

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht - Karls - Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Thomas Brander  
aus Lauda

**-2000-**



**U/He-chronologische  
Fallstudien an  
Eisen- und Manganerzen**

Gutachter: Prof. Dr. Hans Joachim Lippolt  
Prof. Dr. Augusto Mangini

Promotionsdatum:



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung.....	1
Abstract.....	5
1. Einleitung und Zielsetzung.....	9
1.1 Erzvorkommen als Forschungsobjekte.....	9
1.2 Geochronologie in der Lagerstättenforschung.....	10
1.3 Isotopengeochronologie und (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Datierung.....	11
1.4 Ziele der Arbeit.....	12
2. Grundlagen.....	15
2.1. Helium und die (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Datierungsmethode.....	15
2.1.1. Helium und seine Isotope in der Erde.....	15
2.1.1.1 Vorkommen.....	15
2.1.1.2 Geochemische Anwendungen.....	16
2.1.2 Die Datierungsmethode.....	17
2.1.3 Die Entwicklung der Messmethoden.....	19
2.1.4 Überblick über die Geschichte der (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Methode.....	21
2.1.5 Methodische Probleme der U/He-Methode.....	23
2.1.5.1 Migration (Diffusion) der beteiligten Elemente.....	23
2.1.5.2. "-Strahlen-Bilanz.....	25
2.1.5.3. Anfangskonzentration von Helium.....	28
2.1.5.4. Radioaktives Gleichgewicht.....	29
2.1.6 Ermittlung von Referenzdaten.....	31
2.1.7 He-Retentivitäten ..	34
2.1.7.1 He-Diffusionsuntersuchungen.....	35
2.1.7.2 Eindeutigkeit von Diffusionsdaten.....	36
2.1.7.3 Diffusionsparameter von Eisenoxiden.....	37
2.1.7.4 Temperaturabhängige U/He-Entwicklung.....	38
2.1.7.5 Art des U/He-Alters.....	39
2.1.8 Ansatzpunkte zur Methodenentwicklung.....	40
2.2. Die Datierungsminerale dieser Arbeit.....	42
2.2.1 Die Eisenminerale.....	42
2.2.2 Die Manganminerale.....	44
2.3 Analysenmethoden und Techniken.....	46
2.3.1 Probenvorbereitung.....	46
2.3.1.1 Herstellung der Körnerpräparate.....	46
2.3.1.2 Nasschemie.....	47
2.3.2 Isotopenverdünnungsmethode und Massenspektrometrie.....	49
2.3.2.1 Isotopenverdünnungsmethode.....	50

2.3.2.2 Sektorfeldmassenspektrometrie für He und U. ....	51
Die Massenspektrometer	51
Messabläufe	53
2.3.3 Messung der Elementkonzentrationen. ....	55
2.3.3.1 Die Heliumanalysen .....	55
Messung und Auswertung	55
Standardmessungen und Reproduzierbarkeit der Messungen	57
Diffusionsmessungen (Stufenentgasungen)	58
2.3.3.2 Die Urananalysen. ....	59
Auswertung	59
Standards und Reproduzierbarkeit	59
2.3.3.3 Thoriummessungen mittels Photometrie .....	60
Grundlagen des Messverfahrens	60
Messgerät und Messverfahren	62
Reproduzierbarkeit	64
2.3.3.4 Ergänzende Messungen .....	64
Kaliumanalysen	64
Argonanalysen	65
2.3.4 Ermittlung der Helium-Indizes .....	66
3. Die U/He-chronologischen Fallstudien .....	67
3.1 Hämatitische Eisenerze .....	67
3.1.1 Spekularit und Roter Glaskopf aus den Vogesen. ....	67
(Vergleich Schwarzwald-Vogesen und Konkordanz-Prüfung von Spekularit und Rotem Glaskopf)	
A Hämatitische Mineralisation in den Vogesen	68
B Erze im Brézouard-Granit	69
Beschreibung der Proben	69
Messergebnisse	71
Diskussion	74
C Spekularit von Ranspach, Südvogesen	76
Beschreibung der Proben	76
Messergebnisse	78
Diskussion	79
D Fazit	80
3.1.2 Spekularit, Roter Glaskopf und Roteisenerze des Münstertal/. ....	81
Belchen-Gebiets/Südschwarzwald	
(")-Strahlen-Bilanz in Roteisenerze und regionale Konkordanz der Hämatit-Bildung)	
3.1.2.1.Vorkommen von Hämatit im Münstertalgebiet. ....	81
3.1.2.2 Die Verkieselungszonen des Münstertalgebiets. ....	84
Beschreibung der Verkieselungszonen	84
Stellung im Mineralisationsablauf	85

3.1.2.3 Herkunft und Beschreibung der untersuchten Proben . . . . .	89
Herkunft	89
Beschreibung der Handstücke	89
Aufbereitung und Beschreibung der Präparate	93
3.1.2.4 Messungen und Messergebnisse . . . . .	95
Untersuchungen zur Probenbeschaffenheit	95
Ergebnisse der K/Ar-Untersuchungen	96
(U+Th)/He-Bestimmungen	98
Stufenentgasungen an Roteisenerz vom Rammelsbacher Schlossberg	103
3.1.2.5 Diskussion der Messergebnisse. . . . .	104
Diskussion der Schlossberg-Roteisenerze	105
Diskussion der Proben anderer Lokalitäten	112
3.1.2.6 Fazit der Ergebnisse aus dem Münstertal/Belchen-Gebiet . . . . .	115
3.1.3 Roteisenerze eines Ganges im Brettental (Mittelschwarzwald) . . . . .	117
(Multiple Erzbildung innerhalb eines Ganges)	
3.1.3.1 Herkunft der Proben und Alterseinschätzungen. . . . .	117
3.1.3.2 Bisherige Ergebnis (Darstellung und Neuinterpretation). . . . .	119
3.1.3.3 Beschreibung der Proben und Präparate. . . . .	121
3.1.3.4 Messergebnisse . . . . .	122
3.1.3.5 Diskussion der Messergebnisse. . . . .	122
3.1.3.6 Fazit. . . . .	124
3.1.3.7 Zusammenfassung der Schwarzwald- und Vogesen-Ergebnisse .	124
3.1.4 Reicherze aus der Mt. Whaleback-Mine (Hamersley-Gebiet, West-..	126
australien)	
(Messbarkeit und Bedeutung von Bändererz-Hämatiten)	
3.1.4.1 Genesevorstellungen. . . . .	126
3.1.4.2 Bisherige (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Messungen an Reicherzen. . . . .	128
3.1.4.3 Geologische Beschreibung der Lagerstätte. . . . .	133
A Das Hamersley-Gebiet	133
B Die Mt. Whaleback-Mine	137
3.1.4.4 Beschreibung der Proben und Präparate. . . . .	138
3.1.4.5 Messungen und Messergebnisse . . . . .	142
A (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Bestimmungen	142
B <sup>4</sup> He-Stufenentgasung	145
C K/Ar-Messungen	148
3.1.4.6 Diskussion der Messergebnisse. . . . .	148
A Mögliches gewöhnliches Anfangshelium	148
B Heliumverluste durch Diffusion	149
C Interpretation	152
3.1.4.7 Fazit der Bänder-Erz-Untersuchung . . . . .	154
3.2 Limonitische Eisenerze . . . . .	155

3.2.1 Bisherige Erfahrungen mit Eisenhydroxid-Proben. ....	155
3.2.2 Untersuchungen an Nadeleisenerz von Freisen/Saarland. ....	158
(Exzess-Helium in spätvulkanischen Erzen)	
3.2.2.1 Herkunft und Beschreibung der Proben .....	158
3.2.2.2 Messungen und Messergebnisse .....	161
A Diffusionsmessungen	161
B Ergebnisse der (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Untersuchungen	163
3.2.2.3 Diskussion. ....	164
3.2.2.4 Fazit der Nadeleisenerzuntersuchung .....	166
3.2.3 Untersuchungen an Braunem Glaskopf von Thüringen (Schmal- ...	168
kaldener Revier)	
(Episodität der Entstehung von Braunen-Glaskopf-Vorkommen)	
3.2.3.1 Herkunft und Beschreibung der Proben .....	168
3.2.3.2 Messungen und Messergebnisse .....	172
A Diffusionsuntersuchungen	172
B (U+Th)/ <sup>4</sup> He-Untersuchungen	174
3.2.3.3 Diskussion der Messergebnisse. ....	177
A Radioaktives Ungleichgewicht	177
B Gewöhnliches Helium	178
C Heliumverluste	179
3.2.3.4 Interpretation der Ergebnisse .....	179
3.2.3.5 Fazit der Braunen-Glaskopf-Untersuchung .....	180
3.2.4 Das Datierungspotenzial limonitischer Eisenerze .....	181
3.3 Lateritische Eisenerze (Westaustraliens). ....	182
(Einstellung und Erhaltung des U/He-Systems in Verwitterungsbildungen)	
3.3.1. Bisherige Datierungen an Lateriten .....	182
3.3.2. Herkunft und Beschreibung der Proben von Perth (WA) .....	183
3.3.2.1 Genesevorstellungen .....	183
3.3.2.2 Proben und Altersvorstellungen. ....	185
3.3.3 Messungen und Messergebnisse. ....	189
3.3.3.1 Durchgeführte Messungen. ....	189
3.3.3.2 Diskussion der Messergebnisse. ....	190
A Uranverlust	191
B Radioaktive Anfangs-Ungleichgewichte	191
C Gewöhnliches Helium	192
D <sup>222</sup> Rn-Verlust und Diffusion	193
3.3.3.3 Interpretation der Messergebnisse .....	193
3.3.4 Fazit der Laterit-Untersuchung. ....	194
3.4 Eisenerze rezenten Alters und/oder mit geringer <sup>222</sup> Rn-Strahlerkonzen- ....	195
tration	
(Gewöhnliches Helium in Eisenoxiden bzw. -hydroxiden)	
3.4.1 Herkunft und Beschreibung der Proben .....	195



3.4.2 Messergebnisse. ....	195
3.4.3 Fazit. ....	196
3.5 Manganerze. ....	197
(Prüfung der physikalischen und chemischen Datierungsvoraussetzungen)	
3.5.1 Bisherige U/He-Ergebnisse an Manganomelanen. ....	198
3.5.2 Braunite, Hausmannite, Pyrolusite (aus Deutschland, Schweden). ...	199
3.5.2.1 Herkunft der untersuchten Proben. ....	199
3.5.2.2 Beschreibung der Proben und Präparate. ....	202
3.5.3 Messungen und Messergebnisse. ....	203
3.5.3.1 Braunit ( $Mn_7SiO_{12}$ ). ....	203
A Diffusionsmessungen	203
B (U+Th)/ $^4He$ -Untersuchungen	206
C Diskussion	206
3.5.3.2 Fazit zur Braunit-Evaluation. ....	208
3.5.3.3 Hausmannit ( $Mn_3O_4$ ). ....	208
A Diffusionsmessungen	208
B (U+Th)/ $^4He$ -Bestimmungen	210
C Diskussion	211
3.5.3.4 Fazit der Hausmannit-Evaluation. ....	212
3.5.3.5 Pyrolusit ( $MnO_2$ ). ....	212
A $^4He$ -Diffusionsmessung	212
B (U+Th)/ $^4He$ -Bestimmungen	214
C Diskussion	215
3.5.3.6 Fazit zur Pyrolusit-Evaluation. ....	215
3.5.4 Zusammenfassung der Manganergebnisse. ....	215
4. Zusammenschau und Ausblick. ....	217
4.1 Ergebnisse. ....	218
4.1.1 Methodische Ergebnisse. ....	218
4.1.2 Lagerstätten-Geologische Ergebnisse. ....	222
4.2 Ausblick auf offene Fragen. ....	225
5. Literatur. ....	226
Anhang. ....	



## Kurzfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wird der Einsatz der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode (kurz U/He-Methode) zur Datierung von Erz- bzw. Mineralvorkommen in Fortführung früherer Forschungsarbeiten sowohl methodisch als auch regional sowohl vertiefend und erweiternd erforscht und damit einhergehend werden Beiträge zur Lagerstättenkunde erarbeitet.

Obwohl die Bildungszeiten der Erzvorkommen von zentraler Bedeutung für die Lagerstättenkunde sind, stehen nur wenige anwendbare Datierungsmethoden zur Verfügung, hauptsächlich wegen des in diesem Milieu herrschenden Mangels an geeigneten radioaktiven Mutterisotopen.

In den letzten fünfzehn Jahren hat sich die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierung von Hämatit, wofür nur geringe Mengen von Uran und/oder Thorium benötigt werden, als wichtiges Arbeitsmittel zur Erzdatierung herausgestellt.

Helium ist zwar das zweithäufigste Element im Kosmos, ging aber der Erde bis auf Spurengehalte verloren. Es existieren zwei He-Isotope (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He), deren Isotopenverhältnis je nach Ursprung zwischen 10<sup>-1</sup> und 10<sup>-12</sup> liegt. Als Edelgas eignet sich Helium gut für geochemische Untersuchungen.

Bei der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode wird das durch die α-Zerfälle der Zerfallsreihen von Uran und Thorium entstandene Helium als Tochternuklid der Datierungsmethode aufgefasst. Seit der Einführung der Methode vor hundert Jahren erfolgten die für die Altersbestimmung benötigten U-, Th- und <sup>4</sup>He-Bestimmungen mit unterschiedlichen Methoden; gegenwärtig erhalten die massenspektrometrischen unter Einbeziehung der Indikatorstechnik den Vorzug.

Die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode ist in den letzten zwanzig Jahren hauptsächlich für thermochronometrische Zwecke an Apatit und zur Lösung genetischer Fragen an Eisenerzen, vornehmlich Hämatit, aus Lagerstätten angewandt worden. Bekannte Probleme der U/He-Methode sind mögliche Heliumverluste durch Diffusion oder α-Strahlung bzw. das Vorliegen unbekannter initialer Heliumkonzentrationen bzw. radioaktiver Ungleichgewichte. Wichtig bei der Erforschung der Methode sind deshalb Referenzdaten, welche vornehmlich durch Datierungen mit anderen geeigneten Mutter/Tochter-Systemen an vergesellschafteten Proben gewonnen werden. Wo diese nicht vorhanden sind müssen einzelne Helium-Indizes durch die Bestätigung mittels weiterer U/He-Datierungen an Proben derselben Genese gestützt werden.

Wegen der großen Mobilität von Helium spielt die Frage möglicher He-Diffusionsverluste bei der Beurteilung eine große Rolle. Die zur Erörterung benötigten Diffusionsparameter können durch Stufenentgasungen bestimmt werden und mit ihnen Aussagen hinsichtlich der  $^4\text{He}$ -Retentivität einer bestimmten Mineralart gemacht werden.

Die Eignung einer Mineralart für U/He-Datierungen kann also auf zwei Arten nachgewiesen werden: Einerseits kann man durch Nachweis interner Konkordanz bei systematischen Datierungen, andererseits durch Ausschluss von Verletzungen der Datierungsbedingungen (z. B. Diffusionsabschätzungen,  $\alpha$ -Strahlenbilanzierung) die Eignung einer Mineralart nachweisen, wobei ausreichende Mengen an Uran und Thorium grundlegende Voraussetzung sind.

Im Rahmen dieser Studie wurde die verlässliche Eignung verschiedener Eisen- und Manganminerale anhand von Fallstudien untersucht, wobei die beiden genannten Forschungsansätze zum Teil gemischt angewendet wurden. So sollte z. B. geklärt werden, ob es in den Vogesen, wie in deren Schwestergebirge Schwarzwald, neben der permischen eine mesozoische Fe-Mineralisation gibt. Weiter sollte die jeweils komplexe genetische Abfolge der Mineralisation im Münstertal/Belchen-Gebiet (Südschwarzwald) und im Quarz-Hämatit-Baryt-Gang bei Obersexau (Mittelschwarzwald) untersucht werden. Methodische Aufgabe dabei war es, die Ausweitung der U/He-Methode auf feinkörnigen Hämatit in Quarz-Hämatit-Verwachsungen (Roteisenerze) zu testen.

Außerdem war die Frage gestellt, ob sich die Bildungszeit der Reicherze im Hamersley-Gebiet/Westaustralien und die Zeiten der Lateritbildung in den Darling Ranges NE von Perth/WA mittels U/He-Chronometrie bestimmen lassen. Mittels Proben aus dem mittel- und nordeuropäischen Raum wurde die Ausweitung der U/He-Methode auf Eisenhydroxid Limonit (Brauner Glaskopf) und auf die Manganminerale Braunit, Hausmannit und Pyrolusit geprüft.

Die Uran- und Heliumkonzentrationen wurden massenspektrometrisch, die Thorium-Gehalte photometrisch bestimmt. Aus ihnen wurden die U/He-Alter iterativ errechnet.

Für zwei Hämatitvorkommen in den Vogesen (Brézouard und Ranspach) wurden Alter von 170 bzw. 180 Ma bestimmt. In Fall von Brézouard konnte Konkordanz zwischen den Hämatitvarietäten Roter Glaskopf und Spekularit nachgewiesen werden. Bei den Messungen an den Spekularit-Proben von Ranspach wies einer der Helium-Indizes auf eine zweite Hämatitbildungsphase vor etwa 140 Ma. Damit ist für die Vogesen neben dem permischen Hämatitvorkommen von Rimbach mesozoische (d. h. jurassische) Mineralisation zum ersten Mal

durch direkte Datierungen nachgewiesen.

Im Münstertal/Belchen-Gebiet konnte die komplexe genetische Abfolge der Mineralisation zu einem beträchtlichen Teil aufgelöst werden. Es konnten mindestens vier Hämatitbildungsphasen vor 250 - 230 Ma, 205 -180 Ma, 170 - 155 Ma und 130 - 120 Ma nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass auch Roteisenerz, Gemenge von feinkörnigem Hämatit und Quarz unterschiedlicher Zusammensetzung, bei regionalen Fragestellungen als Probenmaterial herangezogen werden kann.  $\alpha$ -Verluste können korrigiert werden, solange der Quarzanteil nicht zu groß ist.

Am Quarz-Hämatit-Baryt-Gang von Obersexau konnte mehrphasige Hämatitbildung nachgewiesen werden. Auf eine varistische Erzbildungsphase folgte mindestens noch eine weitere im mittleren Jura. Die hinsichtlich dieses Ganges geäußerte Vermutung, dass es sich um eine einmalige Hämatitbildung (varistitsch oder tertiär) handele, ist damit widerlegt.

An sieben von acht Reicherzproben aus dem Hamersley-Gebiet/Westaustralien wurden untereinander konkordante Helium-Indizes von etwa 1,1 Ga bestimmt. Eine weitere Probe wies einen Helium-Index von 1,75 Ga auf. Kontinuierliche Heliumverluste durch Diffusion bei relativ tiefen Temperaturen sind über diesen langen Zeitraum wahrscheinlich, so dass man diese Helium-Indizes lediglich als Mindestalter interpretieren kann. Tertiär-zeitliche Bildung der Reicherze, wie sie von einigen Autoren postuliert wird, kann aber ausgeschlossen werden.

Für Nadeleisenerz-Proben von Freisen/Saarland wurden stark streuende Helium-Indizes gemessen. Zumindest bei zwei Proben trat Exzess-Helium auf. Vakuum-Stufenentgasungen und Diffusionsmessungen unter Atmosphärenbedingungen zeigten stark unterschiedliche Entgasungsverhalten. Auch an der Limonitvaidetät Braunem Glaskopf (BGk) wurden unter Vakuum- bzw. Atmosphärenbedingungen unterschiedliche Diffusionsparameter gemessen.

Eine BGk-Probe von der Hohen Klinge (Thüringer Wald), die zusammen mit Rotem Glaskopf vorkommt, zeigt im Vergleich zu letzterem einen leicht ( $\Delta$  = -8 %) erniedrigten Helium-Index, wobei das Alter des Roten Glaskopfs bei 18 Ma liegt. An vier weiteren Braunen Glasköpfen von der Hohen Klinge wurden konkordante Alter von 4 Ma bestimmt. Es kam also an der Hohen Klinge mindestens zweimal zur Bildung von Braunem Glaskopf. Die Bildungsalter sind korreliert mit Hebungsphasen des Thüringer Walds.

An in vier Lateriten von der Darling Range bei Perth vorkommenden Eisenoxiden wurde ein konkordantes Alter von etwa 10 Ma bestimmt. Die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode zeigt sich hier als potenzielles Arbeitsmittel für einen Einsatz in der Klimaforschung.

An den Manganmineralen Braunit, Hausmannit und Pyrolusit wurden Index-Bestimmungen und Diffusionsstudien durchgeführt. Braunit und Hausmannit zeigten ähnliches Entgasungsverhalten, weisen aber nur mäßige <sup>4</sup>He-Retentivitätseigenschaften auf. Im Gegensatz zu ihnen ist Pyrolusit überhaupt nicht <sup>4</sup>He-retentiv. An spätvaristisch gebildetem Braunit und Hausmannit aus dem Thüringer Wald bzw. Harz konnten mesozoische Überprägungsphasen nachgewiesen werden. Diese könnten wegen möglicherweise auftretender Heliumverluste durch Diffusion um bis zu 20 % zu jung sein.

Die Arbeit hat das große Potenzial der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode für die Lagerstättenforschung bestätigt. Wenn die Lagerungstemperaturen im Bereich < 90 EC geblieben sind, lassen sich an Eisenerzen, vor allem an Hämatit selbst dann vertrauenswürdige Altersaussagen gewinnen, wenn die Kristalle klein wie in Roteisenerzen sind. Bei größeren Altern (Präkambrium) ist aber selbst bei tiefen Temperaturen nur noch die Angabe von Mindestaltern möglich. Außerdem ist in diesen Fällen die Wahrscheinlichkeit geringer, dass die Temperaturen im Verlauf der geologischen Entwicklung niedrig geblieben sind. Ein großes Potenzial hat die U/He-Methode für die Klimaforschung bzw. für den Nachweis von Hebungsphasen in der jüngeren Erdgeschichte. Brauner Glaskopf sowie in Lateriten vorkommende Eisenoxide sind für Datierungen dieser Art geeignet. Die Manganminerale Braunit und Hausmannit erweitern zusätzlich zu Manganomelan den Kreis der U/He-Chronometer. Sie eignen sich bedingt für U/He-Datierungen, während Pyrolusit mangels <sup>4</sup>He-Retentivität völlig ungeeignet erscheint. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen und beweisen, dass die U/He-Methode ein wertvolles Datierungsinstrument ist, wenn sie an für sie spezifischem Material eingesetzt wird.

## [U/He-chronological case studies on iron and manganese ores]

### Abstract

The present study investigates the applicability of the (U+Th)/<sup>4</sup>He dating method (also called U/He method) for dating ore resp. mineral deposits. In continuation of former studies it aims to deepen and broaden the methodical as well as the regional-geologic knowledge. Thus it is a scientific contribution to ore deposit ore economic geology.

Although ages of ore deposits are of fundamental importance for ore deposit geology applicable dating methods are rare, mainly because radioactive mother isotopes are missing in these environments. In the last fifteen years U/He dating of hematite which needs only minor concentrations of uranium and/or thorium was established for this purpose.

Helium is the second most abundant element in the universe. The earth, however, is poor in helium because it lost most of its primordial helium. There are two stable He isotopes (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He) with an isotope ratio between 10<sup>-1</sup> and 10<sup>-12</sup> depending on the reservoir. Rare gases like Helium just as Ar and Xe are well suited for geochemical research because of their inert behaviour.

The (U+Th)/<sup>4</sup>He method uses as radioactive daughter of the dating method helium from the  $\alpha$ -decays of uranium and thorium decay series. Since the beginning of the 20th century different measurement techniques were used to determine the abundance of uranium, thorium and helium, from which the U/He ages are derived. Nowadays mass spectrometric techniques combined with isotope dilution prevail.

In the last twenty years the U/He method was focused on thermochronometric and ore geological purposes, mainly by using apatite and Fe ores as dating material. Well known inherent problems of the method are He-diffusion loss,  $\alpha$ -ray loss or gain, initial common helium and radioactive disequilibrium. Thus, for the development of the method, reference ages obtained by dating cogenetic samples with other suitable mother/daughter systems are of great importance. If there are no suitable reference samples single He-indices must be supported by U/He dates of other cogenetic samples.

The general high mobility of helium in minerals and rocks implies that possible diffusion losses carefully have to be considered. Diffusion parameters which are needed to decide whether a mineral is He retentive can be determined by He step degassing experiments.

Therefore there are two ways to demonstrate the He datability of a mineral, either by proving internal concordance of systematic datings and by excluding violation of the dating prerequisites (e. g. evaluation of diffusion and  $\alpha$ -ray balance). Of course, sufficient amounts of uranium and thorium are the foremost prerequisite for this kind of dating.

Object of this study was to investigate by case studies the reliable suitability of various iron and manganese minerals for U/He-chronometry and for solutions of the pertinent geological questions. Therefore the two checking approaches were used separately or in combination. As open questions the following problems were tackled:

- Is the Mesozoic Fe-mineralization observed in the Schwarzwald also present in the Vosges mountains on the other side of the Rhine graben?
- Do the Fe-ore occurrences in the mineralization district "Münstertal/Belchen" of the Southern Schwarzwald represent an episodic formation event?
- Are the hematite species in the quartz-hematite-barite vein near Obersexau/Brettental of the same age?
- Are the red ironstones of the Münstertal and Brettental occurrences of use to solve the dating problem?
- Is the U/He- dating method applicable to upgraded high grade Fe-ores of the Hamersley-District/Western Australia?
- Are Fe-ores from laterites, especially from occurrences in the Darling Range NE of Perth/WA useful for dating phases of intensified weathering?
- Do limonite occurrences in Germany represent single or multiple alteration events?
- Could the manganese minerals braunite, hausmannite and pyrolusite besides manganomelan be of use in U/He chronometry.

In this study uranium and helium concentrations were determined mass spectrometrically, thorium, however, photometrically. The U/He ages were calculated from the element concentrations by iteration.

Dating of two hematite deposits in the Vosges mountains (Brézouard and Ranspach) yielded ages of 170 resp. 180 Ma. Ages of botryoidal hematite and specularite from the Brézouard granite are concordant. A single He-index of a sample from Ranspach indicates that there was also a younger hematite formation pulse at c. 140 Ma ago. These ages are the first evidence by direct isotopic dating for Mesozoic (i. e. Jurassic) mineralization in the Vosges.



In the Münstertal/Belchen area of the Schwarzwald the complex chronology of regional iron ore formation was resolved. There were at least four hematite formation phases at about 250 - 230 Ma, 205 - 180 Ma, 170 - 155 Ma and 130 - 120 Ma ago. Also red ironstone, intergrowths of cryptocrystalline hematite and quartz in varying proportions, was shown to be suitable for U/He dating.  $\alpha$ -ray losses may be corrected unless the proportion of quartz is too high (> 20 %).

For a quartz- hematite-barite vein near Obersexau/Middle Schwarzwald multiple hematite formation within a single vein was demonstrated. On a Variscan formation phase followed at least one other phase in middle Jurassic times. Thus it could be disproved that there was just one hematite formation event (alternatively assumed being of Carboniferous or Tertiary age).

Seven of eight high grade ores from the Hamersley district/Western Australia yielded concordant He-indices (1.1 Ga). Another sample showed a He-index of 1.75 Ga. Continuous helium diffusion losses are probable. Thus the He-indices are only minimum ages. Upgrading of the ores in Tertiary times as postulated by some authors definitely can be excluded.

Samples of coarsely crystalline limonite from Freisen/Saarland yielded scattering He-indices. At least two of them contain excess helium. Diffusion measurements on this kind of iron ore performed in vacuo and under atmospheric pressure yielded divergent results.

Also botryoidal limonite showed differing degassing behaviour under different pressure conditions. In one of the specimens from the location Hohe Klinge/Thüringer Wald both botryoidal limonite and botryoidal hematite, thought to be cogenetic, were dated. The botryoidal limonite age seems to be c. 8 % lower than the hematite age, which is 18 Ma. Dating of four other botryoidal limonite samples from Hohe Klinge yielded a concordant age of 4 Ma. Thus, there were at least two limonite formation phases at Hohe Klinge. These ages are correlated to phases of increased uplift of the Thüringer Wald.

