für die Neutronenaktivierung verantwortlichen Technikern in Geesthacht und Jülich danken.

Mein besonderer Dank gilt all jenen die mich während der gesamten Dauer der Arbeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Name: Winfried H. Schwarz
geboren am 1.10.1968 in Darmstadt

1974 - 1976: Grundschule Groß-Bieberau

1976 - 1978: Grundschule Neukirchen-Neidstein

1978 - 1987: Gregor-Mendel-Gymnasium Amberg/Opf.

1987 - 1988: Grundwehrdienst

1988 - 1995: Studium der Physik an der Universität Heidelberg

1994 - 1995: Diplomarbeit am Laboratorium für Geochronologie; Diplom: 27.9.1995 in Physik

seit 1995 wissenschaftlicher Mitarbeiter und

ab 1996 Promotion am Laboratorium für Geochronologie

Veröffentlichungen

- Schwarz W.H. (1995): Einrichtung eines PC-gestützten Massenspektrometer-Nachweissystems und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Untersuchungen an miozänen Impaktgläsern, Dipl.-Arbeit, Laboratorium für Geochronologie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 126 S.
- Schwarz W.H. (1998): Argon-Isotopie fluid- bzw. alterationsgenerierter Minerale, in Bericht Nr.1 des Graduiertenkollegs 273, Einwirkung fluidier Phasen auf Locker- und Festgesteine, Universität Heidelberg, pp. 94-104
- Goll M., Lippolt H.J., Obert C. & Schwarz W. (1998): Datierung zum permokarbonen Magmatismus des Harzes - erste K-Ar-Ergebnisse, Terra Nostra 98/2
- Schubert W., Lippolt H.J., Schwarz W. (2001): Early to Middle Carboniferous hornblende $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of amphibolites and gabbros from the Bergsträsser Odenwald, Mineralogy and Petrology (in press)
- Schwarz W.H. (2001): Argon-Isotopie fluid- bzw. alterationsgenerierter Minerale, in Bericht Nr.2 des Graduiertenkollegs 273, Einwirkung fluidier Phasen auf Locker- und Festgesteine, Universität Heidelberg, pp. 133-137
- Schwarz W.H., Lippolt H.J. (2001): Fallbeispiele der Datierung von Zweikomponenten-Systemen mit der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Stufenentgasungstechnik (Odenwald und Vogesen), Eur. J. Min., Vol. 13, Beih. 1