Four laterite samples from the Darling Range NE of Perth/Western Australia yielded a concordant age of 10 Ma. (U+Th)/<sup>4</sup>He dating therefore offers a great potential for palaeoclimatic research.

In addition He degassing performance of the manganese minerals braunite, hausmannite and pyrolusite was investigated combined with some U/He datings. Braunite and hausmannite yielded similar diffusion parameters. They appear to be fairly He-retentive. Pyrolusite, however, is not at all He-retentive. For braunite and hausmannite samples of the Thüringer Wald and Harz mountain which are thought to be of Variscan age hydrothermal overprinting during the

Mesozoic could be proved. The measured He-indices due to diffusion losses possibly are somehow too young.

The study has proven that the  $(U+Th)/^4He$  method has a great potential for ore deposit geology. As long as storage temperatures remained below 90 EC iron ores, especially hematite, provide meaningful ages even if the crystals are as small as in red ironstones. Precambrian samples are likely to yield only minimum ages even at rather low temperatures. Moreover, when dealing with such samples the probability is rather small that the storage temperatures remained low during the entire geologic history. Furthermore the U/He method bears also a great potential for palaeoclimatic research and dating of young uplift phases. Botryoidal limonite and iron oxides of laterites seem to be well suited for these purposes. The manganese minerals braunite and hausmannite together with manganomelan enlarge the number of U/He chronometers. They are with reservation suitable for dating whereas pyrolusite is lacking He retention.

The results of this study confirm and prove that the U/He method is a useful instrument if it is used on suitable materials.

# 1. Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Erzvorkommen als Forschungsobjekte

Diese Arbeit ist mit der Datierung von Erz- bzw. Mineralvorkommen befasst. Unter Mineralvorkommen versteht man natürliche, lokal begrenzte Anreicherungen von Mineralen in der Erdkruste (z. B. SKINNER 1997). Ist der Abbau der vorkommenden Mineralanreicherungen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll, so spricht man von Erz- bzw. Minerallagerstätten. Die physikalisch-chemischen, geochemischen und historisch-geologischen Eigen- und Besonderheiten der Erzvorkommen und -lagerstätten führten zusammen mit den wirtschaftlichen Erfordernissen dazu, dass die Lagerstättenlehre zu einer eigenen Teildisziplin innerhalb der Geowissenschaften wurde. Ein grundlegender Aspekt der Lagerstättenforschung ist die Lagerstättenogenese. Um die Bildung und Umbildung einer Lagerstätte erklären zu können, müssen im Prinzip vier Fragen beantwortet werden:

- Wo kommen die Stoffe her (Herkunft)?
- Wie gelangten sie an den Ort der Lagerstätte (Transport)?
- Warum und wie wurden sie am Ort der Lagerstätte angereichert (Absatz)?
- Wie ist das normalerweise komplexe Geschehen zeitlich geordnet (Zeitliche Dynamik)?

Für die Beantwortung dieser Fragen müssen Methoden und Werkzeuge verschiedener geowissenschaftlicher Teildisziplinen herangezogen werden: Geochemie, Mineralogie, Tektonik, Geophysik etc.

Umgekehrt ergeben sich aus der Kenntnis der Bildungs- und Umbildungsbedingungen wiederum Antworten auf weitergehende geologische, mineralogische und geochemische Fragestellungen, z. B. (regionale) Tektonik, Temperaturregime in Kruste und Atmosphäre zur Zeit der Lagerstättenbildung und anderes mehr.

## 1.2 Geochronologie in der Lagerstättenforschung

Ein sehr wichtiger Teilaspekt der Lagerstättenogenese und somit der gesamten Lagerstättenforschung ist die Frage nach dem Bildungsalter der Lagerstätten und ihrer Komponenten.

Vor Entwicklung der Isotopengeochronologie musste das Alter von Lagerstätten allein aufgrund ihrer geologischen Beziehung zum Nebengestein bzw. von genetischen Modellen abgeschätzt werden. Beispielsweise wurden gangartige Lagerstätten im Schwarzwald entweder als Folge der magmatischen varistischen Intrusionstätigkeit oder des tertiären Vulkanismus infolge der Rheingrabenbildung gedeutet. Die Zuordnung zu diesen Bildungszyklen erfolgte aufgrund der Beobachtung, ob die Gänge das mesozoische Deckgebirge durchschlagen oder nicht.

Neuere Möglichkeiten zur zeitlichen Eingrenzung der Lagerstättenbildung bieten geophysikalische und geochemische Untersuchungen in Verbindung mit der Erstellung von Eichkurven wie die des Palaeomagnetismus (Pollagen) und der Bleiisotopie (Bleientwicklungsmodelle).

Auch nach der Entwicklung der nuklearen Datierungsmethoden (Isotopengeochronologie) erwies sich die Datierung der Lagerstättenbildung weiterhin als schwierig, da für Datierungen geeignete Minerale mit einer ausreichenden Konzentration von langlebigen radioaktiven Mutternukliden in diesem geochemischen Milieu oft fehlen (LIPPOLT 1984, SKINNER 1997).

Bis 1980 wurden direkte isotopische Altersbestimmungen im Wesentlichen nur an Pechblende mit der U/Pb-Methode (z. B. WENDT et al. 1974, 1979) und Adular mit der K/Ar- und Rb/Sr-Methode (z. B. LIPPOLT et al. 1986, MERTZ 1987) durchgeführt. Später kam die Xe/Xe-Datierung von Pechblenden hinzu (z. B. SHUKOLYUKOV et al. 1974, MESHNIK et al. 2000).

Zusätzlich standen noch indirekte Datierungsmethoden an Alterationsmineralen im Nebengestein zur Verfügung. Beispiele hierfür sind K/Ar- bzw. Rb/Sr-Datierungen an Serizit und Illit (z. B. BONHOMME et al. 1983, 1987, LIPPOLT et al. 1986).

Wegen des Mangels an datierbaren Mineralen wurden in den 80er und 90er-Jahren einige weitere in Lagerstätten vorkommende Minerale auf ihre Datierbarkeit untersucht. So wurden Sphalerit mit der Rb/Sr-Methode (z. B. NAKAI et al. 1990, 1993, BRANNAN et al. 1992), Molybdenit mit der Re/Os-Methode (z. B. ZIN et al. 1993) und Manganomelane mit der K/Ar-Methode (z. B. SEGEV et al. 1991) datiert.

Da die genannten Minerale in vielen Lagerstätten fehlen, bleibt es daher weiter ein Anliegen der Geochronologie, die Zahl der bekannten datierbaren Erzmineral-Arten zu steigern. Eine Möglichkeit dazu bot die bis dahin vernachlässigte (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungsmethode, da bereits geringe Urankonzentrationen in der Größenordnung einiger ppm ausreichende Helium-Mengen in kurzen geologischen Zeiträumen erzeugen. Urankonzentrationen in dieser Größenordnung treten häufiger auf als allgemein bekannt ist.

### 1.3 Isotopengeochronologie und (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierung

Isotopische Datierungsmethoden, welche auf radioaktiven Zerfällen eines Mutternuklids in ein Tochternuklid beruhen, ermöglichen es, durch Bestimmung des Verhältnisses von Mutter- zu Tochternuklid das Alter eines Gesteins zu ermitteln. Mögliche Nuklidpaare sind: <sup>40</sup>K/<sup>40</sup>Ar, <sup>235</sup>U/<sup>207</sup>Pb, <sup>238</sup>U/<sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th/<sup>206</sup>Pb, <sup>87</sup>Rb/<sup>87</sup>Sr, <sup>147</sup>Sm/<sup>143</sup>Nd, (<sup>235</sup>U+<sup>238</sup>U+<sup>232</sup>Th)/<sup>4</sup>He etc.

Wichtige Voraussetzungen für die Altersbestimmung sind dabei:

- a) Es muss eine ausreichende Menge eines radioaktiven Stoffes (Mutternuklid) mit geeigneter, gut bekannter Halbwertszeit vorhanden sein.
- b) Es muss sich in kurzer Zeit (in Relation zum Alter) ein beständiges geschlossenes System von Mutter- und Tochternuklid(en) ausgebildet haben.
- c) Die Anfangskonzentration des Tochternuklids muß gegenüber der radiogenen Nuklidmenge vernachlässigbar klein oder zumindest hinreichend genau bekannt sein.

Zusätzlich können noch methodenspezifische Anforderungen hinzukommen.

Bei der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode ist die zweite Voraussetzung (b) häufig nicht erfüllt, da das entstehende Tochternuklid Helium sehr mobil im Mineral ist und deswegen durch Diffusion aus dem Mineral entkommen kann (z. B. HURLEY 1954). Viele zu junge (U+Th)/<sup>4</sup>He-Modellalter wurden deshalb mit Heliumverlusten durch Diffusion begründet. Lediglich an einigen Erzmineralen wie Magnetit, Pyrit oder Apatit ermittelte (U+Th)/<sup>4</sup>He-Alter stimmten mit dem erwarteten Alterswert überein (z. B. HURLEY & GOODMAN 1943, LIPPOLT et al. 1994c).

Dies und die Tatsache, dass gerade in Erzlagerstätten geeignete Chronometerminerale fehlen, führte Anfang der 80er-Jahre zu einer Studie über die Eignung verschiedener Erzminerale für (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungen (BOSCHMANN KÄTHLER 1986).

Es zeigte sich, dass neben Magnetit, Apatit und Markasit besonders Hämatit in seinen Erscheinungsformen Spekularit und Roter Glaskopf gut für solche Datierungen geeignet ist, (BOSCHMANN KÄTHLER 1986, BÄHR 1987, WERNICKE 1991). Aber auch Brauner Glaskopf bietet chronometrische Einsatzmöglichkeiten (LIPPOLT et al. 1998). Die Hämatit-Arbeiten machten es unter anderem möglich, wesentliche Eckdaten für die mesozoische epigenetische Mineralisation in Schwarzwald (WERNICKE 1991) und Harz (HAGEDORN 1992) zu gewinnen.

#### **1.4 Ziele der Arbeit**

Die vorliegende isotopengeochronologische Arbeit wurde mit der Absicht konzipiert, einen Beitrag zu Chronologie und Chronometrie von Erzlagerstätten zu erarbeiten. Bei der Vielzahl einsetzbarer Methoden und anstehender erzlagerstättenkundlicher Probleme war eine Beschränkung unerlässlich. Das große offenliegende Potenzial der  $(U+Th)/^4He$ -Methode riet unabweislich dazu, die Einsatzmöglichkeiten weiter zu erforschen. Zwar ist diese Methode aufwendiger als andere und mit größeren Schwachstellen behaftet, aber sie verspricht Fortschritte, wo wegen des Fehlens oder Versagens anderer Erkenntnisquellen Stillstand vorherrscht.

Wegen der weiten Anwendbarkeit wäre es sicher reizvoll gewesen, tiefer in die Verwendbarkeit der Eisensulfide (Pyrit, Markasit) für  $(U+Th)/^4He$ -Datierungen vorzudringen. Dennoch wurde der Verbesserung der methodischen und anwendungsorientierten Aspekte der Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid-Datierung der Vorzug gegeben, da es unübersehbar war, dass zu viele Fragen der Eisenoxid-Chronologie bis dahin unbeantwortet geblieben waren. Leider wird dies auch in Zukunft so sein, weil naturgemäß aus Zeitgründen eine Auswahl vorgenommen werden musste. So wurden vordringlich epigenetische Erzbildungen bearbeitet, da diese im mitteleuropäischen Raum sehr verbreitet sind. Aus der großen Schar anderer Erzlagerstätten konnten nur Bändererze und Laterite bearbeitet werden.

Zusätzlich wurde aufgrund von Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Fe und Mn eine Reihe chronometrischer Tests an verschiedenen Manganerzen durchgeführt.

Als strategisches Konzept wurde für diese Arbeit eine Sammlung von Fallstudien gewählt, wobei jede Studie sich vordringlich mit einer dominierenden Frage des Gesamtgebietes beschäftigt. Gemeinsam ist diesen Studien, dass einerseits mit großer Sorgfalt  $(U+Th)/^4He$ -Alter zum Vergleich untereinander und mit Referenzaltern ermittelt und andererseits Überlegungen und Messungen zur He-Retentivität der Untersuchungsmaterialien angestellt werden. Beide Wege sollen zu Erkenntnissen darüber führen, was die ermittelten Alterswerte bedeuten und wie sie geologisch bzw. lagerstättengenetisch eingesetzt werden können.

Im Folgenden sind die Fallstudien und die mit ihnen verbundenen Fragestellungen zusammengefasst:

- Anhand von gemeinsam im Brézouard-Granit/Vogesen vorkommendem Spekularit und Rotem Glaskopf soll geprüft werden, ob deren Bildung gleichzeitig vonstatten ging. Außerdem sollte mit der Datierung dieses Hämatitvorkommens und eines weiteren Hämatitgangs bei Ranspach festgestellt werden, ob die Hämatit-Mineralisation in den Vogesen wie diejenige im Schwarzwald eine jurassische Phase aufweist. Bisher gibt es dafür nur indirekte Hinweise.
- Anhand von Roteisenerz, häufig zusammen mit Quarz und/oder anderen Gangmineralen vorkommendem feinkristallinem Hämatit, sollten die Effekte der Kleinkörnigkeit des Hämatit auf  $\alpha$ -Strahlen- und He-Diffusionsverluste festgestellt werden. Eine Probensuite vom Rammelsbacher Schlossberg im Münstertal-Belchen-Gebiet/Südschwarzwald sollte dazu verwendet werden herauszufinden, mit welchem Aufwand solche Heliumverluste erfasst und korrigiert werden können. Damit verknüpft ist die Frage nach der ausreichenden Probenbeschaffenheit. Die ermittelten  $(U+Th)/^4He$ -Alter sind gleichzeitig Teil einer regionalen Konkordanzstudie an Spekularit, Rotem Glaskopf und anderen Roteisenerzen des Münstertal-Belchen-Gebiets.
- Anhand von Roteisenerzproben aus einem Gang bei Obersexau/Mittlerer Schwarzwald sollte geklärt werden, ob es in diesem Gang mehrfache Roteisenerzbildung gab und ob ein vorliegender frühtriadischer U/He-Alterswert die früheste Bildungsphase beschreibt.
- Anhand von Proben aus dem Hamersley-Gebiet/Westaustralien sollte geprüft werden, inwieweit die aus gebänderten Eisenerzen entstandenen Reicherze für  $(U+Th)/^4He$ -Datierungen geeignet sind. Im Hintergrund dieser Frage stand die von BÄHR (1987) bei der Bearbeitung von gebänderten Eisenerzen aufgeworfene Frage, ob solche Erze altersverfälschendes, gewöhnliches Helium führen.

- Anhand von Braunem Glaskopf und Nadeleisenerz (Goethit,  $\alpha$ -FeOOH) unterschiedlicher Herkunft sollten Erklärungen für U/He-Altersdiskordanzen gefunden werden, die von LIPPOLT et al. (1998) im Rahmen einer Pilotstudie aufgedeckt worden sind. Insbesondere stellt sich die Frage, welche der wesentlichen Voraussetzungen hier verletzt ist.
- Anhand von Laterit-Proben aus tropischen Verwitterungsprofilen aus der Nähe von Perth/Westaustralien, die sowohl Hämatit als auch Goethit enthalten, war zu prüfen, ob sich die in den Lateriten vorkommenden Eisenminerale (-Gemische?) zur Datierung verstärkter Verwitterungszeiträume eignen und somit ein Instrument für die Klimaforschung bieten.
- Anhand von Proben der Manganerze Braunit, Hausmannit und Pyrolusit, ebenfalls in oxidischer Fazies vorkommend, sollte überprüft werden, ob sich diese Minerale für Datierungen mit der  $(U+Th)/^4He$ -Datierungsmethode eignen und welche Art von Altersinformation sie liefert.

Die zur Beantwortung der methodischen Fragen ermittelten U/He-Alter sind gleichzeitig regionalgeologische Altersinformationen. Dabei ist jedoch wie immer zu beachten, welche Entwicklungsphase des Minerals durch das gemessene Alter datiert wird.



## 2. Grundlagen

Zunächst sollen die Grundlagen der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode herausgestellt werden. Eines der Unterkapitel beschäftigt sich mit der Mineralogie der untersuchten Minerale, in einem weiteren werden die angewandten Messmethoden sowie die Datenreduktion beschrieben.

### 2.1. Helium und die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungsmethode

#### 2.1.1. Helium und seine Isotope in der Erde

##### 2.1.1.1 Vorkommen

Obwohl Helium im Kosmos das zweithäufigste Element ist, kommt es auf der Erde eher selten vor. Mit einem Atomdurchmesser von 2,66 Å und einer Masse von 4 Atomeinheiten ist es das kleinste und leichteste Edelgas. Es existieren zwei natürliche Isotope mit den Massen 3 und 4. Es geht keine Verbindungen ein und ist das einzige Element, das auch am absoluten Nullpunkt keinen festen Aggregatzustand einnimmt.

In der Atmosphäre kommt Helium mit einem Anteil von etwa 0,5 ‰ vor. Das Verhältnis von <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He in der Atmosphäre liegt bei  $1,4 \cdot 10^{-6}$ . Aufgrund seiner geringen Masse entweicht Helium nach einer mittleren Verweilzeit in der Größenordnung von  $10^6$  a aus der Atmosphäre in den Weltraum. Um eine stationäre Heliumkonzentration in der Erdatmosphäre aufrechtzuerhalten, muss ihr ständig Helium durch Entgasung aus der festen Erde zugeführt werden.

Die natürlichen Quellen von Helium sind:

- primordiales Helium (aus Nukleosynthese) mit einem <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Verhältnis von etwa  $10^{-4}$
- radiogenes Helium vor allem aus dem Zerfall der Uran- und Thoriumreihen, aber auch aus anderen Kernprozessen mit einer Isotopie von etwa  $10^{-8}$
- spallogenes Helium, welches durch Zertrümmerung von Atmosphärenteilchen durch kosmische Strahlung oder Solarwind entsteht, mit einer Isotopie von  $10^{-1}$

Die an irdischem Material gemessenen Heliummengen setzen sich aus Gemischen aus diesen drei Reservoiren zusammen. Dementsprechend unterscheiden sich auch die Heliumisotopien, je nachdem aus welchen Reservoiren ihr Helium stammt. Beispielsweise haben Mantelgesteine mit einem hohen

Anteil primordialen Heliums eine Isotopie von etwa  $10^{-5}$ . Krustengesteine mit einem höheren Anteil an radiogenem Helium weisen ein  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von  $10^{-7}$  bis  $10^{-12}$  auf. Eine ausführliche Abhandlung über Heliumisotope ist in MAMYRIN & TOLSTIKHIN (1984) zu finden.

### 2.1.1.2 Geochemische Anwendungen

Helium eignet sich aufgrund seines Edelgascharakters sehr gut für geochemische Anwendungen. Dafür gibt es mehrere Gründe (vgl. MARMYRIN & TOLSTIKHIN 1984):

- Ein niedriger Gehalt primordialen Heliums auf der Erde lässt Helium anderen Ursprungs (radiogen, spallogen) erkennen.
- Da Helium keine chemischen Verbindungen eingeht, vereinfachen sich viele Modelle..
- Die hohe Mobilität von Helium macht es möglich, Migrationsprozesse zu untersuchen.
- Edelgase und damit auch Helium sind leicht zu reinigen und zu messen.
- Da die Heliumkonzentration in der Atmosphäre sehr gering ist, kann man Kontamination von irdischer Materie durch atmosphärisches Helium weitgehend vernachlässigen.

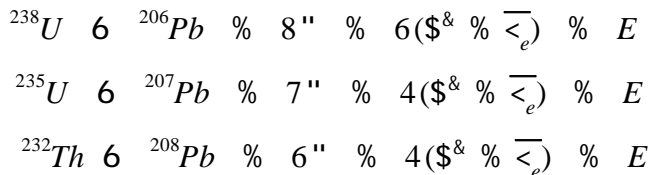
Aus der Reihe der geochemischen Anwendungen sollen nachfolgend zwei chronologische Beispiele herausgegriffen werden:

In alten Poren- und Grundwässern gelöstes radiogenes  $^4\text{He}$  wird zur Bestimmung der Verweilzeit des Wassers in dem Aquifer genutzt (z. B. ANDREWS & LEE 1979, ANDREWS et al. 1985, OSENBRÜCK et al. 1998). Wichtig ist es dabei, sämtliche Heliumquellen zu identifizieren und ihren Beitrag zur Gesamtheliummenge abzuschätzen. Wichtigste Quellen sind die in-Situ-Produktion von Helium aus der radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium im Aquifer und die Diffusion von Helium aus unterlagernden Schichten.

Eine weitere Anwendung von Heliummessungen in der Geochronologie ist das Bestimmen von "Bestrahlungszeiten" (z. B. KURZ 1986, KURZ et al. 1990). Die in Oberflächengesteinen produzierte Menge von spallogenen  $^3\text{He}$  aus dem Beschuss durch kosmische Strahlung ist ein Maß für die Zeit, wie lange das Gestein an der Erdoberfläche liegt.

## 2.1.2 Die Datierungsmethode

Die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungsmethode beruht auf den radioaktiven Zerfallsreihen der Nuklide <sup>232</sup>Th, <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U (Abb. 1). Stabile Endprodukte dieser Zerfallsreihen sind nach Abspaltung von 6 - 8 α-Teilchen die Bleiisotope <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb bzw. <sup>208</sup>Pb. Die Nettozerfallsgleichungen lauten:



α : <sup>4</sup>He-Kern  
 β<sup>-</sup> : Elektron  
 $\bar{\nu}_e$  : elektronisches Antineutrino  
 E : Zerfallsenergie

Die α-Teilchen haben im Mineral eine Energie- und Material-spezifische Reichweite (~ 20 μm) und fangen sich nach Abgabe ihrer Energie zwei Elektronen ein. Die dadurch entstehenden neutralen <sup>4</sup>He-Atome werden als Tochternuklide interpretiert. Die Heliumproduktion pro Zeiteinheit wird durch das radioaktive Zerfallsgesetz beschrieben. Im Fall der oben aufgeführten Zerfallsreihen bestimmen die sehr langlebigen Mutternuklide die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Zeit bis sich bei geschlossenem System radioaktives Gleichgewicht einstellt, wird durch die Lebensdauer des langlebigsten Zwischennuklids bestimmt (<sup>234</sup>U: 3,6 @10<sup>5</sup> a). Für die Berechnung des Heliumalters nimmt man radioaktives Gleichgewicht an. Das Zerfallsgesetz für die drei Reihen lautet:

$$N_{\text{He}} = \sum_{i=1}^3 k_i N_i [\exp(\lambda_i t) - 1] \quad (1a)$$

N<sub>He</sub> : Anzahl der Heliumatome zur Zeit t  
 k<sub>i</sub> : α-Produktionsrate (8, 7 bzw. 6)  
 N<sub>i</sub> : Anzahl der Mutteratome zur Zeit t  
 λ<sub>i</sub> : Zerfallskonstanten der Mutternuklide  
 t : Zeit seit Schließung des (U+Th)/<sup>4</sup>He-Systems





Später erfolgte die Heliummengenbestimmung durch Druckmessen mit einem Quecksilber-Manometer, einem McCleod-Manometer oder einem Pirani-Manometer (z. B. PANETH & PETERS 1928). Sie erzielten eine Nachweisgrenze von  $10^{-2}$  nl. Ab Mitte des 20. Jahrhunderts wurden Massenspektrometer zur Heliummessung benutzt. Dadurch konnte man erstmals die Menge der einzelnen Heliumisotope nachweisen. PANETH et al. (1952) erkannten, dass die bis zu diesem Zeitpunkt an Meteoriten gemessenen Helium-Indizes zu hoch seien, da es sich bei einem Großteil des gemessenen Gesamtheliums um  $^3\text{He}$  handelte.

Eine weitere Verbesserung der Messpräzision brachte die Anwendung der Isotopenverdünnungsmethode, bei der man dem Probegas eine bekannte Menge eines Vergleichsgases (z. B.  $^3\text{He}$ ) beimischt (z. B. DAMON & KULP 1957). Allerdings muss dann für  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopiemessungen ein anderes Massenspektrometer verwendet werden, da die in der Regel niedrigen  $^3\text{He}$ -Mengen durch Spikegas früherer Messungen (Memory-Effekt) kontaminiert sein können. Die Nachweisgrenze des Heliummassenspektrometers am Laboratorium für Geochronologie liegt bei etwa  $10^{-2}$  nl.

Uran und Thoriummengen wurden durch direkte Messung ihrer Zerfälle ( $\alpha$ -Spektrometrie, Autoradiographie etc.), oder der Zerfälle ihrer Zwischennuklide ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Spektrometrie) bestimmt. Der Nachweis erfolgte durch die jeweils gängigen Teilchendetektoren der Kernphysik (z. B. Ionisationskammer, Szintillationszähler, Halbleiterdetektor etc.). Eine weitere Möglichkeit bietet die volumetrische Messung von Radon unter Annahme von radioaktivem Gleichgewicht.

Höhere Genauigkeit weisen aber massenspektrometrische Messungen in Verbindung mit der Isotopenverdünnungsmethode auf. Bei Thorium ist dabei aber  $^{230}\text{Th}$  mit einer sehr hohen Aktivität als Spike einzusetzen.

In Tab. 1 sind die Methoden zusammengefasst, mit denen die verschiedenen Autoren Uran-, Thorium und Heliumkonzentrationen für Datierungen gemessen haben.

Tab. 1: Zusammenfassung der von verschiedenen Autoren angewendeten Messmethoden

Referenz	Uran	Thorium	Helium	
			Aufschluss	Messung
STRUTT (1908)	Radium-Emanation (Radon im Gleichgewicht)	-	Lösen in kochender HCl/Schmelzen	volumetrisch (Spektroskopisch)
PANETH & PETERS (1928)	Radium-Emanation	-	Lösen in Königswasser/Schmelzen	volumetrisch (Pirani-Manometer)
EVANS & GOODMAN (1938)	"-Spektrometrie	"-Spektrometrie	-	-
PANETH et al. (1952)	"-Spektrometrie	"-Spektrometrie	Schmelzen	volumetrisch (Massenspektrometer)
DAMON & KULP (1957)	"-Spektrometrie	"-Spektrometrie	Schmelzen	Isotopenverdünnung Massenspektrometrie
Labor für Geochronologie	Isotopenverdünnung Massenspektrometrie induzierte Spaltspuren "-Spektrometrie	"-Spektrometrie Photometrie	Schmelzen, Erhitzen im Widerstandsofen	Isotopenverdünnung Massenspektrometrie
FARLEY et al. (1996)	Isotopenverdünnung Massenspektrometrie	Isotopenverdünnung Massenspektrometrie	Schmelzen, Erhitzen im Widerstandsofen	Massenspektrometrie
FARLEY et al. (1999)			Erhitzen mit infrarotem Licht	Massenspektrometrie

#### 2.1.4 Überblick über die Geschichte der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode

Die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronometrie ist die älteste physikalische Methode zur Altersbestimmung von Gesteinen. Zehn Jahre nach Entdeckung der Radioaktivität durch BECQUEREL (1896) schlug RUTHERFORD (1906) vor, aus dem Verhältnis von Helium zu Uran das Alter von Gesteinen zu bestimmen. Bis Mitte des 20. Jahrhunderts war sie neben der U/Pb-Methode die einzige bekannte isotopische Altersbestimmungsmethode (vgl. PANETH et al. 1929). Trotz der Unsicherheiten hinsichtlich möglicher Diffusionsverluste konnte sie sich neben der U/Pb-Methode behaupten, da damals nur eine Gesamtbleianalyse möglich war.

Nach Entwicklung der K/Ar-Methode in den späten fünfziger Jahren geriet die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode zunehmend in Vergessenheit. Einige Arbeiten an Magnetit (z. B. FANALE & KULP 1962a, 1962b, 1964), an Fossilien (z. B. FANALE & SCHAEFFER 1965, SCHAEFFER 1967, TUREKIAN et al. 1970, BENDER 1971, 1973, BENDER et al. 1973) sowie an Vulkaniten (z. B. LEVENTHAL 1972, 1975, COSTA et al. 1973, FERREÍRA et al. 1975) suchten die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode am Leben zu halten. Einen ausführlichen Überblick über die Geschichte der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode bis zur Jahrhunderthälfte verfasste HURLEY (1954). BOSCHMANN KÄTHLER (1986) skizzierte die nachfolgende Entwicklung.

Ende des 20. Jahrhunderts lief die Entwicklung der U/He-Methode auf zwei Gebieten weiter. In den USA untersuchte man das Potenzial von plutonischem Apatit (später auch Titanit) für die Erforschung der Hebungsgeschichte von Erdkrustenbereichen (Thermochronologie) (z.B. HOUSE et al. 1997, 1998, WARNOCK et al. 1997, WOLF et al. 1997, SPOTILA et al. 1998, REINERS & FARLEY 1999). In Deutschland wurde intensiv das Potenzial der Methode für die Lagerstättenforschung ausgelotet (z. B. BOSCHMANN KÄTHLER 1986, BÄHR 1987, VOIGT-KIRSCH 1990, WERNICKE 1991, HAGEDORN 1992).



## 2.1.5 Methodische Probleme der U/He-Methode

Wesentliche Voraussetzungen für Altersdatierungen mittels Mutter-Tochter-Nuklid-Systeme sind zum einen die genaue Kenntnis der Anfangskonzentration des jeweiligen Tochterisotops und zum anderen die Erhaltung eines geschlossenen Systems für alle an dem Zerfall beteiligten Stoffe. Für erfolgreiches Anwenden der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode muß daher sichergestellt sein, daß <sup>4</sup>He weder durch Diffusion (2.1.5.1) noch durch <sup>222</sup>Rn-Bilanzeffekte (2.1.5.2) zugeführt oder verloren wurde. Des Weiteren muß geklärt werden, wie hoch die Anfangskonzentration von <sup>4</sup>He war (2.1.5.3) und ob die Zwischennuklide im radioaktiven Gleichgewicht eingebaut wurden (2.1.5.4).

### 2.1.5.1 Migration (Diffusion) der beteiligten Elemente

Als Diffusion bezeichnet man den Transport eines Stoffes in einem Medium aufgrund thermischer Bewegung. Antreibende Kraft ist dabei ein Konzentrationsgradient. Sowohl das Medium als auch der diffundierende Stoff kann in allen drei Aggregatzuständen vorliegen. Die weitere Diskussion beschränkt sich auf die Diffusion eines Gases in einem Festkörper, da die Mutternuklide aufgrund ihrer Masse und Größe im Kristall relativ immobil sind. Hinzu kommt, dass sie mit Ausnahme der Isotope von Radon relativ feste Bindungen im Kristall eingehen.

Ein Gas kann auf unterschiedliche Arten durch einen Festkörper diffundieren z. B. entlang von Oberflächendefekten wie Korngrenzen oder auf Zwischengitterplätzen. Ein Idealfall ist die Volumendiffusion, bei der sich das diffundierende Gas isotrop im idealen Kristallgitter bewegt. Dieser Idealfall, der in natürlichen Mineralen nicht vorkommt, kann mathematisch durch die Lösungen der beiden Fickschen Differenzialgleichungen beschrieben werden. Diese lauten für die Volumendiffusion von Helium:

$$1) \quad J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2a)$$

$$2) \quad \frac{Mc}{Mt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2b)$$

- J : Fluss der Heliumatome  
D : Diffusionskoeffizient  
c : Konzentration von Helium

Die beiden Fickschen Gleichungen lassen sich für bestimmte Rand- und Anfangsbedingungen lösen. Für eine Kugel mit Radius R, homogener Heliumverteilung zur Zeit  $t = 0$  innerhalb der Kugel und ohne Helium außerhalb, ergibt sich nach CARSLAW & JÄGER (1959) folgende Lösung:

$$F = 1 - \frac{6}{B^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{B^2}{a^2} Dt\right) \quad (3)$$

Für die Randbedingungen

$$\begin{array}{lll} t = 0 & c = c_0 & 0 \leq r < a \\ & c = 0 & r > a \\ t > 0 & c = c(r, t) & 0 \leq r < a \\ & c = 0 & r > a \end{array}$$

F : Fraktioneller Gasverlust  
D : Diffusionskoeffizient  
a : Radius der Kugel  
t : Zeit

Bei natürlichen Mineralen ist eine Verletztheit der oben genannten Randbedingungen zu erwarten. Die Kornform weicht von der Kugelform ab und die Heliumverteilung kann vom Rechteckprofil abweichen. Am meisten von der Realität weicht die Annahme ab, dass das Helium außerhalb der Kugel völlig verschwindet.

Für die unendlichen Reihen, die nur bei sehr großen Gasverlusten genügend schnell konvergieren, wurden von CARSLAW & JÄGER (1959) folgende Näherungslösungen bestimmt:

$$\begin{array}{ll} F \leq 10\% & F = \frac{6}{\sqrt{B}} \frac{1}{a} \sqrt{Dt} \\ & D = BF^2 \frac{a^2}{36t} \end{array} \quad (4a)$$

$$\begin{array}{ll} 10\% < F < 90\% & F = \frac{6}{\sqrt{B}} \frac{1}{a} \sqrt{Dt} + 3a^2Dt \\ & D = \frac{a^2}{B^2t} \left( 2B + \frac{B^2F}{3} + 2B \sqrt{1 + \frac{BF}{3}} \right) \end{array} \quad (4b)$$

$$\begin{array}{ll} F \geq 90\% & F = 1 - \frac{6}{B} \exp\left(-B^2 \frac{Dt}{a^2}\right) \\ & D = \frac{a^2}{B^2t} \ln\left[\left(1 + \frac{6}{B}\right) \frac{B^2}{6}\right] \end{array} \quad (4c)$$

Mit diesen Gleichungen kann aus den fraktionellen Gasverlusten und den zugehörigen Entgasungszeiten der jeweilige Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Der durch die Fickschen Gleichungen eingeführte Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig. Das erklärt man am besten am folgenden Modell:

Helium ist im Kristall in Potenzialsenken gebunden. Um diese zu verlassen, d. h. um in die nächste Potenzialsenke zu gelangen, muß es die Aktivierungsenergie  $E_a$  überwinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Heliumatom bei gegebener Temperatur  $T$  die Energie  $E_a$  angenommen hat, ist proportional dem Boltzmannfaktor  $\exp(-E_a/kT)$ . Der Diffusionskoeffizient  $D$  gibt die Anzahl der Atome an, die pro Zeiteinheit den Potentialwall überwinden. Seine Temperaturabhängigkeit lässt sich mit der Arrheniusgleichung beschreiben:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad \text{bzw.} \quad D = D_0 \cdot e^{-Q_a/RT} \quad (5)$$

$D$	:	Diffusionskoeffizient
$D_0$	:	Frequenzfaktor
$E_a, Q_a$	:	Aktivierungsenergie pro Teilchen bzw. pro Mol
$k$	:	Boltzmannkonstante
$R$	:	universelle Gaskonstante
$T$	:	absolute Temperatur

Trägt man den Logarithmus von  $D$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden kann man die Aktivierungsenergie  $E_a$  gewinnen. Der Schnittpunkt mit der  $\log D$ -Achse gibt den Logarithmus des materialabhängigen Frequenzfaktors  $D_0$  an. Dieser beinhaltet temperaturunabhängige Größen wie die Sprunglänge zwischen zwei Potentialsenken, die Anzahl der nächsten Nachbarn und die charakteristische atomare Schwingungsfrequenz.

### 2.1.5.2. $\alpha$ -Strahlen-Bilanz

Die  $\alpha$ -Teilchen aus dem Zerfall der Nuklide der Uran- und Thoriumreihen (Helium-Atomkerne) haben im Mineral eine gewisse Reichweite, bevor sie durch eine Anzahl von Stößen gebremst und schließlich gestoppt werden. Dabei kann aus den Randpartien der Kristalle eine Teilmenge der  $\alpha$ -Teilchen verloren gehen. Andererseits können  $\alpha$ -Teilchen von außen eindringen. Die He-Konzentration hängt daher von der Bilanz der beiden Prozesse ab. Die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen ist

abhängig von ihrer Energie sowie von der Dichte und dem mittleren Atomgewicht des Materials.

Nach BRAGG & KLEEMAN (1905) folgt sie folgender Beziehung:

$$R_x = 3,2 \cdot 10^4 \cdot R_L \cdot \frac{\sqrt{A}}{D} \quad (6)$$

- R<sub>x</sub>: Reichweite der α-Teilchen im Material
- R<sub>L</sub>: Reichweite der α-Teilchen in Luft
- A: mittleres Atomgewicht des Materials
- D: mittlere Dichte des Materials

Mit dieser Formel kann man aus der Reichweite der α-Teilchen in Luft die Reichweite in jedem Mineral berechnen. Tab. 2 zeigt die α-Strahlenreichweiten der drei Zerfallsreihen in Biotit, Hämatit und Goethit (berechnet nach dieser Formel).

FLEISCHER (1983) entwickelte für den Sonderfall einer Kugel, innerhalb der Uran homogen verteilt ist und außerhalb welcher die Urankonzentration vernachlässigbar ist eine analytische Formel für den Anteil der α-Teilchen, die innerhalb der Kugel gestoppt werden.

$$F_T = 1 - \frac{3S}{4R} + \frac{S^3}{16R^3} \quad (7)$$

- F<sub>T</sub>: Anteil der α-Teilchen, die innerhalb der Kugel gestoppt werden
- S: Reichweite der α-Strahlen
- R: Radius der Kugel

FARLEY et al. (1996) erweiterten die Formel durch Simulationsrechnungen auf Zylinder- und Würfelgeometrien. Allgemein erhielten sie für Körner, die wesentlich größer als die Reichweite der α-Strahlen ist, folgende Abhängigkeit:

$$F_T = 1 - \frac{S}{4} \cdot \phi \quad (8)$$

- ϕ: Verhältnis Oberflächen zu Volumen

Diese Gleichung ist linear in S, so daß man allgemein mit der mittleren α-Strahlenreichweite rechnen kann.

Tab. 2: Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen der Zerfallsreihen von  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  in Biotit und Hämatit berechnet nach der Formel von BRAGG & KLEEMAN (1905).

Nuklid	$\alpha$ -Energie [MeV]	Reichweite in Biotit [ $\mu\text{m}$ ]	Reichweite in Hämatit [ $\mu\text{m}$ ]	Reichweite in Goethit [ $\mu\text{m}$ ]
$^{238}\text{U}$	4,18	13,3	9,5	11,1
$^{234}\text{U}$	4,76	16,2	11,5	13,3
$^{230}\text{Th}$	4,67	15,7	11,2	13,0
$^{226}\text{Ra}$	4,77	16,2	11,6	13,4
$^{222}\text{Rn}$	5,49	20,1	14,2	16,6
$^{218}\text{Po}$	5,99	22,9	16,3	18,9
$^{214}\text{Po}$	7,69	33,2	23,6	27,4
$^{210}\text{Po}$	5,30	19,0	13,5	15,7
Mittel $^{238}\text{U}$ -Reihe	5,35	19,6	13,9	16,2
$^{235}\text{U}$	4,39	14,3	10,2	11,9
$^{231}\text{Pa}$	4,97	17,3	12,3	14,3
$^{227}\text{Th}$	6,15	23,8	16,9	19,6
$^{223}\text{Ra}$	5,67	21,0	14,9	17,4
$^{219}\text{Rn}$	6,76	27,4	19,4	22,6
$^{215}\text{Po}$	7,39	31,3	22,2	25,9
$^{215}\text{At}$	8,02	35,4	25,1	29,3
$^{211}\text{Bi}$	6,57	26,3	18,6	21,7
$^{211}\text{Po}$	7,44	31,7	22,5	31,7
Mittel $^{235}\text{U}$ -Reihe	5,99	23,1	16,4	19,1
$^{232}\text{Th}$	4,00	12,4	8,9	10,3
$^{228}\text{Th}$	4,67	15,7	11,2	13,0
$^{224}\text{Ra}$	5,67	21,0	15,0	17,4
$^{220}\text{Rn}$	6,29	24,6	17,4	20,3
$^{216}\text{Po}$	6,78	27,5	19,5	22,7
$^{212}\text{Bi}$	6,06	23,3	16,5	20,2
$^{212}\text{Po}$	8,78	40,6	28,8	33,5
Mittel $^{232}\text{Th}$ -Reihe	5,87	22,6	16,1	18,7

Im Allgemeinen ist der  $\alpha$ -Strahleneinschuss von benachbarten uranhaltigen Kristallen aber nicht zu vernachlässigen. Für solche natürliche Verhältnisse entwickelte BÄHR (1987) ein Verfahren, mit dem man anhand eines Anschliffs mögliche  $\alpha$ -Strahlenverluste abschätzen kann.

Voraussetzungen sind die Kenntnis der Urankonzentration im Erz und in der Matrix, sowie die berechnete Annahme, dass das Uran dort homogen verteilt ist. An einem repräsentativen Ausschnitt eines An- bzw. Dünnschliff bestimmt man nun folgende Größen:

- I) Anteil der Erzfläche, der von Körnern gebildet wird, deren Dicke kleiner als die  $\alpha$ -Reichweite  $S$  bzw.  $2S$  ist. (100% bzw. 50% Verlust)  $F_{KR}$ .
- II) Anteil der restlichen Erzfläche in den Randpartien (25% Verlust)  $F_R$ .
- III) Anteil der Erzfläche ohne Verlust  $F_O$ .
- IV) Fläche der Erz-Alpha-Halos in der Matrix  $(d \cdot S_M) \cdot F_H$ .
- V) Anteil der Fläche benachbarter Körner innerhalb der Erzhalos  $F_H$ .

Summiert man die Verlust- bzw. Gewinnanteile der einzelnen Flächen, so erhält man eine grobe Abschätzung der  $\alpha$ -Strahlenbilanz.

### 2.1.5.3. Anfangskonzentration von Helium

Eine weitere Ursache, die He-Indizes verfälscht, liegt in der Anfangskonzentration von  $^4\text{He}$ . Wurde bereits bei der Bildung des Minerals  $^4\text{He}$  eingebaut, so liegt der He-Index im Falle von retentiven Mineralen zu hoch. Vor allem Beryllium-, Bor- und Lithiumminerale wiesen gegenüber dem geologisch erwarteten Alter zu hohe He-Indizes auf (vgl. HURLEY 1954, DAMON & KULP 1958), welche auf den Einbau von Exzess-Helium schließen lassen.

EUGSTER et al. (1992, 1995) und PETTKE et al. (1995) wiesen nach, dass Gold in Flüssigkeitseinschlüssen zusätzliches Helium aufweist.

Kennt man die Anfangskonzentration von  $^4\text{He}$ , so kann man diesen Effekt korrigieren. Eine Möglichkeit Exzess-Helium nachzuweisen ist die durch Isochronendiagramme. Man geht davon aus, dass mehrere Proben eines Minerals mit gleichem Alter gleiche Mengen an Anfangshelium eingebaut haben. Haben diese Proben unterschiedliche Mengen an Mutternukliden eingebaut und Helium quantitativ behalten, so liegen die Meßwerte in einem  $^4\text{He}/(\text{U} + f_{\text{Th}} \cdot \text{Th})$ -Diagramm auf einer Geraden,

welche man Isochrone nennt. Der  $^4\text{He}$ -Achsenabschnitt gibt die Anfangskonzentration von  $^4\text{He}$  an. Eine weitere Möglichkeit festzustellen, ob eine Mineralart dazu neigt, bei ihrer Bildung Helium einzubauen, ist die Konzentrationsbestimmung an rezent gebildeten Proben oder solchen Proben, deren Mutternuklidkonzentration sehr gering ist (Unterkapitel 3.6).

#### 2.1.5.4. Radioaktives Gleichgewicht

Bei der Berechnung der He-Indizes nimmt man an, dass die Zerfallsreihen im radioaktiven Gleichgewicht sind, d. h. die Aktivitäten der Mutter- und Zwischennuklide gleich groß sind. Werden die Nuklide nicht radioaktivem Ungleichgewicht eingebaut, was aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften wahrscheinlich ist, muss man mit Abweichungen des berechneten Alterswerts vom wahren Alter rechnen. Nach einer gewissen Zeitspanne, die in der Größenordnung der Halbwertszeit des langlebigsten Zwischennuklid liegt, stellt sich dann radioaktives Gleichgewicht ein. Im Folgenden wird anhand zweier Beispiele aus der  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ -Chronometrie die Entwicklung der Abweichung von Modellalter zu wahren Alter im Lauf der Zeit dargestellt. Ähnliche Ergebnisse sind auch für die U/He-Chronometrie zu erwarten.

Im ersten Fall wird davon ausgegangen, dass nur die beiden Urannuklide der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe eingebaut wurden. Da diese beiden Nuklide Isotope des selben Elements darstellen, besitzen sie die gleichen chemischen Eigenschaften, so dass dieser Fall nicht unwahrscheinlich ist. Diese Isotope können allerdings ebenfalls im Ungleichgewicht eingebaut worden sein. Das initiale Aktivitätsverhältnis in den Erzen ist vom Aktivitätsverhältnis der erzbringenden Lösungen abhängig. OSMOND & COWART (1992) haben an Grundwässern gemessene Aktivitätsverhältnisse zusammengestellt. Die  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse zeigen eine Häufung zwischen eins und zwei. In Wässern mit einer niedrigen Urankonzentration zwischen 0,5 und 1 ppb wurden aber auch schon Aktivitätsverhältnisse größer als 30 gemessen.

LUDWIG (1977) hat die Entwicklung der Altersabweichung für den Fall, dass nur die Urannuklide der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe eingebaut wurden, berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 für drei Werte des initialen Aktivitätsverhältnisses ( $a_0 = ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dargestellt.

Man sieht, dass die Abweichungen des gemessenen Alters vom wahren Alter für Aktivitätsverhältnisse in der Größenordnung von 1 nach etwa 2 - 6 Ma unterhalb von 3 % liegen,

d. h., dass mögliche Ungleichgewichte nur bei kleinen Altern eine Rolle spielen.

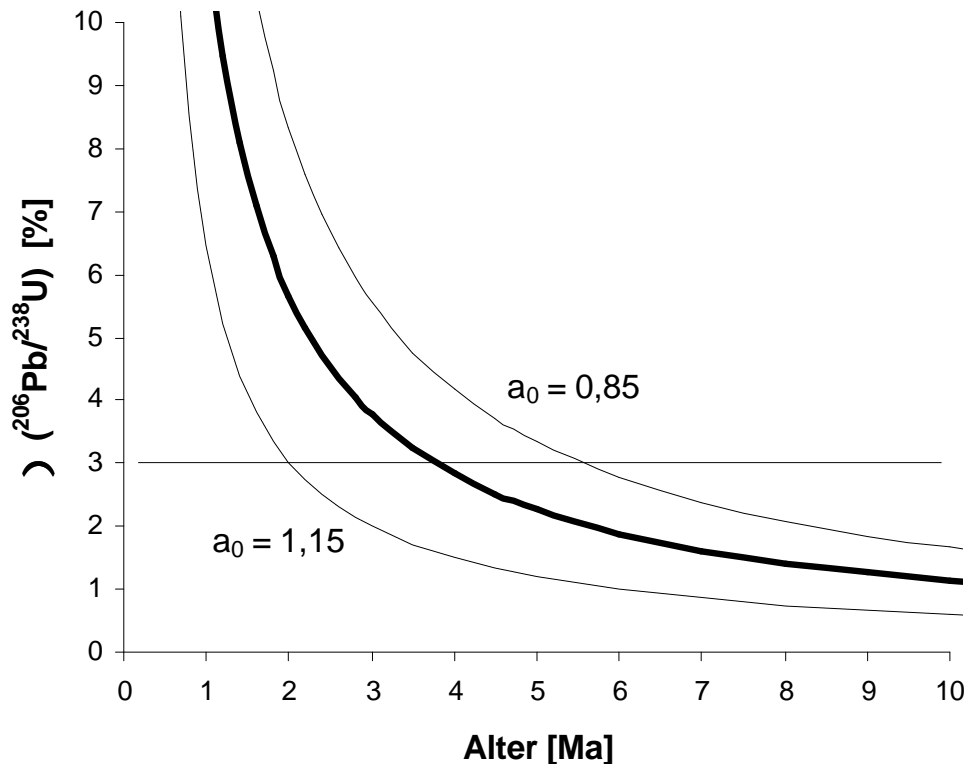


Abb. 3: Abweichung des tatsächlichen  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses vom  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis, das unter Annahme von radioaktivem Gleichgewicht berechnet wurde, in Abhängigkeit der Zeit, im Falle, dass aus der  $^{238}\text{U}$ -Reihe nur die beiden Uranisotope eingebaut wurden. Eingezeichnet sind die Kurven für initiale  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse von 0,85 (dünn durchgezogene Linie), 1 (dick durchgezogene Linie) und 1,15 (gestrichelte Linie) (nach LUDWIG 1977).

Im zweiten Beispiel wird angenommen, dass zusammen mit einer erhöhten Gesamtthoriumkonzentration auch  $^{230}\text{Th}$  aus der  $^{238}\text{U}$ -Reihe angereichert ist, d. h. das  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis größer als eins ist. Die übrigen Nuklide der Zerfallsreihe seien im Gleichgewicht eingebaut worden.

Man kann nun einen Fraktionierungsfaktor  $f = (\text{Th}/\text{U})_{\text{Mineral}} / (\text{Th}/\text{U})_{\text{Gestein}}$  definieren, der die relative Anreicherung von Thorium gegen Uran gegenüber dem Gesamtgestein angibt. Für den Fall, dass die  $^{230}\text{Th}$  gegen  $^{238}\text{U}$  im gleichen Verhältnis angereichert ist, hat SCHÄRER (1984) die relative Abweichung der  $^{206}\text{Pb}$ -Produktion in Abhängigkeit vom Alter für verschiedene Fraktionierungsfaktoren  $f$  berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.



Bei einem Alter von 10 Ma und einem Fraktionierungsfaktor  $f = 10$  liegt der relative Exzessanteil von  $^{206}\text{Pb}$  bei etwa 10 %. Bei  $f = 5$  ist er kleiner als 5 %. Für das aus  $^{238}\text{U}$  gebildete Helium gilt das selbe. Im Gegensatz zur U/Pb-Methode kann man allerdings nicht unterscheiden, aus welchem Mutternuklid das  $^4\text{He}$  gebildet wurde. Bei großen Fraktionierungsfaktoren wird der größere Teil des Heliums von der  $^{232}\text{Th}$ -Reihe gebildet, d. h. der relative Fehler durch Exzess- $^{230}\text{Th}$  aus der  $^{238}\text{U}$ -Reihe ist kleiner als in Abb. 4 dargestellt.

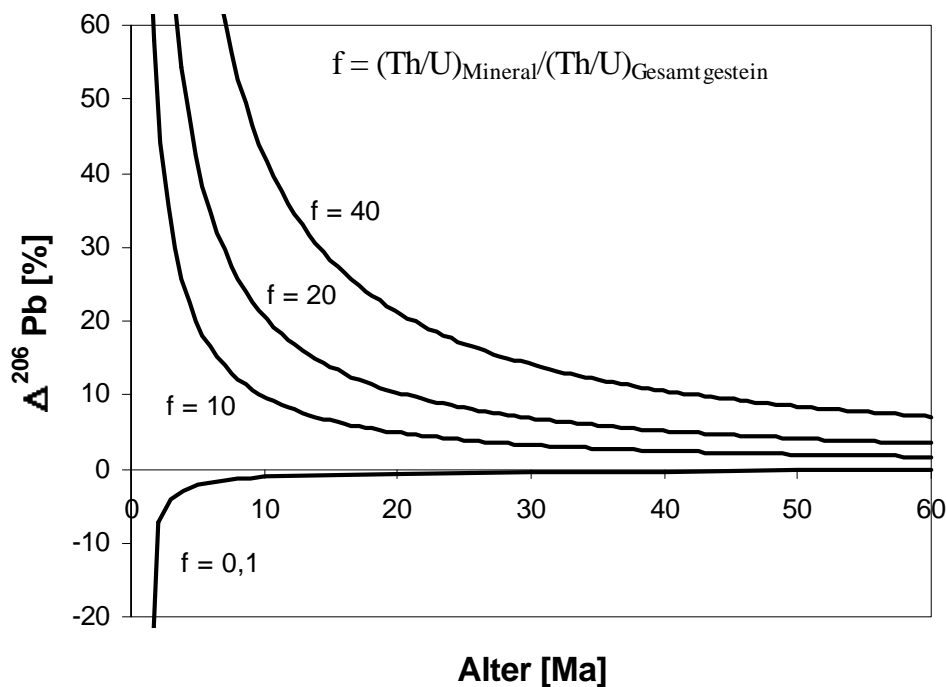


Abb. 4: Korrelation der relativen Abweichung von  $^{206}\text{Pb}$  gegen das Alter für verschiedene Thorium-Uran Fraktionierungsfaktoren (nach SCHÄRER 1984).

Die Diskussion der beiden Beispiele hat gezeigt, dass initiale Ungleichgewichte nur bei sehr jungen Proben ein Problem darstellen. Bei älteren Proben ist der Fehler, der sich daraus ergibt vernachlässigbar.

Ungleichgewichte können sich aber auch nach der Bildung eines Minerals durch selektive Zu- oder Abfuhr eines oder mehrerer Nuklide durch Fluide ergeben. Ein derartig gestörtes System kann dann nicht mehr sinnvoll datiert werden.

## 2.1.6 Ermittlung von Referenzdaten

Die vorangehende Diskussion hat gezeigt, dass die U/He-Systeme nicht selbstverständlich zutreffende He-Indizes ergeben müssen, sondern durch eine Reihe von Einflüssen gestört sein können. Die ermittelten U/He-Alter sollten daher durch andere Altersangaben vergleichend geprüft bzw. gestützt werden. Diese Prüfung kann im Prinzip durch systematische Messungen innerhalb des U/He-Systems (intern) sowie durch Vergleiche mit Ergebnissen anderer Datierungsmethoden (extern) erfolgen: Durch geeignete systematische Messungen innerhalb des Systems ist es unter Umständen möglich, einige der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Altersstörungen auszuschließen. So kann man z. B. durch die Ermittlung von Diffusionsdaten die Retentivität eines Präparats und durch Verallgemeinerung einer Mineralart überprüfen und Diffusionsverluste ausschließen oder abschätzen. Eine weitere Möglichkeit, U/He-Alter durch "interne" Messungen zu stützen, besteht darin, an mehreren kogenetischen Proben eines Gebiets Alterswerte zu bestimmen und diese auf interne Konkordanz zu überprüfen. Darüber hinaus besteht dadurch die Möglichkeit einer Isochronendarstellung, bei der Störungen des Systems zum Teil aufgedeckt werden. Inhomogenitäten in der Uranverteilung lassen auch Isochronen innerhalb eines Handstücks zu (WERNICKE 1991). Mit diesem internen Ansatz kann man allerdings nicht alle Störungen des Systems aufdecken, so dass es sinnvoll ist, die Daten durch Messungen mit anderen Datierungsmethoden zu bestätigen. Vergleichsdatierungen können entweder an dem Mineral, an dem auch das U/He-Alter bestimmt wurde, oder an kogenetisch mit diesem vorkommenden Mineralen durchgeführt werden. Wie die U/He-Methode, beruhen auch die U/Pb-Methode und die Th/Pb-Methode auf dem Zerfall von Uran und Thorium. Als Tochternuklid dient bei diesen Methoden das jeweilige am Ende der jeweiligen Zerfallsreihe entstehende Bleiisotop ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ - $^{208}\text{Pb}$ ). Da dieselben Bleiisotope aber auch als gewöhnliches Blei auftreten, sind diese Methoden auf bleiarme, uranreiche Minerale beschränkt. Im Bereich von Minerallagerstätten wird die U/Pb-Methode hauptsächlich an Pechblende angewendet.

Eine weitere Methode, bei der Uran als Mutternuklid genutzt wird, ist die U/Xe-Methode, welche die spontane Spaltung des Uranatoms ausnutzt (z. B. SHUKOLYUKOV & MIRKINA 1963). Darauf baut auch die der  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Methode verwandte Xe/Xe-Methode (z. B. Shukoljukov et al. 1974), welche es erlaubt, Stufenentgasungs-Altersspektren zu ermitteln. Aufgrund seiner größeren Größe

und Masse kann man davon ausgehen, dass Xenon weniger leicht diffundiert als Helium. Das Verhältnis der Halbwertszeiten von Spaltung zu Zerfall des  $^{238}\text{U}$  liegt allerdings bei  $10^6$ , so dass die Xenonausbeute sehr klein ist. Deshalb stößt die U/Xe-Methode bei jungen, uranarmen Proben an ihre Grenzen. Bei uranreichen älteren Proben kann die U/Xe-Methode zu einem Vergleich mit U/He-Altern herangezogen werden.

Die Spaltspurenchronometrie an Apatit, Titanit und Zirkon nutzt ebenfalls die spontane Spaltung von Uran aus. Aufgrund ihrer Energie verursachen die bei einer Spaltung entstehenden Teilchen "Beschädigungen" am Kristallgitter, die durch Anätzen des Kristalls sichtbar gemacht werden können. Aufgrund der niedrigen Ausheiltemperaturen der Spaltspuren in Apatit wird die Methode häufig für thermochronometrische Untersuchungen genutzt (z. B. WAGNER & REIMER 1972, WAGNER et al. 1989) und ist somit eine gute Vergleichsmethode für die thermochronologischen U/He-Studien von FARLEY et al.

Bei sehr jungen Proben ( $< 1$  Ma) können die Uran-Ungleichgewichtsmethoden zu Vergleichszwecken angewendet werden, bei denen aus der Entwicklung des radioaktiven Ungleichgewichts von  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  bzw.  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{U}$  auf das Alter der Probe geschlossen wird. Im geschlossenen System entwickelt sich nach etwa 1 Ma radioaktives Gleichgewicht. Ältere Proben können somit nicht datiert werden. Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Ungleichgewichtsdatierungen bieten Verwitterungsbildungen, insbesondere Laterite (z. B. ROSHOLT et al. 1966, MATHIEU et al. 1995).

Die bisher erwähnten Methoden haben alle Uran als Mutternuklid. Die wichtigsten Datierungsmethoden, welche ein anderes Element als Mutternuklid nutzen, sind die K/Ar-Methode und die Rb/Sr-Methode.

Die K/Ar-Methode nutzt die Umwandlung von  $^{40}\text{Ar}$  in  $^{39}\text{Ar}$  durch Elektroneneinfang. Wie bei der U/He-Methode handelt es sich um eine Edelgasakkumulationsmethode. In der Lagerstättenchronometrie wird die Methode an Adular (z. B. BROCKAMP & ZUTHER 1985, MERTZ et al. 1990), Manganomelanen (z. B. SEGEV et al. 1991, LIPPOLT & HAUTMANN. 1994) oder an kogenetischen Mineralneubildungen wie Serizit (z. B. RÖSLER & PILOT 1967) oder Illit (z. B. BONHOMME et al. 1983) angewendet. Zu sehr jungen Altern ist die Methode aufgrund des hohen Luftanteils von Argon begrenzt.

Bei denselben Mineralen mit Ausnahme der Manganomelane findet die Rb/Sr-Methode ihre Anwendung (z. B. CLAUER 1979, LIPPOLT et al. 1986). Dabei wird der  $\beta$ -Zerfall von  $^{87}\text{Rb}$  in  $^{87}\text{Sr}$  ausgenutzt.

Unabhängig von der Präsenz langlebiger radioaktiver Nuklide kann man mit Hilfe palaeomagnetischer Untersuchungen zu einem Vergleichsalter gelangen. Die palaeomagnetische Altersbestimmung beruht darauf, dass ferromagnetische Minerale bei ihrer Bildung das ihnen induzierte Magnetfeld annehmen und konservieren. Da sich sowohl das Erdmagnetfeld als auch die relative Lage der Kontinente zu dessen Polagen mit der Zeit ändern, kann man bei Kenntnis der scheinbaren Polwanderkurve ein Alter gewinnen.

Trotz dieser zahlreichen geochronologischen Methoden ist es häufig nicht möglich, die U/He-Alter zu stützen, da es oft schwierig ist, kogenetische datierbare Minerale zu finden. Häufig spiegeln die mit den unterschiedlichen Methoden gewonnenen Alter auch unterschiedliche Ereignisse wider. So werden U/Pb-Alter meist als Bildungsalter interpretiert, während K/Ar-Alter oder Spaltspurenalter an Apatit häufig als Abkühlalter angesehen werden. Dies macht man sich in der Thermochronologie zu Nutze. Kann man die ermittelten U/He-Alter mit Ergebnissen anderer Altersbestimmungsmethoden vergleichen, bleibt nur die Möglichkeit, die Daten dadurch zu stützen, dass man Konkordanz bei den U/He-Altern nachweist und schließlich prüft, ob diese mit den geologischen Gegebenheiten vereinbar sind. Damit bleibt aber eine Unsicherheit bestehen.

### **2.1.7 He-Retentivitäten**

Wie bereits erwähnt, werden zu junge U/He-Alter häufig auf Heliumverluste durch Diffusion zurückgeführt (z. B. HURLEY 1954). Allerdings zeigten einige Minerale und gediegene Metalle günstigere Heliumdiffusionseigenschaften (z. B. KEEVIL 1941). In diesem Abschnitt werden die Methoden zur Messung der Diffusionsparameter und Retentivitätskriterien besprochen.

### 2.1.7.1 He-Diffusionsuntersuchungen

Die wichtigsten Diffusionsparameter bilden die in der Arrheniusgleichung (Gl. 5, Unterabschnitt 2.1.5.1) vorkommenden Größen Aktivierungsenergie  $E_a$  und Frequenzfaktor  $D_0$ . Um diese zu erhalten, muss man die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmen. Zu diesem Zweck werden Stufenentgasungen durchgeführt.

Bei Stufenentgasungen wird dieselbe Probe mehrmals, bei jeweils erhöhten Temperaturen, entgast und aus den fraktionellen Gasverlusten der jeweilige Diffusionskoeffizient berechnet. Dadurch ist nach dem ersten Schritt die Randbedingung des rechteckigen Konzentrationsprofils verletzt. In Abb. 5 ist die mathematische Verknüpfung der fraktionellen Gasverluste zweier aufeinanderfolgender Entgasungsschritte dargestellt.

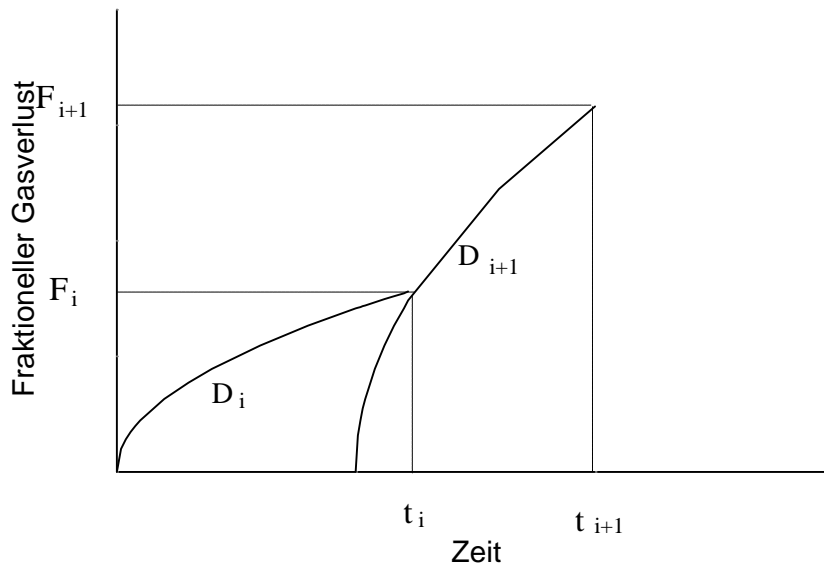


Abb. 5: Schematische Darstellung der mathematischen Verknüpfung aufeinanderfolgender Entgasungsschritte  
(nach FECHTIG & KALBITZER 1966)

Angewandt auf die Gleichungen 4a-4c führt dies zu folgenden Näherungsgleichungen (nach FECHTIG & KALBITZER 1966):

$$F_i \leq 10\% \quad D_{i\%1} \approx Ba^2(F_{i\%1}^2 \& F_i^2)/36(t_{i\%1} \& t_i) \quad (9a)$$

$$10\% < F_i < 90\% \quad D_{i\%1} \approx a^2/(B^2(t_{i\%1} \& t_i)) @ [ \& \frac{B^2}{3} @ (F_{i\%1} \& F_i) \& 2B @ [ \sqrt{1 \& \frac{BF_{i\%1}}{3}} \& \sqrt{1 \& \frac{BF_i}{3}} ] ] \quad (9b)$$

$$F_i \geq 90\% \quad D_{i\%1} \approx a^2/(B^2(t_{i\%1} \& t_i)) @ \ln[(1 \& F_i)/(1 \& F_{i\%1})] \quad (9c)$$

### 2.1.7.2 Eindeutigkeit von Diffusionsdaten

Die bisher genannten Diffusionsgleichungen (Gl. 2-6) gelten nur bei bestimmten Randbedingungen, die in der Natur bzw. im Experiment nicht immer erfüllt sind. So sind seit jeher immer wieder neue Einwände gegen die Anwendung der mathematischen Behandlung der Diffusion auf natürliche Systeme vorgebracht worden.

Nach Ansicht verschiedener Autoren (z. B. GABER et al. 1988, HESS 1991) führen Diffusionsexperimente im Vakuum bei wasserhaltigen Mineralen (z. B. Biotit, Hornblende, etc.) häufig zu falschen Ergebnissen, da der vorherrschende Entgasungsprozeß im Vakuum keine Volumendiffusion sei, sondern Stoffumwandlungen.

Nach VILLA et al. (1996) können auch bei Hydrothermalexperimenten andere Prozesse als Volumendiffusion zum Tragen kommen. Ihrer Ansicht nach führen unreine Präparate häufig zu falschen Diffusionsparametern.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bildet im Arrheniusdiagramm selten über den ganzen Temperaturbereich eine Gerade. Häufig ist ein Abknicken zu beobachten, was auf mehrere Diffusionsprozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien schließen lässt. Es bleibt daher zu klären aus welchem Teilstück der Kurve die relevanten Diffusionsparameter durch Extrapolation gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit, Entgasungsprozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu unterscheiden, besteht darin, dass man die differentiellen fraktionellen Gasverluste gegen die Temperatur aufträgt ( $dF/dT$  gegen  $T$ ). Die Anzahl der relevanten Entgasungsprozesse wird dann durch die Anzahl der Entgasungsmaxima gegeben (z. B. GERLING et al. 1963, LEVSKII 1963). FULDA & LIPPOLT (2000) haben mathematisch bewiesen, dass die Form der Arrheniuskurve in starkem Maße vom verwendeten Korngrößenspektrum abhängt. Diese Abhängigkeit spiegelt sich auch in der Abhängigkeit der Form der Arrheniuskurve vom jeweiligen Heizschema wider. Trotz der Vorbehalte hinsichtlich der Signifikanz der aus Stufenentgasungen gewonnenen Diffusionsparameter stellen sie dennoch wichtige Vergleichsgrößen dar, um zu entscheiden, ob ein Mineral retentiv ist.

### 2.1.7.3 Diffusionsparameter von Eisenoxiden

In Tab. 3 sind die an Magnetit und an den Hämatitvarietäten Spekularit und Roter Glaskopf gemessenen Diffusionsparameter zusammengestellt.

Tab. 3: Diffusionsparameter an Eisenoxiden

Mineral	$E_a$ [kJ/mol]	$\log D_0/a^2$ [ $\log(1/s)$ ]	Referenz
Magnetit	68	-2,8	BOSCHMANN KÄTHLER (1986)
Spekularit	120	-1,2	BOSCHMANN KÄTHLER (1986)
Spekularit	117	-0,2	LIPPOLT et al. (1993)
Spekularit	128	-1,2	BÄHR et al. (1994)
Roter Glaskopf	182	5,3	BÄHR (1987)
Roter Glaskopf	133	2,8	WERNICKE (1991)
Roter Glaskopf	174	8,8	BÄHR et al. (1994)

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so liegt die Aktivierungsenergie von Spekularit bei etwa 120 kJ/mol. Der Logarithmus des Frequenzfaktors  $\log D_0/a^2$  liegt zwischen 0 und -1,2  $\log(1/s)$ . Bei Rotem Glaskopf hat man eine Aktivierungsenergie von 175 kJ/mol mit einem Ausreißer bei 133 kJ/mol beobachtet. Hier liegt der Logarithmus des Frequenzfaktors  $\log D_0/a^2$  zwischen 2 und 9  $\log(1/s)$ .

### 2.1.7.4 Temperaturabhängige U/He-Entwicklung

Betrachtet man die Akkumulation eines Stoffes in einem Mineral, so muss man sowohl dessen Produktion aus den radioaktiven Zerfällen als auch mögliche Verluste einbeziehen. Im Falle der U/He-Methode kann man für die Akkumulation von Helium folgende Gleichung aufstellen, wenn man davon ausgeht, dass der Verlust durch Diffusion der einzige ist:

$$\frac{M \text{ } ^4\text{He}(r,t)}{Mt} = \frac{D(t)}{a^2} \left[ \frac{M^2 \text{ } ^4\text{He}(r,T)}{Mr^2} - \frac{2 M \text{ } ^4\text{He}(r,t)}{r Mr} \right] \quad (10)$$

$$\% \text{ } 88_{238} \text{ } ^{238}\text{U}(t) \text{ } \% \text{ } 78_{235} \text{ } ^{235}\text{U}(t) \text{ } \% \text{ } 68_{232} \text{ } ^{232}\text{Th}(t)$$

Bei hohen Temperaturen dominiert der Diffusionsterm, so daß sämtliches Helium aus dem Mineral verloren geht. Unterhalb einer Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  ist der Verlust durch Diffusion kleiner als der Gewinn aus der radioaktiven Produktion, d. h. die Heliummenge wächst an. Ab einer noch kleineren Temperatur  $T_R$  wird der Diffusionsterm vernachlässigbar und die Akkumulation ist quantitativ. NICOLAYSEN (1957) hat die Produktion/Verlust-Gleichung eines Mutter/Tochter-Systems für verschiedene Diffusionskonstanten also Temperaturen gelöst und die Ergebnisse in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 6).

Die Temperatur ist im Allgemeinen nicht über geologische Zeiträume konstant, so dass aus der Abbildung nur in Spezialfällen Schlüsse gezogen werden können. Betrachtet man dagegen ein System, das hinreichend schnell ( $t(T_0)-t(T_R) \ll \text{Alter}$ ) von Temperaturen  $T > T_0$  auf niedrige Temperaturen  $T_R$  abgekühlt wird, so erhält man den apparenten Alterswert, indem man die Akkumulation der Tochternuklide unterhalb von  $T_R$  auf die Zeitachse extrapoliert. Man kann nun die Schließtemperatur als die Temperatur definieren, die zur Zeit des apparenten Alters geherrscht hat. Diese berechnet sich nach DODSON (1973) zu:

$$T_c = \frac{Q_a}{R} \ln \left( \frac{1}{J} \frac{D_0}{a^2} \right) \quad \text{mit} \quad J = \frac{RT_c^2}{Q_a} \frac{dT}{dt} < 0 \quad (11)$$



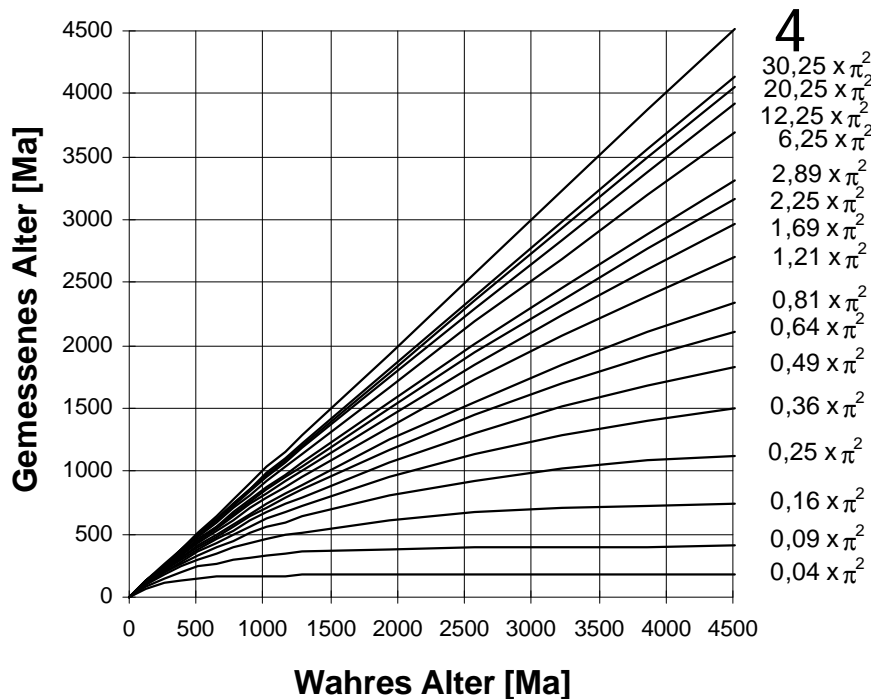


Abb. 6: Gemessenes Alter gegen das wahre Alter für verschiedene Diffusionskoeffizienten (nach NICOLEYSEN 1957). Der Parameter für die Kurven ist  $d^2 = (8 \cdot a^2)/D$ .

VILLA (1998) hat das Konzept der Schließtemperatur in Frage gestellt, da meistens nichtthermische Prozesse dominieren und keine Volumendiffusion vorliegt.

Besonders bei niedrigen Temperaturen ist die Abkühlung des Systems im Allgemeinen relativ langsam. Das System befindet sich also relativ lange im Bereich zwischen  $T_0$  und  $T_R$ , so dass die Grundvoraussetzung für die Anwendung des Schließtemperaturkonzepts nicht mehr gegeben ist. Trotzdem ist die Angabe der Schließtemperatur ein weiterer wichtiger Vergleichsparameter.

### 2.1.7.5 Art des U/He-Alters

Nach dem bisher Gesagten ist es klar, dass ein Alterswert je nach der geologischen Geschichte der Probe, an der er bestimmt wurde, unterschiedlich interpretiert werden muss.

Bildet die Probe seit ihrer Bildung ein geschlossenes System für alle beteiligten Nuklide, so spricht man von ihrem Bildungsalter. In Fällen, in denen die Probe nach ihrer Bildung oder nach einem thermischen Ereignis zunächst ein offenes System für das Tochternuklid gebildet hat und danach durch Abkühlen für das Tochternuklid retentiv wurde, spricht man vom Abkühlalter der Probe.

Schwieriger wird die Interpretation des Alterswerts, wenn die Probe längere Zeit Temperaturen im Bereich zwischen  $T_0$  und  $T_R$  ausgesetzt war, in dem die Produktion des Tochternuklids größer als der Verlust durch Diffusion ist, Diffusionsverluste aber nicht vernachlässigt werden können. WOLF et al. (1998) haben versucht, U/He-Alter für verschiedene Temperaturverläufe innerhalb dieses Intervalls zu modellieren. Im Allgemeinen gibt ein in dieser Weise gestörter Alterswert nur ein Mindestalter an.

### **2.1.8 Ansatzpunkte zur Methodenentwicklung**

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung einiger Eisen- und Manganminerale für Datierungen mit der U/He-Methode zu überprüfen. Unter Eignung eines Chronometerminerals für eine Methode versteht man, dass diese Mineralart mit großer Häufigkeit Ergebnisse erzielen lässt, die geologisch signifikante Altersinformationen darstellen. Falls äußere Referenzdaten fehlen, was meistens der Fall ist, muss man die Signifikanz eines Alterswerts durch Messungen innerhalb des U/He-Systems bekräftigen. Dies kann zum Einen durch systematische Messserien geschehen. Man ermittelt die Heliumindizes einer Reihe von kogenetischen Proben, die sich hinsichtlich ihrer Beschaffenheit (Kornform, Korngröße, Verwachsungsgrad, Kristallinität, Mineralart, etc.) unterscheiden, und überprüft die innere Konsistenz der ermittelten Daten. Isochronen-Diagramme können dabei helfen, systematische Abweichungen von den Voraussetzungen aufzudecken.

Alternativ dazu kann man durch geeignete Messungen überprüfen, inwieweit eine Mineralart die Anforderungen der Datierungsmethode erfüllt. Man bestimmt die Uran- und Thoriumkonzentrationen einiger Proben einer Mineralart, um sicherzustellen, ob das Mineral dazu neigt, eine für Datierungen ausreichende Menge dieser radioaktiven Stoffe einzubauen. Anschließend überprüft man durch Entgasungsexperimente, ob die Voraussetzung eines geschlossenen Systems gegeben ist. Dabei kann man wie im ersten Fall die Beschaffenheit der Proben systematisch variieren.

Mit Hilfe dieser Ansätze sollten offene Fragen der Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxid-Datierung beantwortet sowie die Möglichkeit einer Ausweitung der Methode auf andere Mineralsysteme untersucht werden. Neben den in dieser Arbeit untersuchten Manganmineralen Braunit, Hausmannit und Pyrolusit wäre auch die Bearbeitung der sulfidischen Eisenminerale Pyrit und Markasit sinnvoll gewesen.

Aus Zeitgründen konnte jedoch nur eine zahlenmäßig begrenzte Auswahl an Messserien, welche einige der Parameter erfassen, bearbeitet werden, so dass nur einige der Probleme gelöst werden konnten.

Diese Serien sind in Kapitel 3 als Fallstudien beschrieben. Dabei werden die beiden Ansätze partiell gemischt. Die zusammenfassende Auswertung erfolgt in Kapitel 4.

## 2.2. Die Datierungsminerale dieser Arbeit

Zum Verständnis der chronometrischen Ergebnisse werden die Eigenschaften der verwendeten Minerale gebraucht. Ausführliche Beschreibungen der untersuchten Minerale findet man in Mineralogie-Büchern (z. B. RAMDOHR 1960, DEER et al. 1962). Einen Überblick über die Mineralogie der Manganerze liefert FRENZEL (1980). Die folgenden Abschnitte fassen das hier Wesentliche zusammen..

### 2.2.1 Die Eisenminerale

**Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** Hämatit kommt in der Natur häufig sehr rein vor. Er tritt in verschiedenen Erscheinungsformen (Varietäten) auf:

- Spekularit: Gut ausgebildete Kristalle, deren Habitus von würfelförmig über tafelig bis zu dünnblättrig von der Bildungstemperatur abhängt.
- Roter Glaskopf: Kryptokristalline Ausbildung mit traubig nieriger Form.
- Roteisenerz: Kryptokristalline, erdig derbe Ausbildung

Seine Dichte liegt zwischen 4,9 und 5,3  $\text{g/cm}^3$ , die Härte bei 6,5. Sein Strich ist kirschrot.

Hämatit entsteht durch Oxidation von Magnetit (Martitisierung), durch Dehydratation von Goethit, durch Oxidation von in Lösung befindlichen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oder durch Alterung von Eisenhydroxid-Gelen.

**Maghemit ( $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** Maghemit tritt in der Natur seltener auf und wird von verschiedenen Autoren als metastabil beschrieben. Er wandelt sich mit der Zeit in Hämatit um. Seine Dichte liegt bei 4,4  $\text{g/cm}^3$  und seine Härte bei 5. Sein Strich ist tiefbraun. Außerdem ist er ähnlich stark ferromagnetisch wie Magnetit. In der Natur kommt er nur in erdigen derben Massen vor. Er entsteht durch Oxidation von Magnetit oder durch Dehydrierung von Lepidokrokit.

**Goethit ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ):** Wie Hämatit kommt auch Goethit in der Natur in verschiedenen Varietäten vor:

- S Nadeleisenerz: Große nadelförmige Kristalle, oft in strahligen Büscheln
- S Brauner Glaskopf: Kryptokristalline Ausbildung mit traubig-nieriger Form
- S Brauneisenerz: kryptokristalline, erdig derbe Ausbildung

Seine Dichte liegt zwischen 4,3 und 4,6 g/cm<sup>3</sup>, seine Härte bei 5. Sein Strich ist gelbbraun (Ocker). Stöchiometrisch enthält Goethit etwa 10,1 Gew-% Wasser. Allerdings kann er weiteres Wasser adsorptiv binden, was dazu führte, dass man vor 1928 die Eisenhydroxide nach ihrem Wassergehalt unterschied (vgl RAMDOHR 1960).

Goethit entsteht durch Alterung von Eisenhydroxid-Gelen oder durch Verwitterung von Fe(II)-Mineralen wie Siderit, Pyrit etc. Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit sind nicht selten. Bei erhöhten Temperaturen wandelt sich Goethit durch Dehydrierung in Hämatit um:



Bis zu welchen Temperaturen Goethit stabil ist, hängt von vielen Faktoren, insbesondere der Korngröße bzw. der Oberflächengröße des Präparats ab (LANGMUIR 1971, DIAKONOV et al. 1994). Daher stehen in der Literatur unterschiedliche Werte nebeneinander. Während z. B. BERNER (1969) Goethit unter allen natürlichen Bedingungen für instabil erachtet, findet nach WEFERS (1966) die Umwandlungsreaktion (Gl. 12) erst bei Temperaturen oberhalb von 70 EC statt.

Thermodynamische Berechnungen führten LANGMUIR (1971) zu der Ansicht die Umwandlungstemperaturen für die von ihm als Berechnungsgrundlage vorgestellten hypothetischen Goethitwürfel seien abhängig von der Seitenlänge. So berechnete er für Würfel mit der Seitenlänge < 0,1 µm eine Umwandlungstemperatur von etwa 1 EC. Im Gegensatz dazu liegt die von LANGMUIR berechnete Umwandlungstemperatur von Goethitwürfeln mit einer Seitenlänge > 1 µm bei 81 EC. DIAKONOV et al. (1994) geben einen Überblick über die bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichte Literatur, die sich mit den thermodynamischen Eigenschaften von Goethit und Hämatit befasst. Durch Mittelung der ihrer Ansicht nach relevanten Rohdaten und Berechnung der thermodynamischen Kenngrößen ermitteln sie für die Umwandlung von grobkörnigem Goethit (> 1 µm) in Hämatit eine Temperatur von 100 EC.

Einen Überblick über p-T-Diagramme von Goethit und Hämatit verschiedener Untersuchungen gibt Abb. 7.

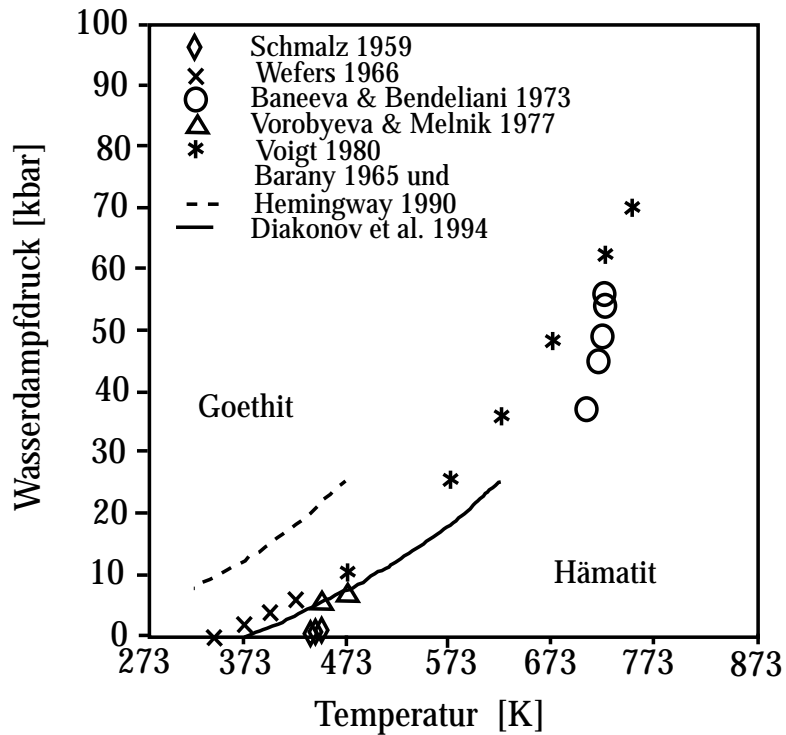


Abb. 6: Stabilitätsfelder von Goethit und Hämatit als Funktion von Temperatur und Wasserdampfdruck (aus DIAKONOV et al. 1994)

### 2.2.2 Die Manganminerale

**Braunit** ( $Mn_7SiO_{12}$ ): Das Mangan tritt im Braunit sowohl im zwei- als auch vierwertigen Zustand auf. Eine etwas exaktere Formel ist  $3 Mn^{II} Mn^{IV} O_3 \cdot Mn^{II} SiO_3$ . Das vierwertige Mangan kann durch Silizium diadoch ersetzt sein. Eisen und die Erdalkali-Metalle Calcium und Magnesium können zweiwertiges Mangan ersetzen.

Der Kristallhabitus von Braunit ist bipyramidal und kommt einem regelmäßigen Tetraeder sehr nahe.

Braunit kommt häufig idiomorph oder derb als Aggregat von kleinen Kristalliten vor. Er ist schwarzbraun bis stahlgrau mit metallischem Glanz oder Matt. Sein Strich ist schwarzbraun. Seine Dichte liegt bei 4,7 - 4,8 g/cm<sup>3</sup>, die Härte zwischen 6 und 6 1/2.

Unterhalb von 800 °C ist Braunit thermodynamisch stabil. Bei dieser Temperatur findet eine teilweise Umwandlung in Hausmannit statt.

Braunit kann durch unterschiedliche Prozesse gebildet werden. Neben hydrothermal gebildetem Braunit existiert auch unter allen metamorphen Bedingungen gebildeter Braunit.

**Hausmannit** ( $Mn_3O_4$ ): In Hausmannit tritt das Mangan zwei- und dreiwertig auf. Die exakte Formel lautet  $Mn^{II} Mn^{III}_2 O_4$ . Zn, FeII, Mg können das zweiwertige Mangan ersetzen, das dreiwertige Mangan kann durch dreiwertiges Eisen ersetzt sein.

Hausmannit kristallisiert bei tiefen Temperaturen tetragonal. Oberhalb von 1170 EC findet eine Transformation in ein kubisches Gitter statt. Der Kristallhabitus ist oktaedrisch, ähnlich wie bei Magnetit.

Hausmannit kommt häufig in relativ großen Kristallen mit häufiger Zwillings- bzw. Mehrlingsbildung vor. Er ist braun bis schwarz und metallisch glänzend. Sein Strich ist rotbraun. Seine Dichte liegt bei 4,7 - 4,9, seine Härte zwischen 5 und 5 1/2.

Hausmannit kommt häufig zusammen mit Braunit vor und kann unter den selben Bedingungen gebildet werden.

**Pyrolusit (MnO<sub>2</sub>):** Pyrolusit tritt chemisch relativ rein auf. Lediglich in Mikroporen und Rissen können etwa 1 - 2 % Wasser vorkommen.

Häufig kommt Pyrolusit pseudomorph nach Manganit (MnOOH) vor, wobei die Orientierung beibehalten wird. Bei der Transformation bleiben  $a_0$  und  $c_0$  praktisch konstant während  $b_0$  um ca. 15 % verkürzt wird (vgl. Tab. 4). Aufgrund dieser Längenverkürzung ist das dabei entstehende Aggregat von Pyrolusitkristallen häufig so weich, dass es sich in den Händen zerreiben lässt. Aus diesem Grund wird Pyrolusit auch als Weichmanganerz bezeichnet.

Tab. 4: Kristalldimensionen von Manganit und Pyrolusit

Manganit		Pyrolusit
$a_0 = 8,86 \text{ D}$	$1/2 a_0 = 4,43 \text{ D}$	$a_0 = 4,38 \text{ D}$
$b_0 = 5,24 \text{ D}$	$b_0 = 5,24 \text{ D}$	$b_0 = 4,38 \text{ D}$
$c_0 = 5,70 \text{ D}$	$1/2 c_0 = 2,85 \text{ D}$	$c_0 = 2,86 \text{ D}$
$Z = 8$	$Z = 2$	$Z = 2$

Außer pseudomorph nach Manganit tritt Pyrolusit noch pseudomorph nach Calcit, Braunit und Hausmannit sowie oberflächennah als Verwitterungsbildung zusammen mit den Manganomelanen auf.

## **2.3 Analysenmethoden und Techniken**

Die Ermittlung der chronometrischen Daten basiert auf Techniken dieses Unterkapitels. Es befasst sich mit der Messtechnik, wozu neben der Probenvorbereitung die eigentliche Messung sowie die Datenbehandlung gehören.

### **2.3.1 Probenvorbereitung**

Die Proben lagen zu Beginn als Handstücke vor, in denen das interessierende Mineral zusammen mit Nebengestein und Gangartmineralen vorkamen. Für die Messungen musste ein möglichst reines homogenes Mineralpräparat gewonnen werden. Für die Uran- und Thoriummessungen mussten ferner die beiden Spurenstoffe als relativ reine Uran- bzw. Thoriumsalze vorliegen, da andere Ionen, z. B. Eisen die Messungen erheblich stören können. Die Herstellung der Körnerpräparate sowie die nasschemische Uran- und Thoriumabtrennung werden im Folgenden beschrieben.

#### **2.3.1.1 Herstellung der Körnerpräparate**

Von den Handstücken wurden zunächst größere Partien des interessierenden Minerals mit einem vorher mit Aceton gereinigten Stahlmeißel abgetrennt. Die Gesteinsstücke wurden anschließend im Stahlmörser zerkleinert und durch Sieben in verschiedene Siebfraktionen aufgeteilt. Zwischen den einzelnen Schritten wurden Stücke mit einem größeren Anteil an Nebengestein aussortiert. Die so gewonnenen Körnerpräparate wurden anschließend in destilliertem Wasser im Ultraschallbad geschlämmt und somit von anhaftendem Feinstaub befreit. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Suspension keinen Niederschlag mehr aufwies. Anschließend wurde das Präparat in Aceton gespült und im Abzug ohne weitere Wärmebehandlung (Rotlicht, Trockenschrank etc.) getrocknet. Für eine weitere Anreicherung des Analyseminerals wurde in den meisten Fällen eine magnetische Trennung im Magnetscheider der Firma Frantz durchgeführt. Besonders die Eisenerze, die schwach ferromagnetisch sind, lassen sich mit dieser Methode gut von Quarz und Baryt trennen. Die Körner werden auf einer Rinne durch ein isodynamisches Magnetfeld befördert. Die Rinne ist dabei sowohl in Bewegungsrichtung (Längsneigung) als auch senkrecht dazu (Querneigung) geneigt. Am Ende der



Rinne befindet sich in der Mitte ein Grat. Auf die Körner wirkt nun die Magnetkraft sowie die Schwerkraft aus der Querneigung. Je nachdem welche der beiden Kräfte überwiegt (abhängig von der magn. Suszeptibilität des Mineralkorns) lassen sich die Körner damit trennen. Einstellparameter ist neben der Querneigung auch die Stromstärke des Elektromagneten. Bei den Roteisenerzen wurden die Parameter Querneigung und Magnetfeldstärke so eingestellt, dass nur die erzeichsten Präparatekörner übrig blieben.

Bei einzelnen Proben wurde eine Dichtentrennung durchgeführt, bei der die Rohpräparate in einen mit Schwereflüssigkeit gefüllten Scheidetrichter gegeben werden. Als Schwereflüssigkeit wurde Dijodmethan mit einer Dichte von  $3,31 \text{ g/cm}^3$  verwendet.

Das so angereicherte Präparat wurde durch Handauslese unter dem Binokular von Körnern mit sichtbaren Verwachsungen befreit. Eine Übersicht, welche Methode bei welchem Präparat angewandt wurde, steht in den zugehörigen Abschnitten.

### **2.3.1.2 Nasschemie**

Zur Messung der Uran- und Thoriumkonzentrationen müssen diese Substanzen als relativ reines Uran- bzw. Thoriumsalz vorliegen. Die dafür nötige Abtrennung von störenden Substanzen, insbesondere Eisen, wurde mit dem Ionenaustauscherverfahren durchgeführt.

Zunächst wurde versucht, die Abtrennung an einem einzelnen Aliquot durchzuführen, wie sie in WERNICKE (1991) beschrieben ist.

Dazu wurden etwa 500 mg eines Präparats in einen Teflontiegel eingewogen und mit einer bekannten Menge eines Uran-Spike (Abschn. 2.3.2) versehen. Diese Mischung wurde mit konzentrierter Salzsäure bei geschlossenem Tiegel auf der Heizplatte aufgeschlossen (je nach Mineral bis zu mehreren Tagen). Anschließend wurde die Lösung eingedampft.

Im ersten Trennungsgang wurde der Rückstand in etwa 1 - 2 ml 8N HCl aufgenommen und auf eine mit HCl-kondizioniertem Ionenaustauscher-Harz Dowex 1x8 der Firma Biorad gefüllte Glassäule gegeben. Die Füllhöhe des Harzes betrug etwa 12 cm, der Durchmesser der Säule etwa 1 cm. Das Thorium wird zusammen mit weiteren Ionen mit 30 ml 8N HCl eluiert, während Uran und Eisen vom Harz adsorbiert werden. Anschließend werden Uran und Eisen mit 45 ml 0,1N HCl eluiert.

Das eingedampfte Thorium-Eluat wurde in 8N HNO<sub>3</sub> aufgenommen und auf eine mit HNO<sub>3</sub>-konditioniertem Ionenaustauscher-Harz gefüllte Säule gegeben. Die Füllhöhe des Harzes betrug hier etwa 7 cm. Mit 45 ml 8N HNO<sub>3</sub> wurden störende Substanzen wie Calcium, Silizium etc. eluiert. Anschließend wurde das Thorium mit 30 ml 8N HCl eluiert und die Lösung eingedampft.

Die Ausbeute beträgt etwa  $98,5 \pm 1,5$  %.

Für die Uran-Eisen-Abtrennung wurde das eingedampfte Eluat ebenfalls in 8N HNO<sub>3</sub> aufgenommen und auf eine bis zu einer Höhe von 12 cm mit HNO<sub>3</sub>-konditioniertem Ionenaustauscher-Harz gefüllte Glassäule gegeben. Nachdem mit 20 ml 8N HNO<sub>3</sub> das Eisen ausgespült wurde, wurde mit 45 ml 0,1N HNO<sub>3</sub> das Uran eluiert. Dieser Schritt musste einmal wiederholt werden. Abb. 8a zeigt ein Flussdiagramm des Verfahrens.

Da die Uranausbeute sehr niedrig war und zudem das Endpräparat sehr unrein, musste das Verfahren umgestellt werden. Als Ursache für die niedrige Uranausbeute wurde angenommen, dass beim ersten Schritt, bei dem Thorium von Uran und Eisen getrennt wurden, zu viel Uran mit dem Thorium verloren ging. Die Verunreinigung, bei der es sich wohl um Eisen handelte, war wahrscheinlich durch die hohe Einwaage bedingt.

Deshalb wurden die weiteren Abtrennungen für die Uran- und Thoriummessungen an verschiedenen Aliquoten durchgeführt. Für die Thorium-Abtrennung änderte sich dadurch nichts. Bei der Uran-Trennung wurde eine geringere Einwaage (etwa 50 mg) gewählt und der erste Abtrennungsschritt weggelassen. Wie erwartet wurden die Uranmessungen danach besser. Das neue Verfahren ist in Abb. 8b dargestellt.

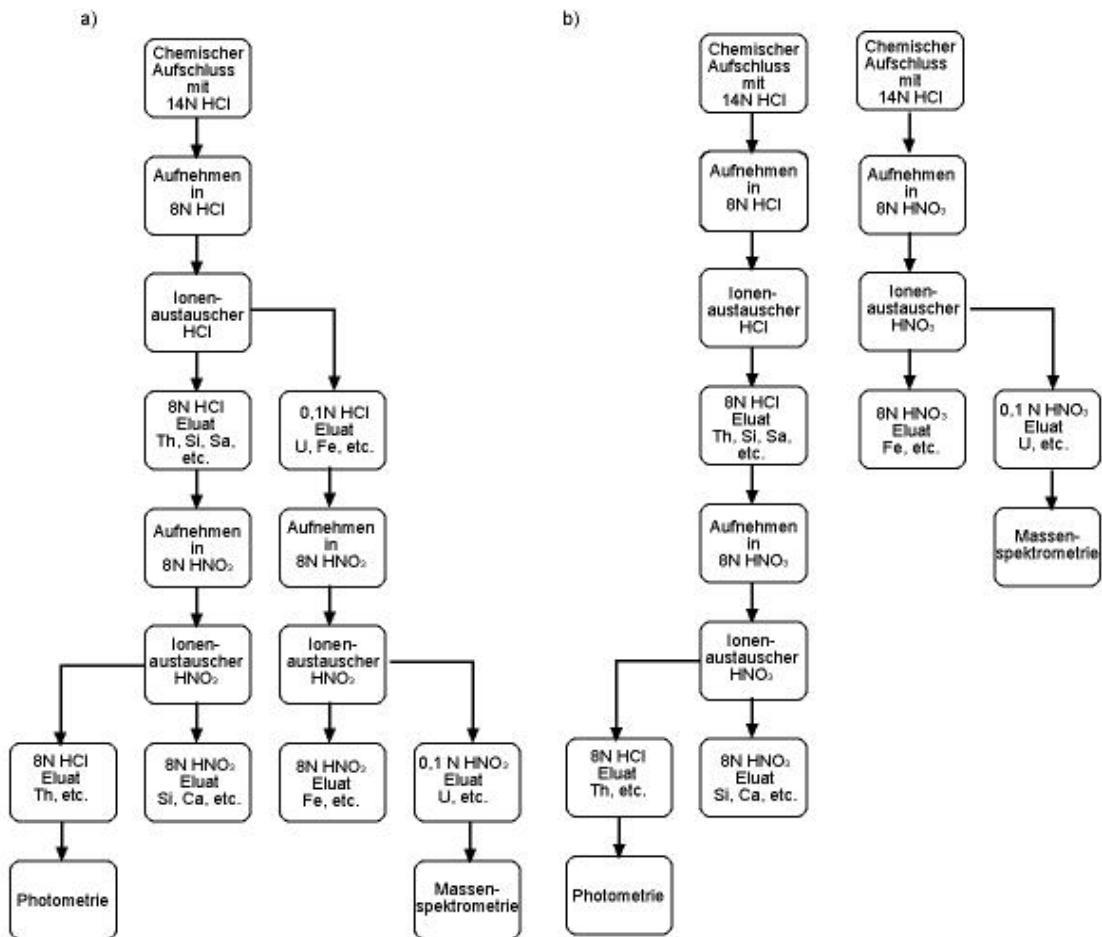


Abb 8: Flussdiagramm der Uran- und Thoriumabtrennung nach dem alten (a) und neuen (b) Verfahren. Bei Verfahren (a) wurde die Abtrennung von Uran und Thorium an einem Aliquot durchgeführt. Bei Verfahren (b) sind zwei Aliquote nötig.

### 2.3.2 Isotopenverdünnungsmethode und Massenspektrometrie

Sowohl zur Bestimmung der Helium- als auch der Urankonzentrationen wurde die Isotopenverdünnungsmethode angewendet. Die Elementanalysen wurden anschließend massenspektrometrisch durchgeführt. Deshalb werden im folgenden zunächst die Isotopenverdünnungsmethode und daran anschließend die physikalischen Grundprinzipien der Massenspektrometrie beschrieben.

### 2.3.2.1 Isotopenverdünnungsmethode

Absolute Elementmengenbestimmungen haben eine große Ungenauigkeit. Deshalb benutzt man für die Elementmengenbestimmung kleiner Elementmengen häufig die Isotopenverdünnungsmethode. Der Vorteil ist, dass für die Elementmengenbestimmung lediglich das Isotopenverhältnis zu messen ist. Man mischt der zu messenden Probe eine bekannte Menge einer Vergleichsprobe (Spike) mit bekannter von der Probe signifikant verschiedener Isotopie zu. Das Isotopenverhältnis der homogenisierten Mischung setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$I_m = \frac{I_P^a @ P \% I_S^a @ S}{I_P^b @ P \% I_S^b @ S} \quad (13a)$$

$I_m$  : Gemessenes Isotopenverhältnis der Mischung  
 $I^{a,b}$  : Anteil der Isotope a bzw. b in der Probe (P) bzw. im Spike (S)  
P,S : Anzahl der Atome mit Proben bzw. Spikeisotopie

Löst man nach P auf und wandelt die Mengeneinheiten in Gewichtseinheiten um, so erhält man:

$$G_P = \frac{A_P @ G_S}{A_S} @ \frac{I_S^a @ I_S^b @ I_m}{I_P^b @ I_m @ I_P^a} \quad (13b)$$

$G_{p,s}$  : Masse des Elements in Probe bzw. Spike  
 $A_{p,s}$  : Atomgewicht des Elementes bei Proben- bzw. Spike-Isotopie

Die Elementkonzentration erhält man, indem man das Ergebnis durch die Probeneinwaage dividiert.

### 2.3.2.2 Sektorfeldmassenspektrometrie für He und U

#### Die Massenspektrometer

Ein Massenspektrometer kann schematisch in drei Teile eingeteilt werden:

- Ionenquelle mit Fokussierung
- Ablenkraum mit Massenfilter
- Ionenauffänger mit Nachweiselektronik

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden im Ablenkraum nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt. Durch die anschließende Blende gelangen nur Ionen eines bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnisses zum Ionenauffänger. Da mehrfach geladene Ionen bei der Ionisierung nur in sehr geringen Mengen entstehen, erhält man eine Massentrennung.

Die Massentrennung beim Sektorfeldmassenspektrometer erfolgt durch die Lorentzkraft. Die beschleunigten Ionen werden in einem homogenen Magnetfeld von der Lorentzkraft auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius vom Masse/Ladungs-Verhältnis abhängt.

#### Das Heliummassenspektrometer:

Beim Gasmassenspektrometer muss vor dem Einlassen des Messgases ins eigentliche Massenspektrometer das Gas gereinigt werden, da einerseits hohe Drücke das Messergebnis beeinflussen und andererseits den Heizfaden beschädigen können. Die komplette Apparatur kann man schematisch in sieben Teile aufteilen (Abb. 9), die über Hochvakuumteile miteinander verbunden sind.

Das eigentliche Massenspektrometer ist ein 60E-Sektorfeldmassenspektrometer vom Typ GA 4 der Firma Veeco mit einem Permanentmagneten. Die Massentrennung erfolgt durch Variieren der Beschleunigungsspannung. Als Nachweissystem dient ein sechzehnstufiger Sekundärelektronenvervielfacher. Das verstärkte Signal wird von einem x,y-Schreiber aufgezeichnet.

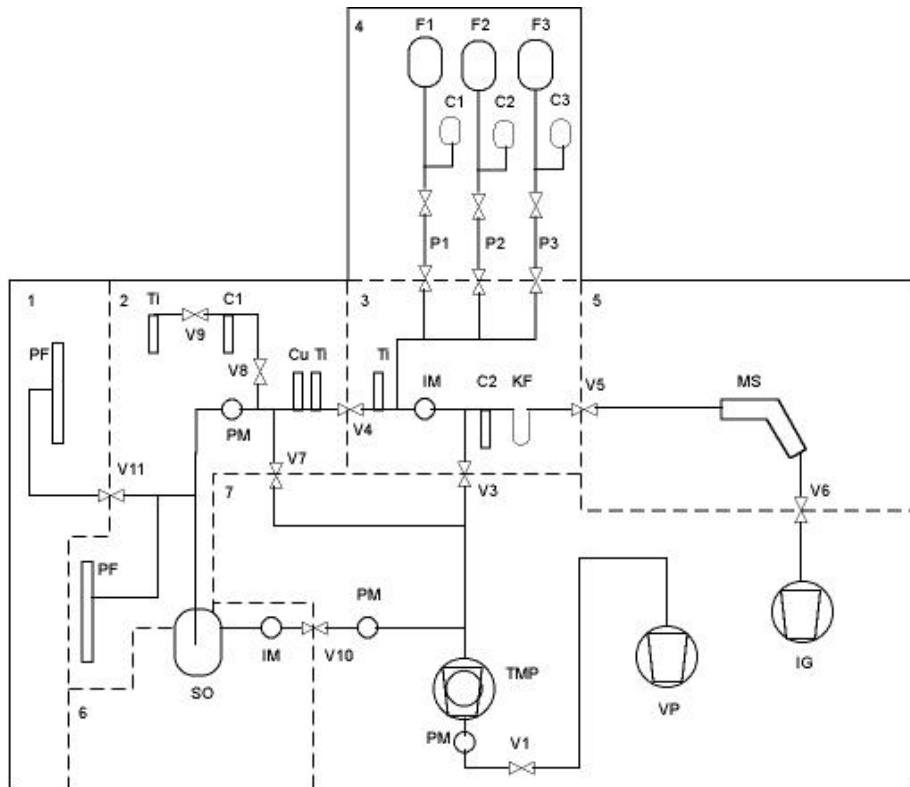


Abb. 9: Schematischer Aufbau des He-Massenspektrometers. Die einzelnen Bauteile sind: 1 Probeneinlass, 2 Ofenteil, 3 Reinigungsteil, 4 Spiketeil, 5 Massenspektrometer, 6 Hilfsvakuum, 7 Pumpstand, PF Probenfinger, PM Pirani-Manometer, IM Ionisations-Manometer, SO Schmelzofen, VP Vorpumpe, IG Ionen-Getterpumpe, TMP Turbo-Molekularpumpe.

### Das Feststoffmassenspektrometer:

Bei dem für die Bestimmung der Urankonzentrationen verwendeten Feststoff-Massenspektrometer handelt es sich um ein Thermionen-Massenspektrometer vom Typ MAT 261. Die Ionen werden thermisch durch Abdampfen von einem Rhenium-Heizfaden erzeugt. Die Massentrennung erfolgt durch einen 90E-Sektorfeld-Elektromagneten. Zum Nachweis der Ionen stehen je nach Signalstärke zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

- a) Messung der in einem von fünf Faraday-Blechern aufgenommenen Ionen über den bei ihrer Messung durch einen Hochohm-Widerstand erzeugten Spannungsabfall
- b) Messung des Ionenstroms nach Verstärkung mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher

Die Steuerung der maßgeblichen Stellgrößen wie Heizfadenstrom, Magnetfeldstärke und Beschleunigungsspannung sowie die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgt "online" mit einem Personal Computer.

## **Messabläufe**

### **Heliummessung**

Über den Probeneinlass (1, Abb. 9) werden die in Aluminiumfolie verpackten Mineralpräparate in die Apparatur gebracht. Nachdem der obere Probenfinger beladen ist, wird er mit einer Drehschieberpumpe evakuiert.

Danach bringt man die Proben über das Schleusenventil V11 in den Probenfinger des Ofenteils (2). Im Schmelzofen werden die Proben in einem Tantaliegel entgast. Es handelt sich um einen ohmschen Doppelvakuumofen, der von zwei Tantalblechen beheizt wird. Die Temperatur wird mit einem Thermo-Element gemessen und von einer Thyristorschaltung gesteuert.

Das durch das Heizen der Präparate entstehende Gas wird im Ofenteil durch Gettersubstanzen, die sich in drei geheizten Tiegeln befinden, sowie durch mit flüssigem Stickstoff gekühlte Aktivkohle gereinigt. Bei den Gettersubstanzen handelt es sich um Titanschwamm und ein Gemenge aus Kupfer und Kupferoxid. Eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsweisen von Gettern und Aktivkohle sowie eine Zusammenfassung der Eigenschaften der Gettersubstanzen findet sich in DUSHMAN & LAFFERTY (1966).

Über Ventil V4 gelangt das Gas in den Reinigungsteil (3), wo es mittels eines weiteren Titangetters, eines weiteren Aktivkohlefingers und einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle von weiteren Verunreinigungen befreit wird. Außerdem wird dem Probengas dort über das Pipettenventil P1 der  $^3\text{He}$ -Spike zugeführt.

Das nunmehr fast reine  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisch wird über das Ventil V5 ins eigentliche Massenspektrometer (5) eingelassen.

Nach der Messung, bei der der interessierende Massenbereich fünf mal überfahren wird, werden Ofen- und Reinigungsteil mit Hilfe einer Turbo-Molekularpumpe sowie das Massenspektrometer mit Hilfe einer Ionen-Getter-Pumpe evakuiert. Ein Flussdiagramm über den kompletten Messablauf findet sich im Anhang.

### **Uranmessungen**

Vor der eigentlichen Uranmessung muss der Heizfaden präpariert werden. Beim Heizfaden handelt es sich um ein etwa 2 cm langes Rheniumband, das auf ein Halterungsblech punktgeschweißt wird. Dieses wird zunächst bei etwa 2000 EC hundert Minuten lang ausgeglüht.

Nach dem Abkühlen wird es zur Verbesserung der Probenaufnahme mit ein bis zwei Tropfen 4 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angeätzt. Überschüssige Phosphorsäure wird abgeraucht.

Anschließend wird mit einem Kapillarröhrchen ein Aktivatorbett aus einer Mischung von Sillica-Gel und in Wasser feinkörnig suspendiertem Tantaloxid (Mischungsverhältnis 1 : 1) aufgetragen. Das Wasser wird abgedampft bis nur noch ein grauer Belag erkennbar ist.

Auf den noch heißen Heizfaden werden dann die in 4 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aufgenommenen Uranverbindungen aufgetragen. Verbliebene organische Reste werden mit 4 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  abgeraucht.

Die so präparierten Probenträger werden nun an eine Trommel geschraubt, die Platz für dreizehn Proben aufweist. Anschließend werden die Seitenbleche und Abschirmblenden darüber befestigt. Um die Trommel ins Massenspektrometer einzusetzen, wird dieses mit inertem Stickstoff belüftet und kann anschließend geöffnet werden. Das alte Magazin wird herausgenommen und durch die neue Trommel ersetzt. Danach wird das Massenspektrometer mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Nachdem der Druck im Massenspektrometer auf  $10^{-9}$  mbar gefallen ist, wird mit dem Kalibrieren der Massenlinien begonnen. Dazu werden Präparate bekannter Zusammensetzung gemessen und die Lage der jeweiligen Massenlinien registriert.

Zur Messung wird die Heizfadentemperatur sukzessive auf etwa 1400 EC erhöht. Nach Stabilisierung des Ionenstroms werden 1 - 4 Blöcke bestehend aus zehn Einzelmessungen im "Peak-Hopping"-Verfahren gemessen. Eine Einzelmessung besteht aus der Aufnahme von drei Massenlinien bei den Massen 265,5 (unbesetzter Untergrund), 267 ( $^{235}\text{UO}_2$ ) und 270 ( $^{238}\text{UO}_2$ ).

Nach jedem Block wird der Mittelwert der 267/270- und damit der  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse und die dazugehörige Standardabweichung aufgedruckt. Zudem wird eine Nullpunkt- und Driftkorrektur durchgeführt.



## 2.3.3 Messung der Elementkonzentrationen

### 2.3.3.1 Die Heliumanalysen

#### Messung und Auswertung

Für die Bestimmung der Helium-Menge in der Probe geht man von einer Isotopie von 100 %  $^4\text{He}$  aus, da der Anteil an  $^3\text{He}$  verschwindend gering ist ( $^3\text{He}/^4\text{He} < 10^{-6}$ ). Als Spikegas wurde fast reines  $^3\text{He}$  zugemischt. Dadurch vereinfacht sich die Formel für die Berechnung der  $^4\text{He}$ -Menge in der Probe:

$$^4\text{He}_P = \frac{^4\text{He} @ R_4}{^3\text{He} @ R_3} @ ^3\text{He}_S @ D \& B \quad (14)$$

$^4\text{He}_P$	: $^4\text{He}$ -Gasmenge in der Probe [nl STP]
$^4\text{He}, ^3\text{He}$	: Höhe der jeweiligen Massenlinie [mm]
$R_4, R_3$	: Messbereich [V]
$^3\text{He}_S$	: Spikemenge $^3\text{He}$ [nl STP]
D	: Diskriminierungsfaktor
B	: $^4\text{He}$ -Blindmenge

Pro Messung wurden die beiden Helium-Massenlinien jeweils fünf mal gemessen. Um mögliche Fraktionierungs-Effekte auszugleichen wurden die Signalhöhen auf den Einlasszeitpunkt extrapoliert.

Unter Diskriminierung versteht man Effekte, durch die das Signal eines der Isotope bei der Messung gegenüber dem anderen unterdrückt wird, z. B. durch unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeiten in der Ionenquelle oder durch unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten der Nachweiselektronik. Der Diskriminierungsfaktor wurde täglich durch Messung eines Gasgemisches mit bekanntem Isotopenverhältnis bestimmt. Man erhält ihn aus der Gleichung:

$$D = \frac{\left(\frac{^4\text{He}}{^3\text{He}}\right)_{\text{Theoretisch}}}{\left(\frac{^4\text{He}}{^3\text{He}}\right)_{\text{Gemessen}}} \quad (15)$$

Außerdem wird die  $^4\text{He}$ -Menge um den Blindwert korrigiert, welcher sich aus einer Messung ohne Probe ergibt. Dieser setzt sich zusammen aus Verunreinigungen des  $^3\text{He}$ -Spikegases mit  $^4\text{He}$ , in der Apparatur adsorbiertem Gas und  $^4\text{He}$ , das über die heißen Getteröfen in die Apparatur gelangt. Er wurde regelmäßig bestimmt. Sein Wert lag bei etwa 0,008 nl.

Der Fehler der  $^4\text{He}$ -Mengenbestimmung ergibt sich aus folgenden Einzelfehlern nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

- Ablesefehler (abhängig vom Messbereich wg. Rauschen, - 0,5 %)
- Fehler im Verhältnis der Peakhöhen (ergibt sich aus der Standardabweichung der Regressionsberechnung)
- Fehler der  $^3\text{He}$ -Spikemenge (2%)
- Fehler der Diskriminierung
- Fehler der Blindmessung
- Fehler der Einwaage (bei Konzentrationsberechnung)

Bei sämtlichen Fehlerangaben dieser Arbeit handelt es sich um 1-F-Fehler. Der Fehler der Heliumkonzentrationsbestimmungen liegt in der Größenordnung von 3 %. Er wird dominiert vom Fehler der Spikemenge.

Gegen Ende dieser Studie trat ein Problem mit dem Spike auf. Der  $^3\text{He}$ -Spike war zunehmend mit  $^4\text{He}$  verunreinigt. Wahrscheinliche Ursache ist ein Leck in einem der Pipettenventile, so dass der Spike bei jeder Messung zusätzlich mit  $^4\text{He}$  aus der Luft verunreinigt wird. Zur Lösung des Problems standen zwei Alternativen zur Auswahl:

- a) Man erneuert die Pipettenventile und den Spike und kalibriert diesen mit Hilfe zahlreicher Standardmessungen. Dafür wäre eine Zeitdauer von mindestens einem halben Jahr notwendig gewesen.
- b) Man wendet die komplette Isotopenverdünnungsformel an und bestimmt täglich die Isotopie des Spikes. Der Fehler bei kleinen  $^4\text{He}$ -Konzentrationen in der Probe wird dadurch größer.

Weil die Messungen kurz vor dem Abschluss standen, wurde auf eine Erneuerung des Spikes verzichtet. Die erweiterte Formel, mit der die  $^4\text{He}$ -Mengen bestimmt wurden, lautet:

$${}^4\text{He}_P = \left( \frac{I_S}{I_S \% 1} \cdot \frac{{}^4\text{He} @ R_4}{{}^3\text{He} @ R_3} @ D \& \frac{1}{I_S \% 1} \right) @ \text{He}_S \& B \quad (16)$$

$I_S$  :  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopie des Spike

$\text{He}_S$  : Gesamte Heliummenge des Spike

Die letzten Messungen waren daher mit einem erhöhten Fehler behaftet. Bei Proben, die eine niedrige  ${}^4\text{He}$ -Konzentration aufwiesen wurde zur Verringerung des Fehlers der Spike vor der Messung geteilt. Dies war möglich, weil man die einzelnen Teile des Aufschlussteils des Massenspektrometers unabhängig voneinander abpumpen kann. Der Fehler für diesen Teil der Proben liegt bei etwa 10 %.

### Standardmessungen und Reproduzierbarkeit der Messungen

Um die Messungen der Proben auf ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden regelmäßig die Konzentration eines laborinternen (7d) und eines internationalen (BCR 2) Standards gemessen. In Tab. 5 werden die in dieser Arbeit bestimmten  ${}^4\text{He}$ -Konzentrationen mit denen älterer Arbeiten verglichen.

Der Standard BCR 2 ist nicht für  ${}^4\text{He}$  zertifiziert. Die in dieser Arbeit gemessenen Aliquote entstammen aus einer anderen Charge als die älteren am Laboratorium für Geochronologie gemessenen. Es hat den Anschein, dass die gemessene Konzentration des BCR 2 im Lauf der Zeit systematisch angestiegen sind. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Konzentration des Standards BCR 2 stimmt innerhalb der Fehler mit der von WERNICKE (1991) und HAGEDORN (1992) bestimmten Konzentration überein.

Die Werte für den laborinternen Standard 7d, der gegen den Standard BCR 2 kalibriert wurde, stimmen innerhalb der Fehler mit den bisher veröffentlichten Konzentrationen an diesem Standard überein. Die Messungen, die mit verunreinigtem Spike durchgeführt wurden, haben wie erwartet eine höhere Standardabweichung.

Die erhöhten Werte des Standards BCR 2 könnten durch eine unzureichende Korrektur der Spikemenge zustande gekommen sein. Allerdings zeigen die reproduzierbaren Konzentrationen des Standards 7d, dass ein systematischer Fehler sehr klein sein muss. Insgesamt sind die Werte also reproduzierbar.

Tab. 5: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Heliumkonzentrationen an Standards mit Literaturwerten

Standard	<sup>4</sup> He-Konzentration [nl STP/g]	Referenz
BCR 2 Basalt Columbia River (international)	1,28 ± 0,03	KIRSTEN et al. (pers. Mitt. 1980)
	1,31 ± 0,02	LIPPOLT et al. (1982)
	1,35 ± 0,02	KIRSTEN et al. (pers. Mitt. 1985)
	1,32 ± 0,01	BOSCHMANN (1986)
	1,33 ± 0,05	BÄHR (1987)
	1,37 ± 0,06	WERNICKE (1991)
	1,37 ± 0,05	HAGEDORN (1992)
7d Basalt (laborintern)	1,43 ± 0,04	Diese Arbeit <sup>1</sup>
	36,6 ± 0,2	KIRSTEN et al. (pers. Mitt. 1985)
	36,9 ± 0,5	BOSCHMANN (1986)
	37,2 ± 0,5	BÄHR (1987)
	37,8 ± 0,5	WERNICKE (1991)
	37,8 ± 0,6	HAGEDORN (1992)
	38,0 ± 1,0	Diese Arbeit <sup>2</sup>
35,9 ± 2,6	Diese Arbeit <sup>3</sup>	

## Diffusionsmessungen (Stufenentgasungen)

An einigen Proben wurden Stufenentgasungen durchgeführt. Hierzu wurden die Proben bei steigenden Temperaturschritten nach und nach entgast und die jeweilige <sup>4</sup>He-Menge gemessen. Die Temperatur kann mit der Thyristorschaltung und dem Thermoelement auf ± 10 EC genau eingestellt werden. Da die Temperatur erst nach etwa 3 min. erreicht wird und der Ofen nach dem Abschalten nur langsam abkühlt, muss auch bei den Diffusionszeiten mit Unsicherheiten von etwa ± 10 min. gerechnet werden. Die jeweiligen Diffusionskoeffizienten  $D/r^2$  wurden aus den fraktionellen Gasverlusten mit den Gleichungen 9 a-c (Abschnitt 2.1.7.2) berechnet.

<sup>1</sup>Mittelwert aus drei Messungen

<sup>2</sup>Mittelwert aus 43 Messungen ohne Spikeverunreinigung

<sup>3</sup>Mittelwert aus acht Messungen mit Spikeverunreinigung

### 2.3.3.2 Die Urananalysen

#### Auswertung

Aus den gemessenen  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnissen können nach Umformung der Isotopenverdünnungsgleichungen die Uran-Mengen bestimmt werden.

Die verwendeten Gleichungen lauten:

$$\frac{U_P}{U_S} = \frac{U_{A_P}}{U_{A_S}} @ \frac{{}^{235}\text{U}_S \& R_U @ {}^{238}\text{U}_S}{{}^{235}\text{U}_P \& {}^{238}\text{U}_P} \quad (17a)$$

$$U_P = \frac{U_P}{U_S} @ [U_S] @ G_S \& U_B \quad (17b)$$

- $U_{P,S}$  : Uranmenge von Probe bzw. Spike in der Mischung [ $\mu\text{g}$ ]
- $U_{A_P,A_S}$  : Atomgewicht von Proben- bzw. Spikeuran (238,03 (P), 235,22 (S))
- ${}^{238}\text{U}_P, {}^{235}\text{U}_P$  : Isotopie der Probe (natürliche Isotopie: 99,28 %, 0,72 %)
- ${}^{238}\text{U}_S, {}^{235}\text{U}_S$  : Isotopie des Spike (5,92 % . 94,08 %)
- $R_U$  : gemessenes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis
- $U_B$  : Uranblindwert
- $[U_S]$  : Urankonzentration des Spike [ppm]
- $G_S$  : Spikeeinwaage [g]

Die Konzentration erhält man indem man die Uranmenge durch die Einwaage der Probe dividiert. Der Fehler der Uranmessungen setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen: Fehler der Urankonzentration im Spike, Einwaagefehler von Probe und Spike, Fehler der Spikeisotopie, Fehler des Blank sowie der Standardabweichung des  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses. Er wurde nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet und lag im allgemeinen bei etwa 1 %.

#### Standards und Reproduzierbarkeit

Die Urankonzentration des Spike wurde durch Spike-Kalibrierungen gegen den NBS-Standard SRM 962 bestimmt. Die Messungen dieses Standard ergaben im Mittel  $37,7 \pm 1,2$  ppm. Zertifiziert sind für diesen Standard  $37,38 \pm 0,02$  ppm.

Zur weiteren Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde die Probe Fa-Gk 4 out d aus dem

Messprogramm von WERNICKE (1991) gemessen. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Uran-Konzentration lag bei  $5,22 \pm 0,03$  ppm. Wernicke bestimmte für diese Probe einen Urangehalt von  $5,4 \pm 0,1$  ppm.

### 2.3.3.3 Thoriummessungen mittels Photometrie

#### Grundlagen des Messverfahrens

Die quantitative Photometrie beruht auf der Extinktion von Licht durch Materie. Das Verhältnis der austretenden zur eintretenden Intensität bezeichnet man als Durchlässigkeitsgrad oder als Transmission.

$$D := \frac{I}{I_0} \quad (18)$$

$I_0$  : eintretende Intensität  
 $I$  : austretende Intensität

Den negativen dekadischen Logarithmus der Durchlässigkeit bezeichnet man als Extinktion  $E$ .

$$E := -\log D \quad (19)$$

Die beiden Größen sind u. a. von der Wellenlänge des Lichts abhängig, so dass die folgenden Zusammenhänge nur für monochromatisches Licht gelten. Durchläuft monochromatisches Licht ein homogenes, isotropes Medium in  $x$ -Richtung, so wird es durch Streuung und Absorption geschwächt.

Für die Abnahme gilt:

$$dI = -F_E \cdot n \cdot I \cdot dx \quad (20)$$

$F_E$  : totaler Wirkungsquerschnitt der Extinktion  
 $n$  : Anzahl der wechselwirkenden Teilchen

Durch Integrieren erhält man das Gesetz von Boguer-Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-g_0 \cdot c \cdot x} \quad (21)$$

$g_0$  : Extinktionskoeffizient  
 $c$  : Konzentration der wechselwirkenden Teilchen  
 $x$  : Schichtdicke, die das Licht durchläuft

oder logarithmiert:

$$E = g \cdot c \cdot x \quad (22)$$

$g$  : dekadischer Extinktionskoeffizient

Man kann also aus der gemessenen Durchlässigkeit bei bekannter Schichtdicke die Konzentration berechnen.

Bei großen Konzentrationen stellt sich ein Sättigungseffekt ein, d. h. die Extinktion weicht von der Linearität ab.

Als Reagenz der photometrischen Thoriumbestimmung wurde der Komplexbildner mit der Handelsbezeichnung Arsenazo III gewählt. Seine Strukturformel zeigt Abb. 10.

Die Bezeichnung Arsenazo III gründet sich auf die Azogruppen -N=N-, die mit je zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden sind.

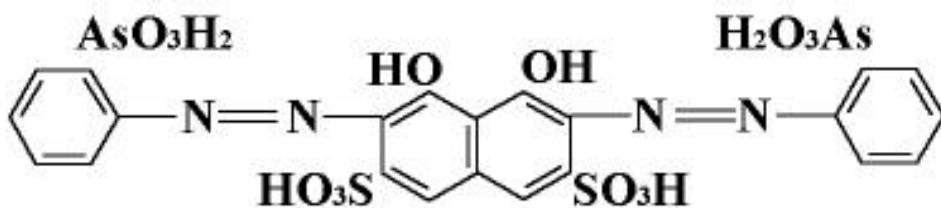


Abb. 10: Struktur des Komplexbildners Arsenazo III (Handelsbezeichnung) (aus SANDELL & ONISHI 1978). Das Molekül ist symmetrisch aufgebaut. Die Namensgebung erklärt sich durch die Azogruppen -N=N- und das Arsen.

Arsenazo III ist ein extrem sensitives Nachweisreagenz für Thorium, Uran und Zirkonium und ein sensitives für seltene Erden (SAVVIN 1961, 1963). Thorium bildet mit Arsenazo III Chelatkomplexe, welche eine von reinem Arsenazo III abweichende Farbe aufweisen.

Störungen der Reaktion durch Beimengungen von Zirkonium können durch nach SAVVIN (1961) durch Zugabe von Oxalsäure minimiert werden, da Zirkonium mit Oxalsäure einen sehr stabilen Komplex bildet. Uran stört nach SAVVIN (1961) nur im vierwertigen Zustand. Weitere Elemente stören die Reaktion nur wenn sie in größeren Mengen vorliegen.

Nach SAVVIN (1963) entstehen bei einem Überschuss von Arsenazo III stets 1 : 2 (Th : ArsenazoIII)-Komplexe, da diese stabiler sind als 1 : 1 (Th : Arsenazo III)-Komplexe.

Die Koordination des Thoriums mit einem Stickstoffatom der Azogruppe führt zu einer starken Verschiebung des Absorptionsmaximums um 125 nm von 540 nm (Arsenazo III bei pH < 3 absorbiert im Grünen, beobachtet wird daher komplementäres pink) nach 665 nm (Th-Arsenazo III-Komplex bei pH 3 absorbiert im Roten, beobachtet wird blaugrün). Abb. 4 zeigt das Absorptionsspektrum von Arsenazo III bei Zugabe unterschiedlicher Mengen von Thorium.

## **Messgerät und Messverfahren**

Da die Konstanten des Boguer-Lambert-Beerschen Gesetzes stark von der äußeren Einflüssen abhängen werden vor der Messung bekannte Mengen eines verdünnten Thoriumstandards NBS SRM 3159 eingewogen, um daraus eine Kalibriergerade zu gewinnen. Die nach dem Eindampfen verbliebenen Rückstände werden nachfolgend behandelt wie Probensubstanzen. Die Berechnung der Thoriummenge in den Proben erfolgt dann durch Extrapolation auf der gewonnenen Kalibriergeraden. Dem nach der nasschemischen Abtrennung gewonnenen Thoriumsalz werden nacheinander 6 ml 8N HCl, 5 ml Oxalsäure-Hydrat-Lösung (2,7 Gew.-%) und 2 ml Arsenazo III-Lösung (0,05 Gew.-%) hinzugegeben. Die Salzsäure dient zum Lösen der Substanz, die Oxalsäure zum Maskieren von möglicherweise vorhandenem Zirkonium.

Da die Arsenazo III-Lösung im Überschuss zugegeben wird, hängt die Anzahl der entstehenden Chelatkomplexe nur noch von der Menge des gelösten Thoriums ab.

Zur Bestimmung der Extinktion wird die jeweilige Lösung in eine Küvette gegeben und in den Probenraum des Präzissionsphotometer Zeiss Elko II gestellt.



Der schematische Aufbau des Photometers ist in Abb. 11 dargestellt.

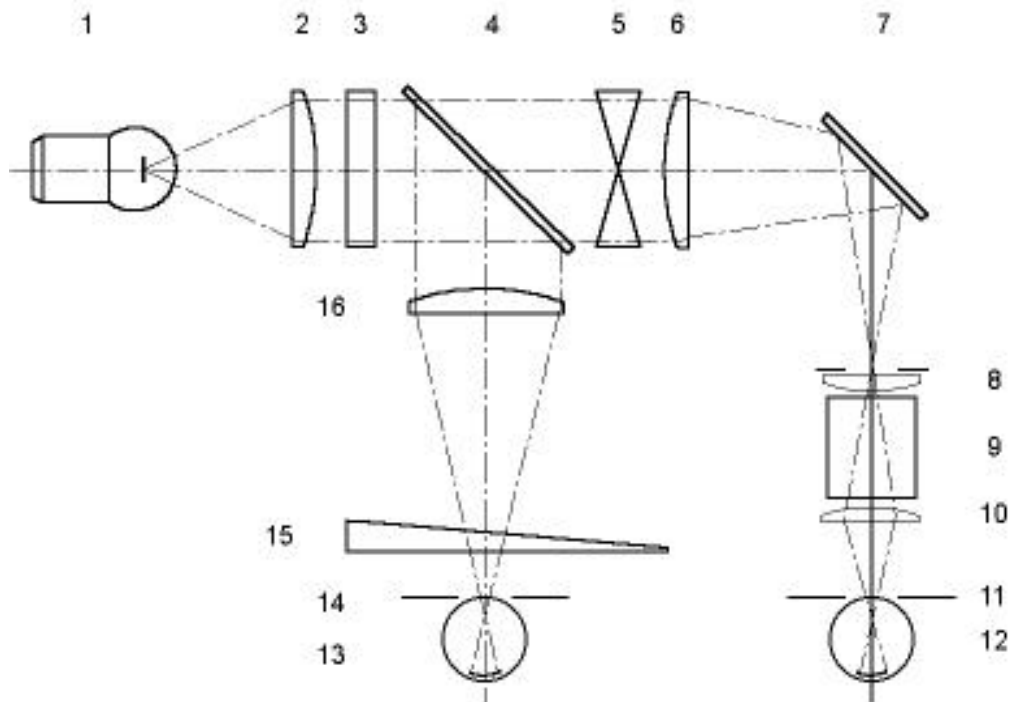


Abb. 11: Schematischer Aufbau des Photometers Zeiss Elko II (aus WÜNSCH 1975).

1 Lampe, 2, 6, 8, 10, 16 Linsen, 3 Filter (661 nm), 4 halbdurchlässiger Spiegel, 5 geeichte Messblende, 7 Spiegel, 9 Probenraum, Kuvette, 11, 14 Blenden, 12, 13 Photozellen, 15 verschiebbarer Graukeil. 5 bis 12 Messstrahlengang, 13 bis 16 Kontrollstrahlengang.

Zunächst wird die Probe in den Messstrahlengang gebracht und bei geöffneter Messblende der Graukeil soweit in den Kontrollstrahlengang geschoben bis die beiden Photozellen dasselbe Signal liefern, d. h. bis die Differenz der beiden Photozellensignale null ergibt. Anschließend wird eine Pipette mit einer Vergleichslösung (Aqua Bidest.) in den Messstrahlengang gebracht und die Messblende soweit geschlossen bis wieder die Differenz der Photozellensignale null ist. An der Einstellschraube der Messblende kann nun die Durchlässigkeit bzw. die Extinktion abgelesen werden.

Zwischen zwei Messungen wird die Kuvette mit Aqua Bidest. und anschließend mit der nachfolgenden Probenlösung gespült und Flüssigkeitsreste ausgeklopft.

Die Fehler bei der Berechnung der Thoriummengen aus den Kalibriergeraden setzen sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen:

- Fehler der Extinktion
- Fehler der Steigung der Kalibriergeraden
- Fehler der Konzentration der Standardlösung
- Fehler bei der Blindwertbestimmung
- Einwaagefehler
- Fehler bei der Ausbeute der Abtrennung (Ausbeute  $98,5 \pm 1,5 \%$ )

Der Gesamtfehler wurde nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet.

### **Reproduzierbarkeit**

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden die Thorium-Gehalte des Glasstandard NBS SRM 962 und der von WERNICKE (1991) gemessenen Proben NMW-GK 1 IN und NMW-GK 1 Out bestimmt. Für den Standard NBS SRM 962 wurden  $38,3 \pm 1,0$  ppm Thorium gemessen. Zertifiziert sind  $37,79 \pm 0,08$  ppm. Die beiden Roten Glasköpfe wiesen Thorium-Gehalte von  $0,6 \pm 0,2$  bzw.  $1,0 \pm 0,1$  ppm auf. Die von WERNICKE (1991) gemessenen Werte lagen bei  $2,0 \pm 1,4$  bzw.  $2,0 \pm 0,2$  ppm. Die Übereinstimmung bei großen Konzentrationen ist sehr gut, bei kleinen Konzentrationen kann es zu Abweichungen gegenüber anderen Messungen kommen. Diese Abweichungen spielen in der Regel keine Rolle, da die Thorium-Gehalte in diesem Bereich ohnehin meist vernachlässigbar sind.

### **2.3.3.4 Ergänzende Messungen**

#### **Kaliumanalysen**

Die Kaliumanalysen wurden mit einem Flammenphotometer der Firma Zeiss (M4 Q III) durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet sich z. B. in HERRMANN & ALKEMENDE (1960), TOLLERT (1962) und SKOOG & LEARY (1996) etc.

Zur Messung wurden etwa 50 - 100 mg einer Probe in Lösung gebracht und störende Elemente wie Eisen und Aluminium ausgefällt. Die Lösung wurde mit Na und Ca gesättigt und anschließend der Niederschlag abdekantiert.

Mit der Vergleichslösung, einer Lösung mit bekanntem K-Gehalt, wurde genauso verfahren. Die Genauigkeit der Methode liegt bei etwa 1 %. Die Reproduzierbarkeit wurde durch regelmäßiges Messen von laborinternen Standards gewährleistet.

## **Argonanalysen**

Die Argonkonzentrationen wurden wie die Heliumkonzentrationen massenspektrometrisch bestimmt. Als Schmelzofen diente ein durch eine Induktionsspule geheizter Molybdän-Tiegel. Die Induktionsspule wurde von einem Hochfrequenzsender gespeist.

Nach der Gasreinigung wurde das Gas ins eigentliche Massenspektrometer eingelassen.

Beim Massenspektrometer handelt es sich um ein 180 E-Sektorfeldmassenspektrometer vom Typ GD 150 der Firma VARIAN-MAT mit einem Faraday-Becher als Ionennachweis. Die Datenaufnahme sowie die Auswertung erfolgen online mit einem Personal-Computer.

Gemessen wurde nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsmethode mit einem  $^{38}\text{Ar}$ -Spike. Die Spike-Isotopenverhältnisse sind  $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} = 3,3 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 6,76 \cdot 10^4$ . Die Messwerte sind um Argon atmosphärischer Zusammensetzung korrigiert. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurden durch regelmäßiges Messen von laborinternen und internationalen Standards gewährleistet. Eine ausführliche Beschreibung der Messapparatur und des Messablaufs findet man z. B. in FUHRMANN (1983).

### 2.3.4 Ermittlung der Helium-Indizes

Die Helium-Indizes wurden durch Iteration aus der Gleichung 1b (Abschnitt 2.1.2) gewonnen. Für das Uran-Isotopenverhältnis wurde natürliche Isotopie angenommen.

Die Isochronen-Indizes wurden mit der linearen Näherungsgleichung berechnet.

$$t = \frac{[{}^4\text{He}]}{0,1234 \cdot ([\text{U}] \% f_{\text{Th}} \cdot [\text{Th}])} \quad (23)$$

- t : Helium-Index [Ma]
- $f_{\text{Th}}$  : Altersabhängiger Thoriumfaktor (Uranäquivalent)
- $[{}^4\text{He}]$  : Heliumkonzentration [nl STP/g]
- [U] : Urankonzentration [ppm]
- [Th] : Thoriumkonzentration [ppm]

Durch Differenzieren dieser Gleichung nach den einzelnen Elementkonzentrationen wurde auch gemäß dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz der Fehler des Helium-Indizes ermittelt.

Abb. 12 zeigt den Thoriumfaktor in Abhängigkeit vom Alter. Er ändert sich in 100 Ma um weniger als 1 %.

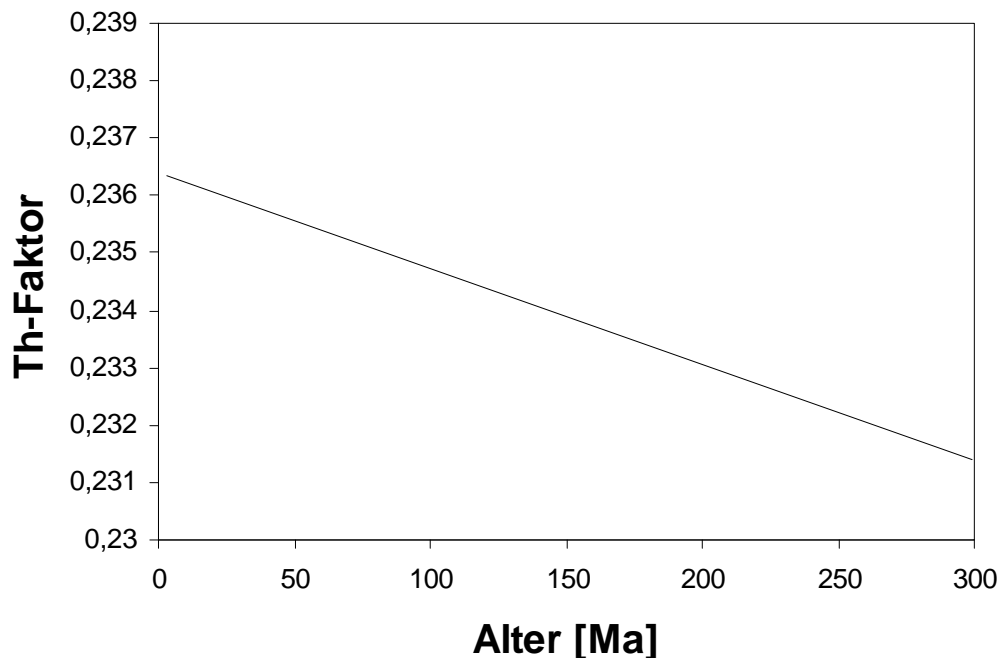


Abb. 12: Thoriumfaktor  $f_{\text{Th}}$  in Abhängigkeit vom Alter.

### **3. Die U/He-chronologischen Fallstudien**

Dieses Kapitel befasst sich mit den durchgeführten Fallstudien zur Entwicklung der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronologie. Es ist der analytische Teil der Arbeit. Neben Aussagen zu den methodischen Aspekten können bei einem Teil der untersuchten Lagerstätten auch solche hinsichtlich der Probenentstehung gemacht werden.

#### **3.1 Hämatitische Eisenerze**

In den vergangenen 20 Jahren wurde in mehreren Studien nachgewiesen, dass Hämatit in den Varietäten Spekularit und Roter Glaskopf ein für die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronometrie geeignetes Mineral ist (vgl. BOSCHMANN KÄTHLER 1986, BÄHR 1987, WERNICKE 1991, WERNICKE & LIPPOLT 1993 - 1997). <sup>4</sup>He-Diffusionsstudien von LIPPOLT et al. (1993) und BÄHR et al. (1994) wiesen sowohl für Spekularit als auch für Roten Glaskopf ausreichende <sup>4</sup>He-Retentivitäten nach. Hämatit kommt jedoch nicht nur in den beiden oben genannten Varietäten vor. Nachfolgend wird nun die weitergehende Eignung von Hämatit in seinen verschiedenen Vorkommensarten anhand der Datierung von einzelnen Vorkommen erörtert.

##### **3.1.1 Spekularit und Roter Glaskopf aus den Vogesen**

##### **(Vergleich Schwarzwald-Vogesen und Konkordanz-Prüfung von Spekularit und Rotem Glaskopf)**

Spekularit und vor allem Roter Glaskopf sind die bisher chronometrisch bestbestimmten Hämatitvarietäten. Während Roter Glaskopf jedoch in den letzten Jahren mehr und mehr zur Datierung epigenetischer Gangmineralisationen verwendet wurde, liegen von Spekularit im Verhältnis dazu nur relativ wenige Datierungen vor. An Spekularit von zwei Vorkommen in den Vogesen, soll im folgenden die gute Datierbarkeit von Eisenglanz bestätigt werden. Da im Vorkommen im Brézouard-Granit Spekularit und Roter Glaskopf zusammen vorkommen, besteht die Möglichkeit, die genetischen Zusammenhänge der beiden Hämatitvarietäten aufzuzeigen.

## A Hämatitische Mineralisation in den Vogesen

Ähnlich wie im Schwarzwald gibt es in den Vogesen eine große Anzahl von Ganglagerstätten, welche seit dem Mittelalter Ziel umfangreicher Bergbautätigkeit waren. Geographisch zeigt sich eine Häufung der Gänge im Norden (Breuschtal, Weilertal und Lebertal) und im Süden (Thurtal und Dollertal) der Vogesen, während sich dazwischen bis auf einige Erzgänge im Fechtal bei Münster eine gangfreie Zone befindet.

Größte Bekanntheit haben die silberführenden Blei- und Kupfererzgänge bei Ste. Marie aux Mines (früher Markkirch), in denen im 16. Jahrhundert gediegene Silbermassen mit einem Gewicht von bis zu 500 kg abgebaut wurden.

Verglichen mit dem Schwarzwald kommt Hämatit in den Vogesen häufiger in der Form gut ausgebildeter Spekularitkristalle vor.

Alles in allem herrschte lange Zeit die Meinung vor, die Gangmineralisationen seien entweder in einer magmatogenen Nachphase des Variscums oder im Zuge der Rheingrabentektonik entstanden. Die geographische Nähe zum Schwarzwald und die gemeinsame geologische Geschichte im Mesozoikum lassen aber heute vermuten, dass es auch in den Vogesen eine weit verbreitete mesozoische Mineralisation gegeben hat. Bisher existieren aber nur indirekte Hinweise auf eine mesozoische Mineralisation in den Vogesen.

BOSCHMANN KÄTHLER (1986) hat mit Spekularit vom Stahlberg östlich von Rimbach mit der  $(U+Th)/^4He$ -Chronometrie an Hämatit iniiert. Er ermittelte ein Alter von  $268^{+40}_{-30}$  Ma und bestätigte damit die von bereits von SCHNAEBELE (1914) vertretene Meinung einer spätvaristischen Bildung dieser Spekularitgänge.

CLAUER & TURPAULT (unpubl. ref. in CLAUER et al. 1996) bestimmten für gangfüllenden Illit vom Brézouard ein K/Ar-Alter von  $184 \pm 5$  Ma.

EDEL & LEWANDOWSKI (1993) bestimmten paläomagnetische Daten an Vulkanosedimenten und Vulkaniten von etwa hundert Lokalitäten in den Südvogesen. Träger der Magnetisierung waren Magnetit und Hämatit. Neben den erwarteten karbonischen Richtungen von Deklination und Inklination fanden sie auch jüngere paläomagnetische Richtungen. Diese wurden zunächst als tertiäre Überprägungen im Zuge der Rheingrabenbildung gedeutet. EDEL (1997) hingegen interpretierte die

Daten nach Vergleich mit einer von EDEL & SCHNEIDER (1995) und EDEL & DURINGER (1997) bestimmten apparenten Polarwanderkurve (APWP) für Europa als frühjurassisch bzw. spätjurassisch. Als Ursache für diese Alter sieht er Überprägungen im Zuge einer hydrothermalen Mineralisationstätigkeit.

Außer diesem paläomagnetischen Hinweis und einem unveröffentlichten Illitalter existieren keine Hinweise auf mesozoische Gangmineralisationen in den Vogesen.

## **B Erze im Brézouard-Granit**

Südöstlich der Stadt Ste. Marie aux Mines erhebt sich der 1228 m hohe Brézouard. Sein Massiv besteht vollständig aus dem nach ihm benannten Zweiglimmergranit. Dieser wird von Quarzgängen mit wenig Baryt und Fluorit durchzogen. Bekannt ist er wegen der in den Gängen vorkommenden Spekularit-Kristalle verschiedener Ausformung, die auch kleine Eisenrosen bilden (vgl. WITTERN & JOURÉE 1997). Hämatit kommt aber auch als Roter Glaskopf vor.

Aus vier Handstücken mit Spekularit sowie drei Handstücken mit Rotem Glaskopf wurden Präparate gewonnen, die mit der  $(U+Th)/^4He$ -Methode datiert wurden.

### **Beschreibung der Proben**

Die Proben wurden von Sammlern erworben. Eine genaue Beschreibung der Fundstellen ist somit nicht möglich. Bei den Proben mit den Bezeichnungen Brz-Hem handelt es sich um Spekularit, die Proben mit den Bezeichnungen Brz-RGk sind Rote Glasköpfe.

Probe Brz-Hem 3 ist ein etwa 3 cm großes Handstück (Abb. 13a). Über einer etwa 0,2 cm dicken Quarzschicht, die den Hämatit vom granitischen Nebengestein trennt, hat sich eine etwa 1 cm mächtige Spekularitschicht gebildet. An der Oberfläche bilden die plättchenförmigen Spekularitkristalle etwa 1 cm große würfelförmige Aggregate.

Probe Brz-Hem 4 besteht aus einer etwa 1 cm mächtigen Hämatitschicht (Abb. 13b). An der Oberfläche sitzen etwa 1 - 2 mm dicke Hämatittafeln. Der Hämatit befindet sich auf einer dünnen Quarzschicht, welche durch etwa 1 mm dicke rotbraune Gängchen vom hellen Granit getrennt ist. Bei Probe Brz-Hem 5 sitzt eine etwa 2 cm mächtige Hämatitschicht auf Quarz und Granit (Abb. 13c). Die

Oberfläche ist kugelförmig mit einem Rasen aus Spektularitblättchen.

Der Hämatit von Probe Brz-Hem 6 bildet wie bei Probe Brz-Hem 3 würfelige Kristallaggregate. Das Nebengestein besteht wie bei den anderen Proben aus Quarz und Granit.

Die Proben Brz-RGk 1 - 3 sind typische aus unterschiedlichen langen Hämatitfasern aufgebaute Rote Glasköpfe (Abb 13d). Nebengestein war bei den Handstücken keines mehr vorhanden. Probe Brz-RGk besteht aus zwei Schalen, welche getrennt voneinander aufbereitet wurden. Auch von Probe Brz-RGk 2 wurden zwei Präparate gewonnen. Das Handstück wurde zwischen zwei Glaskopf-Kugeln getrennt.

Die Präparate wurden alle nach dem selben Verfahren hergestellt: Abschlagen der Hämatitpartien vom Handstück, Zerkleinern, Sieben, Schlämmen im Ultraschallbad, magnetisches Anreichern und schließlich Handauslesen. Bei den Präparaten Brz-RGk 1 Innen und Außen sowie Brz-RGk 3 konnte auf eine magnetische Voranreicherung verzichtet werden.

Die Spektularit-Präparate bestehen aus etwa 100 µm dicken schwarzglänzenden Kristallplättchen. Die Körner der Glaskopfpräparate sind bis zu 2 mm lange nadelförmige rot- bis grauscheinende Hämatitaggregate.

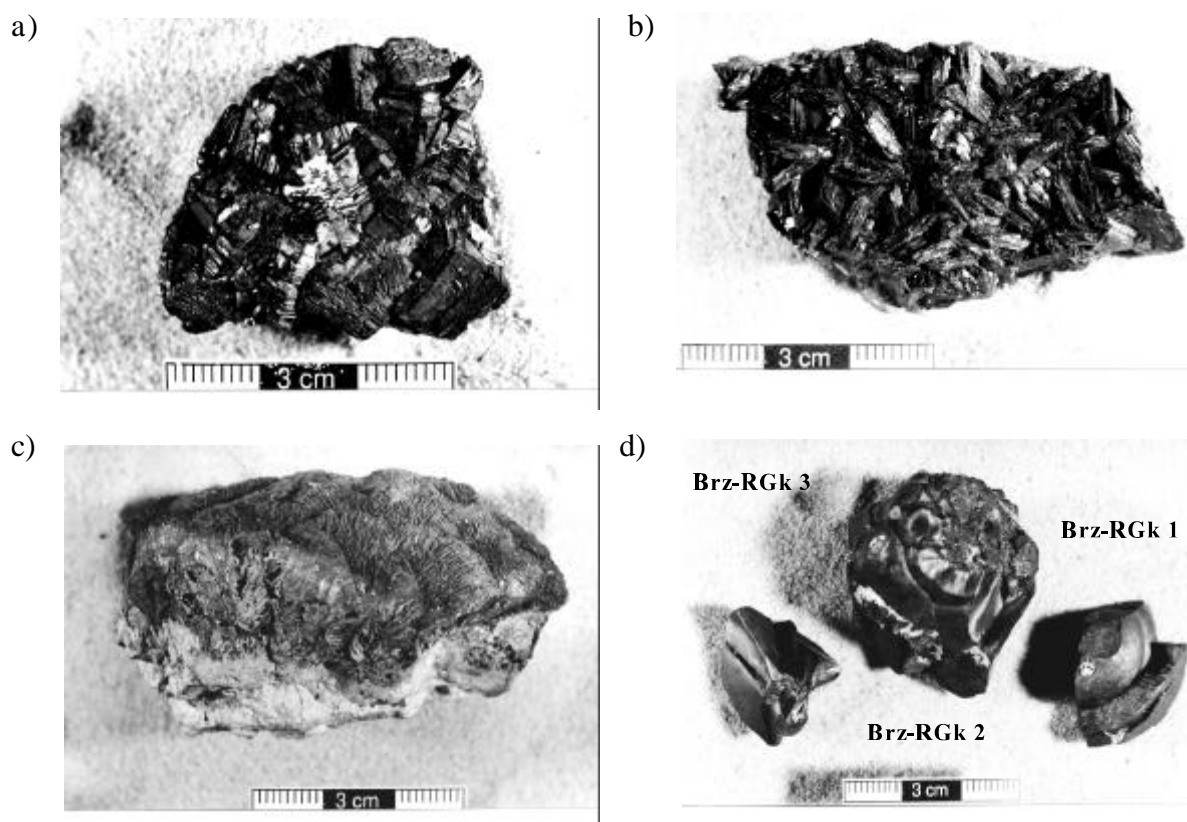


Abb. 13: Fotos der Proben a) Brz-Hem 3, b) Brz-Hem 4, c) Brz-Hem 5, d) Brz-RGk 1 - 3.



## Messergebnisse

Die Ergebnisse der  $^4\text{He}$ -, U- und Th-Konzentrationsbestimmungen an den Präparaten sowie die daraus berechneten Helium-Indizes sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Messergebnisse der Hämatit-Proben vom Brézouard-Massiv

Probe	Helium- konzentration [nl/g]	Uran- konzentration [ppm]	Thorium- konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Gewichtetes Mittel [Ma]
Roter Glaskopf					
BrzRGk 1 Innen	536 ± 16	26,2 ± 0,6	2,2 ± 0,2	164 ± 7	166 ± 6
BrzRGk 1 Außen	462 ± 15	22,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	165 ± 6	
BrzRGk 2A	546 ± 16	26,8 ± 0,3	1,7 ± 0,2	164 ± 6	
BrzRGk 2B	583 ± 17	28,0 ± 0,3	0,1 ± 0,05	170 ± 5	
BrzRGk 3	584 ± 17	28,6 ± 0,3	1,9 ± 0,2	164 ± 5	
Spekularit					
BrzHem 3	189 ± 10	8,7 ± 0,1	< 0,1	176 ± 11	171 ± 7
BrzHem 4	249 ± 8	12 ± 0,1	0,1 ± 0,05	169 ± 6	
BrzHem 5	61,9 ± 1,9	3,0 ± 0,1	< 0,1	166 ± 5	
BrzHem 6	200 ± 6	9,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	176 ± 6	

Die Roten Glasköpfe sind gegenüber den Spekularit-Proben relativ reich an Uran. Ihre U-Konzentrationen reichen von 22 bis 29 ppm gegenüber 3 bis 12 ppm bei den Spekularitproben. Auch die Thoriumgehalte sind im allgemeinen höher als die der Spekularite. Sie liegen bei den Roten Glasköpfen in der Größenordnung von 2 ppm. Lediglich Präparat Brz-RGk 2B, scheint einen geringeren Thorium-Gehalt zu haben. Allerdings ist ein Messfehler bei der Thoriumbestimmung dieser Probe nicht unwahrscheinlich, da das Präparat Brz-RGk 2A aus demselben Handstück eine um eine Größenordnung größere Thoriumkonzentration aufweist, aber einen ähnlichen Uran-Gehalt hat. Die Thoriumkonzentrationen der Spekularit-Proben sind sehr klein. Lediglich Probe Brz-Hem 6 weist einen Thorium-Gehalt von 1,1 ppm auf, während die übrigen Präparate Thoriumkonzentrationen von 0,1 ppm und darunter haben.

Die Helium-Indizes der Roten Glasköpfe liegen mit der Ausnahme von Probe Brz-RGk 2B ( $170 \pm 5$  Ma) bei 164 - 165 Ma. Die Helium-Indizes der Spekularit-Proben liegen etwas höher zwischen 166 und 176 Ma. Der große Fehler bei Probe Brz-Hem 3 ist auf Inhomogenitäten der Helium-Konzentration zurückzuführen. Die gewichteten Mittel der Helium-Indizes sind für die Roten Glasköpfe bzw. Spekularite  $166 \pm 6$  bzw.  $171 \pm 7$  Ma.

Abb. 14a und 14b zeigt die He/(U+0,233 @Th)-Korrelationsdiagramme der Roten Glasköpfe und der Spekularite. Die Punkte der Roten Glaskopf-Proben liegen auf einer gut definierten Geraden. Lediglich der Punkt von Präparat Brz-RGk 2B liegt über der Geraden. Dies liegt wahrscheinlich am falschen Thorium-Gehalt. Bestimmt man aus der Isochrone den Helium-Index, so erhält man  $167 \pm 28$  Ma. Der große Fehler kommt unter anderem dadurch zustande, dass die Punkte sehr nahe beieinanderliegen. Der y-Achsenabschnitt zeigt mit  $-9 \pm 26$  nl STP/g kein Anzeichen für gewöhnliches Helium.

Die Punkte der Spekularit-Proben liegen ebenfalls auf einer Isochrone. Man bestimmt einen Helium-Isochronen-Index von  $174 \pm 6$  Ma. Da die Punkte weiter auseinander liegen (die Urankonzentration von Probe Brz-Hem 4 ist dreimal so groß wie bei Probe Brz-Hem 5), ist der Fehler wesentlich kleiner als bei den Glaskopf-Proben. Mit  $-2 \pm 6$  nl STP/g zeigt der y-Achsenabschnitt ebenfalls kein Anzeichen von gewöhnlichem Helium.

Legt man alle Punkte in ein Diagramm, so erhält man eine Isochrone mit dem Isochronen-Index  $165 \pm 3$  Ma und einem y-Achsenabschnitt von  $2 \pm 10$  nl STP/g.

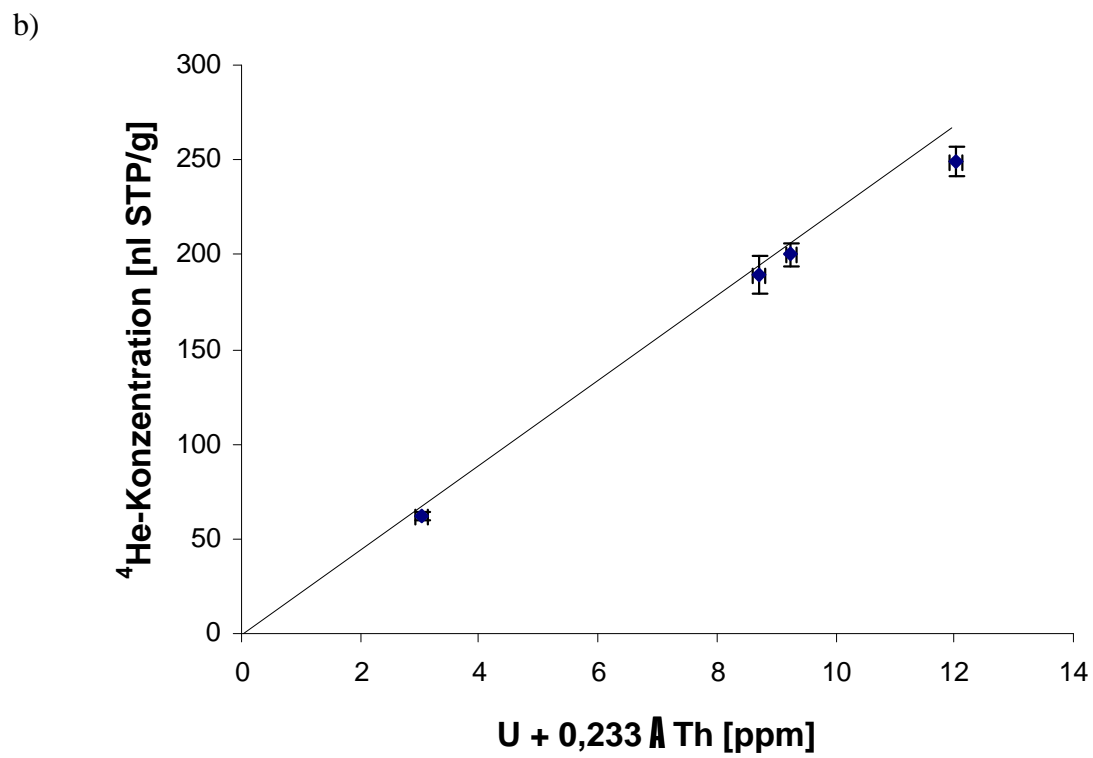
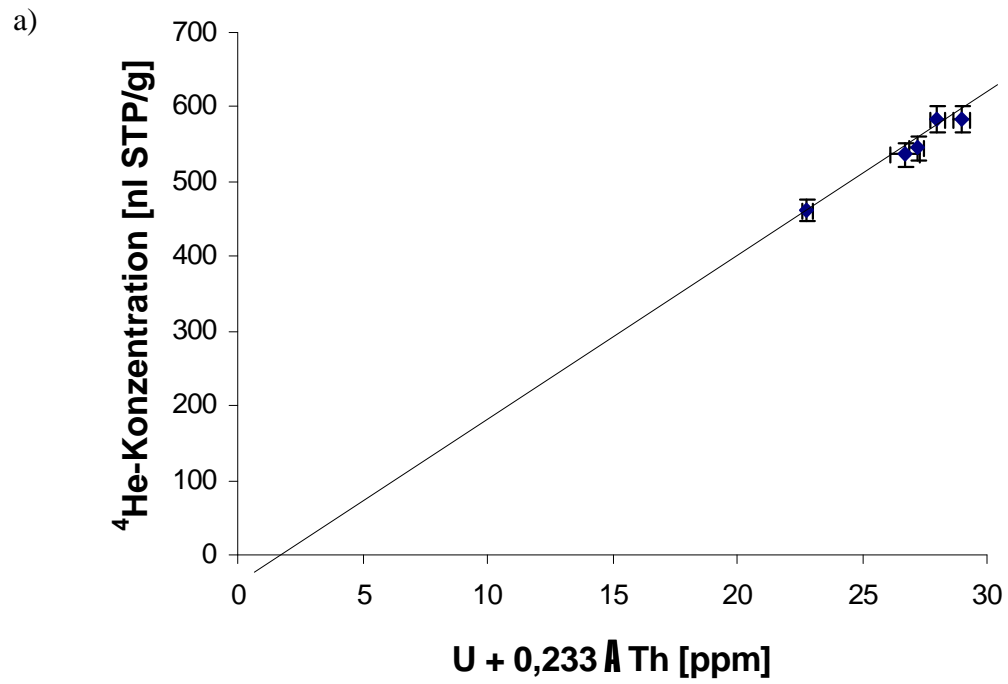


Abb. 14: Isochronen-Diagramme der Roten Glasköpfe (a) und der Spekularitproben (b) vom Brézouard-Massiv.

## Diskussion

Die Helium-Indizes der Brézouard-Proben sind untereinander konkordant. Die Isochronen-Diagramme zeigen ebenfalls keine Anzeichen, dass die U/He-Systeme gestört sind. Das ist jedoch kein Beweis, dass sie tatsächlich die gesamte Zeit über ungestört waren. Im folgenden werden einige Störfaktoren, welche häufig Ursache für falsche Helium-Alter sind diskutiert.

Gewöhnliches Helium dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dafür gibt es mehrere Anzeichen. Zum einen sind die Urankonzentrationen, insbesondere der Glaskopfproben, relativ hoch. Ein kleiner Anteil an Helium, welches bei der Bildung eingebaut wurde, dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Außerdem wurde in Hämatit bis auf eine Ausnahme bisher kein gewöhnliches Helium nachgewiesen. Junger Spekularit von der Insel Elba weist einen niedrigen Helium-Index auf, welcher konkordant mit K/Ar-Altern von paragenetischem Adular ist (LIPPOLT et al. 1995). Lediglich Probe Ram-Hem 1 (vgl. 3.4) aus der Ramsau zeigt einen erhöhten Helium-Index. Die Helium-Konzentration in dieser Probe ist aber so gering, dass sie selbst in Probe Brz-Hem 5 nur 4 % des gemessenen Heliums darstellen würde, also nur einen geringen Einfluss auf das Alter hätte. Weitere Anzeichen dafür, dass gewöhnliches Helium keine Rolle spielt, sind die nur insignifikant von null verschiedenen y-Achsenabschnitte in den Isochronen-Diagrammen.

Heliumverluste durch  $\alpha$ -Strahlung sind ebenfalls zu vernachlässigen. Die Proben bestehen aus großen, zusammenhängenden und kompakten Hämatitaggregaten, die wesentliche  $\alpha$ -Strahlenverluste unwahrscheinlich machen.

Die häufigste Ursache für verjüngte Helium-Indizes sind  $^4\text{He}$ -Verluste durch Diffusion (z. B. HURLEY 1954). Die beiden Hämatitvarietäten haben sich als  $^4\text{He}$ -retentiv herausgestellt, wenn die Temperaturen, denen die Proben während ihrer geologischen Geschichte ausgesetzt waren, 200EC (Spekularit) bzw. 90E/160EC (Roter Glaskopf) nicht überschritten haben (LIPPOLT et al. 1993, BÄHR et al. 1994). Für den Schwarzwald konnte nachgewiesen werden, dass Hämatit allenfalls geringe Verluste an Helium aufweist. Z. B. wurden an einer Roter-Glaskopf-Probe vom Schrotloch, Nordschwarzwald, Helium-Indizes von 204 bzw. 222 Ma gemessen (WERNICKE & LIPPOLT 1995). Da der Erzgang, aus der die Probe stammt, den Unteren Buntsandstein durchschlägt, muss sie jünger als 235 Ma sein. Sie hat also Helium höchstens in der Größenordnung von 10 % verloren. Nach Apatit-Spaltspuren-Messungen haben die Vogesen in der jüngeren Geschichte eine ähnliche

Temperaturgeschichte erlebt, wie der Schwarzwald (MICHALSKI 1987 WAGNER et al. 1989, WAGNER 1990). Es ist daher wahrscheinlich, dass Diffusionsverluste der Proben vom Brézouard wie bei den Schwarzwaldproben gering sind.

Die vorangehende Diskussion hat gezeigt, dass eine Störung des (U+Th)/<sup>4</sup>He-System der Proben durch die am häufigsten auftretenden Ursachen unwahrscheinlich ist. Die Helium-Indizes sind somit als Bildungsalter annehmbar.

Die Alter zeigen die Tendenz, dass die Spekularit-Proben geringfügig älter sind als die Glasköpfe. Dies würde auch der weitverbreiteten Meinung entsprechen, dass Spekularit bei höheren Temperaturen gebildet wird als Roter Glaskopf. Die gewichteten Mittelwerte der Einzelindizes weisen einen kleinen Unterschied innerhalb auf. Allerdings ist der Altersunterschied so gering, dass die Helium-Indizes innerhalb der 1 $\sigma$ -Fehler gleich sind. Man kann den Altersunterschied also nicht auflösen. Durch Glaskopf-Proben mit einem anderen Uran-Gehalt als den bei diesen Proben gemessenen 22 - 28 ppm könnte die Isochrone präzisiert und damit der Altersunterschied eventuell aufgelöst werden. Bis dahin kann man davon ausgehen, dass die Hämatitbildung am Brézouard vor etwa  $168 \pm 6$  Ma stattfand. Dies ist etwas jünger als das von CLAUER & TURPAULT (unpl., ref. in CLAUER et al. 1996) bestimmte K/Ar-Alter eines gangfüllenden Illits. Es liegt zwischen den von EDEL (1997) aufgrund paläomagnetischer Messungen an Vulkanosedimenten der Südvogesen angenommenen Hydrothermalphasen im Frühen Jura und Späten Jura. Allerdings ist die apparente Polarwanderkurve für Europa nicht sehr genau bestimmt, so dass die Zeitspanne, die EDEL für frühen Jura mit 205 - 180 Ma angegeben wird, durchaus weiter gefasst werden kann.

Analog zu diesen Daten wurden auch im Schwarzwald Hämatitalter von etwa 170 Ma gefunden. Beispiele dafür sind die Spekularit von der Sirnitz (diese Arbeit, Abschnitt. 3.1.2), vom Rappenloch (BÄHR 1987) und vom Stoßfelsen (BÄHR 1987). Roter Glaskopf von Hohberg wurde im gesamten Zeitraum zwischen 180 und 120 Ma gebildet (WERNICKE & LIPPOLT 1997a).

## **C     Spekularit von Ranspach, Südvogesen**

Im Tal der Thur in der Region Tann, ca. 40 km südlich des Brézouards findet man zahlreiche Gänge mit Eisenerz, Quarz, Baryt und Fluorit (FLUCK et al. 1975). Die Gänge durchsetzen vulkanisch-sedimentäre Gesteine der Serie von Tann. Etwa 15 km nordöstlich von Tann liegt der Ort Ranspach. Nördlich davon, im Tal Farcelrunz findet man in einem Gang ähnlich schöne Spekularitkristalle wie am Brézouard (WITTERN & JOURNÉE 1997). Präparate aus vier Handstücken mit Spekularit aus diesem Gebiet wurden mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode datiert.

### **Beschreibung der Proben**

Die Proben wurden von Sammlern erhalten, so dass eine genaue Beschreibung des Fundortes nicht möglich ist. Es handelt sich ausschließlich um Spekularitproben.

Probe Ran-Hem 2 besteht aus einem Rasen feinblättrigen Spekularits auf einem hellen sehr feinkörnigen Gestein, welches von Roteisenerzadern durchzogen wird (Abb. 15a). Zwischen den millimeter großen kommen auch größere Spekularitplättchen sowie kleine Quarzkristalle vor. Bei Probe Ran-Hem 3 haben sich etwa 5 mm große Hämatitplättchen zu etwa 1,5 mm dicken Spekularitplättchen verbunden (Abb. 15b). Die Ausbildung der Kristalle ähnelt dem der Probe Brz-Hem 4. Die Spekularitkristalle sitzen auf einer dünnen (< 1mm) Quarzschicht und auf dem Nebengestein. Das Nebengestein ist auf Klüften rot gefärbt.

Probe Ran-Hem 6 besteht aus zwei etwa 5 mm dicken Schichten aus Spekularitkristallen, die ähnlich ausgebildet sind wie die von Probe Ran-Hem 2 (Abb. 15c). Dazwischen befindet sich eine etwa 1 mm dicke Schicht eines sehr feinkörnigen Gesteins.

Die Hämatitkristalle von Probe Ran-Hem 7 bilden etwa 5 mm große Würfel (Abb. 15d). Sie sitzen auf einem feinkörnigen rotgefärbten Gestein.

Zur Aufbereitung der Präparate wurden die üblichen Verfahren angewendet: Abschlagen der Hämatitkristalle, Zerkleinern, Sieben, Reinigen im Ultraschallbad, magnetisches Anreichern und abschließend Handauslesen. Die Körner zeigen das für Spekularit typische Aussehen schwarzglänzender Plättchen, wobei die Körner von Probe Ran-Hem 2 beim weiteren Bearbeiten zum Teil in kleinere eisenglimmerartige Plättchen zerfallen.

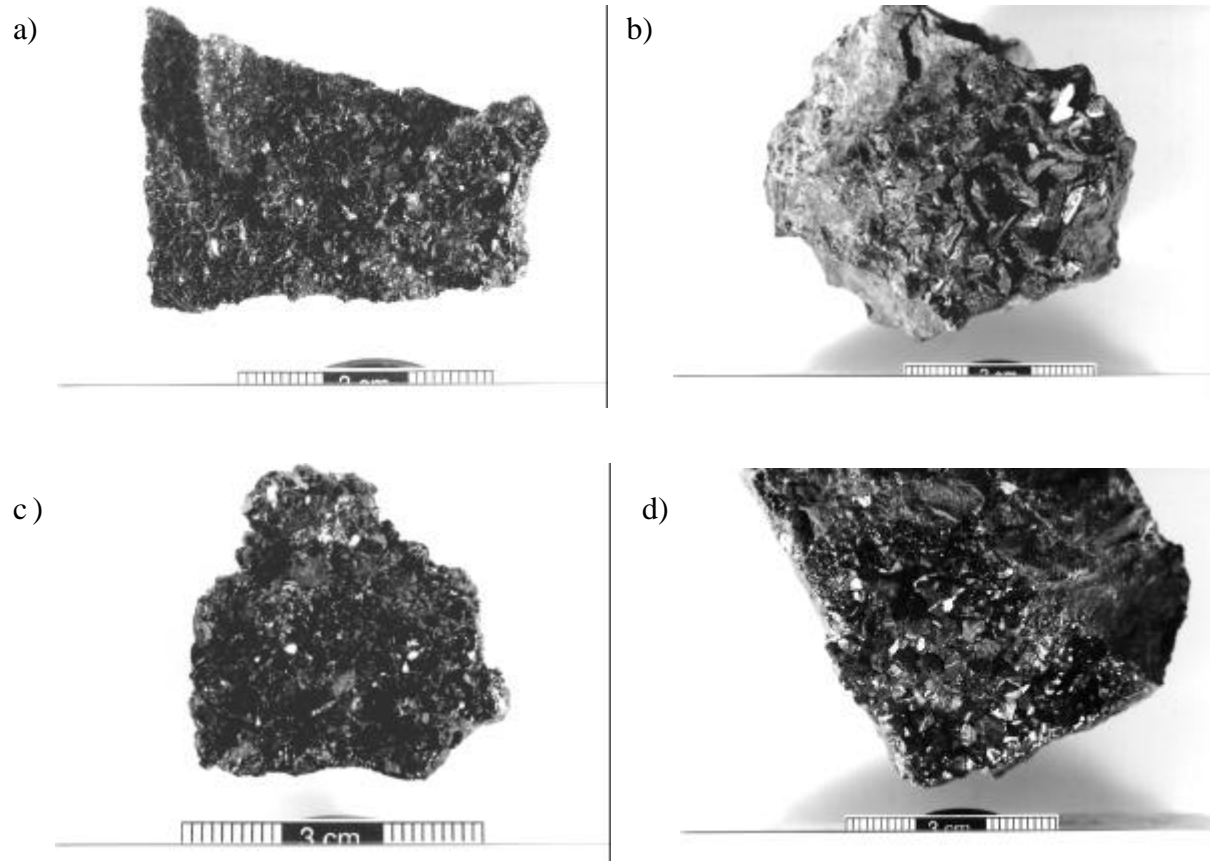


Abb. 15: Fotos der Ranspach-Proben a) Ran-Hem 2, b) Ran-Hem 3, c) Ran-Hem 6 und d) Ran-Hem 7

## Messergebnisse

Die Messungen der  $^4\text{He}$ -, U- und Th-Konzentrationen in den Proben von Ranspach ergaben die in Tab. 7 zusammengefassten Ergebnisse.

Tab. 7: Messergebnisse der Hämatit-Proben von Ranspach

Probe	Helium- konzentration [nl/g]	Uran- konzentration [ppm]	Thorium- konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Gewichtetes Mittel <sup>1</sup>
Ran-Hem 2	$93 \pm 3$	$4,0 \pm 0,1$	$< 0,1$	$187 \pm 6$	$181 \pm 5$
Ran-Hem 3	$396 \pm 12$	$18,1 \pm 0,1$	$< 0,09$	$178 \pm 5$	
Ran-Hem 6	$70,0 \pm 2,1$	$4,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,05$	$137 \pm 4$	
Ran-Hem 7	$133 \pm 4$	$6,0 \pm 0,1$	$< 0,08$	$181 \pm 6$	

Die Urankonzentrationen der Präparate von Ranspach liegen mit der Ausnahme von Probe Ran-Hem 3 zwischen 4 und 6 ppm. Probe Ran-Hem 3 hat einen höheren Uran-Gehalt von 18 ppm. Die Thoriumkonzentrationen sind 0,1 ppm und kleiner. Mit den jeweiligen Heliumkonzentrationen ergeben sich für die vier Proben Helium-Indizes von  $187 \pm 6$ ,  $178 \pm 5$ ,  $137 \pm 4$  bzw.  $181 \pm 6$  Ma. Das gewichtete Mittel der drei Helium-Indizes, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, liegt bei  $181 \pm 5$  Ma.

Im Isochronendiagramm (Abb. 15) erkennt man, dass die Proben Ran-Hem 2, Ran-Hem 3 und Ran-Hem 7 eine Isochrone bilden. Der aus der Steigung berechnete Isochronen-Index ist  $175 \pm 7$  Ma. Der y-Achsenabschnitt ist  $4 \pm 6$  nl STP/g und zeigt somit kein gewöhnliches Helium an. Der Punkt von Probe Ran-Hem 6 liegt erwartungsgemäß unterhalb der Isochrone.

---

<sup>1</sup>Ohne Probe Ran-Hem 6



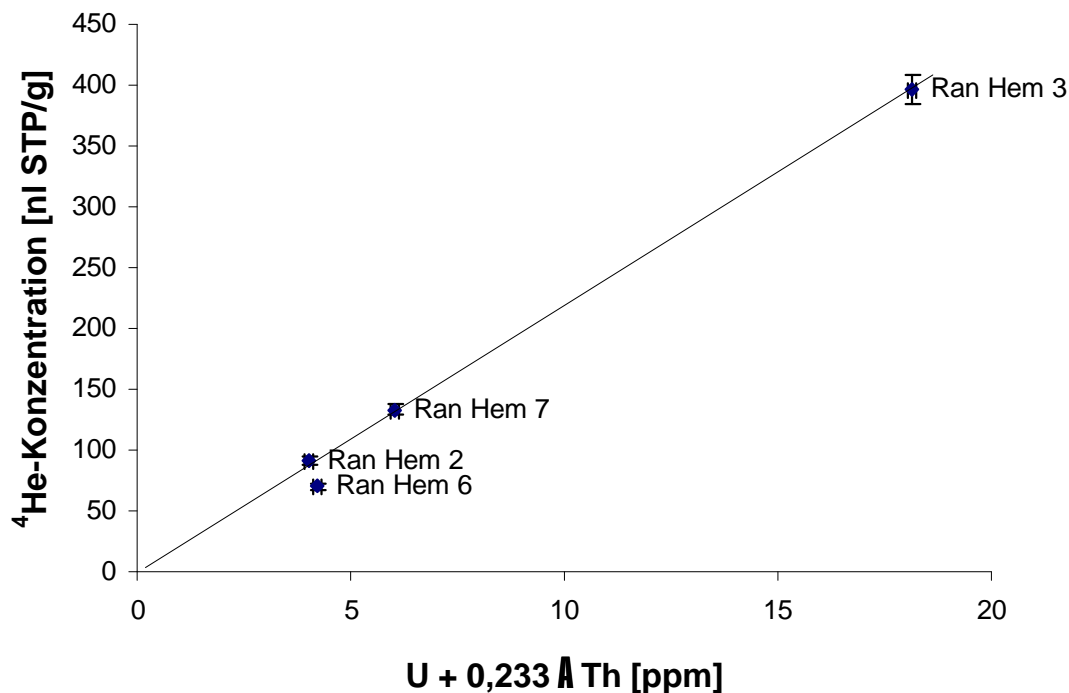


Abb. 16: Isochronen-Diagramm der Proben von Ranspach. Die Proben Ran-Hem 2, Ran-Hem 3 und Ran-Hem 7 liegen auf einer Geraden. Probe Ran-Hem 6 liegt darunter.

## Diskussion

Durch die Helium-Indizes der Proben von Ranspach werden zwei unterschiedliche Modellalter angezeigt. Störungen des Systems durch die üblichen Störprozesse können aus denselben Gründen wie bei den Proben vom Brézouard ausgeschlossen bzw. vernachlässigt werden. Insbesondere kann dadurch der Unterschied zwischen den Alterswerten nicht erklärt werden.

Für diesen Altersunterschied gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen ist es möglich, dass Probe Ran-Hem 6 nicht tatsächlich von Ranspach stammt, da die Probe nicht selbst gesammelt wurde. Es könnte sich aber auch um einen tatsächlichen Altersunterschied handeln. Im Untersuchungsgebiet hätte es demnach mindestens zwei Phasen der Hämatitbildung gegeben. Mehrere Hämatitisierungsphasen wurden im Schwarzwald schon am Hohberg und am Nonnenmattweiher nachgewiesen (WERNICKE & LIPPOLT 1997a, 1997b).

Die Bildungsalter der beiden Phasen stimmen mit den von EDEL (1997) beschriebenen Zeiträumen, in denen die Magnetisierung von Vulkanosedimenten überprägt wurden, überein. Edel folgerte aus

den paläomagnetischen Daten, dass im frühen Jura (205 - 180 Ma) und an der Wende Jura - Kreide (140 - 120 Ma) zahlreiche hydrothermale Gangvererzungen in den Südvogesen stattfanden. Für den Hämatitgang von Ranspach wäre dies durch diese Messungen nun bestätigt.

Um sicher zu gehen, dass der gemessene Altersunterschied der Ranspach-Proben tatsächlich das Vorhandensein zweier Hämatitbildungsphasen bei Ranspach nachweist und nicht durch Probenverwechslungen bzw. Verwechslungen des Herkunftsorts bedingt ist, sollte der jüngere Alterswert von  $137 \pm 4$  Ma durch weitere Messungen bestätigt werden.

## **D Fazit**

Die Messungen haben die früheren Erfahrungen, dass sich sowohl Spekularit als auch Roter Glaskopf für (U+Th)/<sup>4</sup>He-Messungen eignen, bestätigt.

Für die Hämatitproben vom Brézouard wurde ein Alter von etwa 170 Ma bestimmt. Die Helium-Indizes der Spekularit-Proben scheinen geringfügig höher zu sein als die der Glaskopf-Proben. Ob dieser Altersunterschied signifikant ist, konnte wegen der ungenügenden Präzision nicht nachgewiesen werden. Glaskopf-Proben vom Brézouard mit deutlich anderen Urankonzentrationen als die der gemessenen Proben würden die Präzision der Isochrone erhöhen und eventuell den Altersunterschied auflösen.

Die an den Ranspach-Proben erzielten Ergebnisse machen zwei Hämatitbildungsphasen in diesem Gebiet wahrscheinlich. Die Alter liegen bei 180 und 137 Ma. Der jüngere Wert sollte durch weitere Messungen noch überprüft werden.

Mit diesen Messungen sind nun auch für die Vogesen hydrothermale Mineralbildungen im Mesozoikum durch direkte Messungen belegt. Bisher gab es dafür nur indirekte Hinweise.

### **3.1.2 Spekularit, Roter Glaskopf und Roteisenerze des Münstertal/Belchen-Gebiets/Südschwarzwald**

#### **( $\alpha$ -Strahlen-Bilanz in Roteisenerz und regionale Konkordanz der Hämatit-Bildung)**

Hydrothermal gebildeter Hämatit kommt im Münstertal/Belchen-Gebiet vor allem in den Varietäten Spekularit, Roter Glaskopf und Roteisenerz vor. Während sich Spekularit und Roter Glaskopf in zahlreichen Studien als geeignete Chronometermaterialien herausgestellt haben (z. B. BÄHR 1987, WERNICKE & LIPPOLT 1997a, 1997b, etc.), befasste sich bisher nur eine einzige Arbeit mit der Datierbarkeit von Roteisenerzen (MANKOPF & LIPPOLT 1997). Roteisenerz besteht aus feinkörnigem Hämatit, der mit Quarz fein verwachsen ist. Die Feinkörnigkeit dieses Hämatits lässt befürchten, dass große  $^4\text{He}$ -Verluste aus  $\alpha$ -Bilanzgründen aufgetreten sein könnten. Hauptziel war zunächst die Überprüfung der Frage, ob alle Arten von Hämatit aus diesem Gebiet dasselbe Alter haben. Da evident war, dass zur Beantwortung dieser Frage das Alter der Roteisenerze bestimmt werden müsste, schien eine systematische Untersuchung an einer Serie von Roteisenerzproben als Teil der Untermünstertal/Belchen-Studie angeraten. Im Folgenden geht es also um die Altersrelationen der wichtigsten Hämatitvorkommen dieses Gebiets unter Einbeziehung der Roteisenerze.

#### **3.1.2.1.Vorkommen von Hämatit im Münstertalgebiet**

Hämatit kommt im Münstertal/Belchen-Gebiet (Abb. 17) verbreitet als Roteisenerz in den Verkieselungszonen vor (z. B. FAISI & v. GEHLEN 1957). In der südlich daran anschließenden Badenweiler-Lenzkirch-Zone tritt Hämatit in einem Quarz-Hämatitgang an der Sirmitz als bis zu 1 cm große Kristalle bildender Spekularit auf (GLAS & SCHMELTZER 1976). Südwestlich des Nonnenmattweiher, ebenfalls in der Badenweiler-Lenzkirch-Zone kann man nach GLAS & SCHMELTZER in einem Quarz-Fluorit-Hämatitgang roten Glaskopf finden.

HENGLEIN (1924) beobachtete auf Halden am Nordhang des Belchen südöstlich von Mulden "Quarzit mit kristallisiertem Eisenglanz, nebst Roteisen und Brauneisen" neben Flussspat, Schwerspat und Quarz mit Blende und Bleiglanz. Er vermutete, dass sie einer Fortsetzung des Schindlerganges im Kaltwassergrund entstammen. KAUTZSCH (1936) berichtet von der Vergesellschaftung von Quarz

und Hämatit in den Verkieselungszonen, wobei feinschuppige Ausbildungen von Eisenglanz den Quarz durchstäuben. Außerdem bilde Eisenglanz auch kleine Gängchen und trete als Überzüge auf Klüftwänden auf. Vorherrschend seien dabei tafelig ausgebildete Spekularitkriställchen. Seltener trete Roter Glaskopf (< 1 mm) auf. v. GEHLEN (1955) und FAISI & v. GEHLEN (1957) erwähnen in ihrem Paragenese-Schema für die Verkieselungszonen zwei Generationen von Eisenglanz, wobei Eisenglanz II nur untergeordnet vorkommt. Eine ähnliche Paragenese mit zwei Eisenglanzgenerationen gibt SCHÜRENBERG (1957) für seine Ganggruppe H an, wobei er Übergänge dieser Ganggruppe zur Ganggruppe F, zu Quarz-Eisenglanz-Mineralisationen im Malsburgpluton und zu reinen Verkieselungszonen beobachtete. ZIMMERMANN & GOLDENBERG (1991) berichten von steinzeitlichem Roteisenerzabbau nordwestlich von Bad Sulzburg und am Schlossberg von Münsterhalden-Rammelsbach. MAUS (1993) beschreibt das Vorkommen von Hämatit in fünf von zweiundzwanzig Gangvorkommen auf der Gemarkung Sulzburg: Dottinger Halde bei Bad Sulzburg (Hornstein, Quarz etwas Hämatit), Grafensprung (ibid., Quarz mit feinverteiltem Hämatit), Rammelsbacher Sattel-West (Quarz z. T. mit Hämatit durchstäubt), Zimmermannsfelsen (Quarz, Kupferkies, Roter Glaskopf) sowie Schnellling (Quarzgang mit Eisenglanz und Rotem Glaskopf auf Klüften und Rissen). Letzterer grenzt an das Vorkommen, das bei GLAS & SCHMELTZER (1976) Sirnitz heißt. Da die Gänge auch ähnlich ausgebildet sind, lässt sich ein genetischer Zusammenhang vermuten. Hämatit kommt im Münstertal/Belchen-Gebiet also in mindestens drei Erscheinungsformen vor: als Roteisenerz, als Eisenglanz (Spekularit) und als Roter Glaskopf. Roteisenerz wurde vom Schlossberg bei Rammelsbach und vom Gebiet nordwestlich von Bad Sulzburg beschrieben. Weiteres Roteisenerz konnte in der Nähe vom Hexenboden, nördlich von Untermünstertal, und an der Sirnitz gefunden werden. Roter Glaskopf wurde ebenfalls im Gebiet nordwestlich von Bad Sulzburg und an der Sirnitz gefunden. Spekularit kommt an der Sirnitz, am Schlangenfelsen am Westhang des Hohen Kelch und am Hexenboden vor.

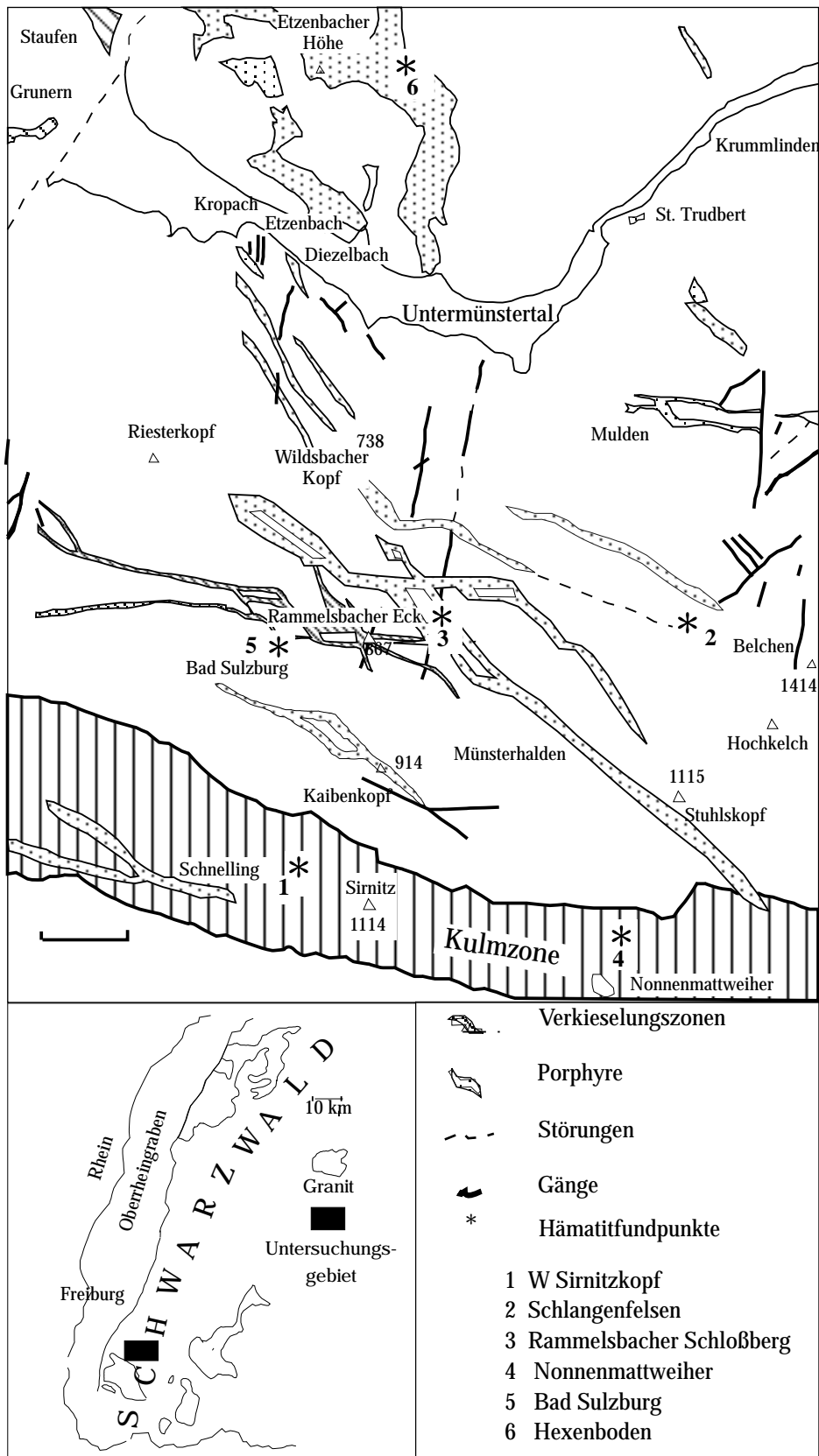


Abb. 17: Geologische Übersichtskarte des Münstertales (nach Metz & Rein 1957 und Faisi & v. Gehlen 1957) mit Angabe der Probenfundpunkte.

### 3.1.2.2 Die Verkieselungszonen des Münstertalgebiets

Die Frage, ob Roteisenerz als Datierungsmaterial geeignet ist, muss auch nach den positiven Ergebnissen von MANKOPF & LIPPOLT (1997) noch überprüft werden. Zudem müssen auch die Anforderungen an das Probenmaterial definiert werden. Zu diesem Zweck wurden an acht Roteisenerzhandstücken vom Rammelsbacher Schlossberg (U+Th)/<sup>4</sup>He-Bestimmungen durchgeführt. Zur Untermauerung der an diesem feinkörnigen Roteisenerz durchgeführten (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen wurden an weiteren Hämatiten aus dem Gebiet, die in den herausragenden Varietäten Spekularit und Roteisenerz vorkommen, Vergleichsdatierungen durchgeführt. Das Münstertal-Belchen-Gebiet, das etwa 25 km südlich von Freiburg liegt (Abb. 16), zeichnet sich durch schlierig bis gangförmig auftretende Verquarzungen, sogenannte Verkieselungszonen, sowie eine Vielzahl sulfidischer Erzgänge aus. Ein wesentliches Merkmal dieser Verkieselungen ist die Rotfärbung durch Hämatit, welcher ein potenzielles Datierungsmineral darstellen könnte. Bei diesem Hämatit handelt es sich um feinkörniges Roteisenerz, das innig mit Quarz verwachsen ist.

Im Folgenden werden die Verkieselungszonen und ihr Bezug zur geologischen Entwicklung des Untersuchungsgebiets besprochen. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der untersuchten Proben. Die Verkieselungszonen, die sowohl im Gneis als auch im südlich daran anschließenden Münsterhalden-Granit auftreten, wurden zuerst von SCHMIDT (1886, 1887, 1889) als "Quarzfelse" beschrieben. Zunächst folgt eine kurze Darstellung dessen, was SCHMIDT unter den von ihm beschriebenen Quarzfelsen versteht. Anschließend wird versucht, aufgrund der Literaturdaten die Stellung der Verkieselungszonen im Mineralisationsablauf des gesamten Gebiets zu definieren und eine Einschätzung ihres Bildungsalters zu gewinnen.

#### Beschreibung der Verkieselungszonen

SCHMIDT (1886, 1887, 1889) beschrieb im Viereck Hofgrund-Staufen-Münsterhalden-Belchen das Vorkommen "recht mannigfaltige(r) äußere(r) Erscheinungen" von Klufffüllungen mit drusigen Hohlräumen über richtungslos struierte körnige Gesteine, die ebenfalls Drusen enthalten, zu feinkörnigen, zelligen Formen, in deren Zellen kleine Quarzkristalle sitzen. In dieser Varietät treten außerdem Brauner Glaskopf und Brauneisenerz auf. Weiterhin findet man nach Schmidt

mikrokristalline, quarzige Gemenge und Hornsteine, die von roteisenerzführenden Klüften durchzogen sind. Außerdem sind diese mit Quarzdrusen besetzt, die auch kleine Eisenglanzkrällchen aufweisen. Eine weitere Varietät sieht Schmidt im Vorkommen von verquarzten und eisenerzführenden porphyrischen Brekzien in der Nähe von Porphyrstöcken.

Als Quarzfelse bezeichnete er allgemein größere und kleinere, meist nach NW bis WNW streichende gangartige, zu mehreren auftretende Schlieren in Gneisen, wobei sich der Gneis im Kontakt alteriert erweist (Muskowitbildung, Färbung durch Roteisenerz, Quarzadern).

SCHMIDT erklärte die Entstehung der Quarzfelse aufgrund von Beispielen aus dem Bereich der Kleinen und der Großen Gabel durch einen dreigeteilten Mineralisationsablauf: Nach ersten Zerklüftungen ereigneten sich Quarzabsätze. Anschließend kam es zu Eisenerzbildungen, gefolgt von weiteren Quarzabsätzen.

### **Stellung im Mineralisationsablauf**

Schon SCHMIDT versuchte zu klären, welchen Bezug die Quarzfelse zu den Gneisen, den Gangporphyren, den Deckenporphyren und den Mineralisationsgängen haben. Durch Vergleichen der Einschlussführung im Grundquarz der Verkieselungen und der Mineralisationsgänge kam er zu dem Schluss, dass die Bildung der Quarzschlieren im Gneis vor der Auffüllung der Erzgänge stattfand. Da die Erzgänge die Gangporphyre durchschlagen, müssen sie jünger sein als spätes Karbon. Man kann nach SCHMIDT aber nicht ausschließen, dass sie im Tertiär gebildet wurden. Dafür führt er zwei Begründungen an: Im Buntsandstein bei Staufen komme gangförmiger Baryt vor. Außerdem sei das Streichen der Gänge dasjenige des oberrheinischen Gebirgssystems. Die Bildung der Verquarzungen hat also nach Schmidt zwischen dem Frühperm und dem späten Tertiär stattgefunden.

KAUTZSCH (1936) hingegen sah Verkieselungen an der Ostseite des oberen Untermünstertals und nördlich des Belchens als Fortsetzung der eigentlichen Erzgangbildung. Entstanden seien sie als Folge einer tektonischen Einwirkung im Zuge einer alten variszischen Grabenbildung im Grundgebirge (Münstertalgraben). Der Verkieselungsprozess müsse über einen längeren Zeitraum angedauert haben, da die Deckenporphyre teilweise von ihm beeinflusst seien. Die Haupterzabscheidungsphase habe zwischen dem Spätkarbon und dem Spätperm stattgefunden. Hydrothermale kieselige Bildungen am Belchen und allgemein am Westrand des südlichen Schwarzwalds gegen den Oberrheingraben hielt er

für Nachphasen, die im Mesozoikum und teilweise im Tertiär abgelaufen seien.

Nach LEUTWEIN (1937) sind alle Erzgänge des Gebiets westlich des Untermünstertals bis zur Badenweiler-Lenzkirch-Zone "bis auf tertiäre Verquarzungszonen" älter als die frühpermische Bildung des Münstertalgrabens. Allerdings sei die Erzbildung mehrphasig gewesen.

HOENES (1937) unterschied schwerspatfreie Verquarzungszonen und Quarz-Schwerspat-Gänge mit lokalen Spuren von Erz. Beide seien die hydrothermale Nachphase der Porphyrint intrusionen. Die starke Brekzienbildung, die kennzeichnend für alle Verquarzungen sei, zeige, dass in diesen starke tektonische Bewegungen, unterbrochen von Kieselsäurezufuhr, stattgefunden habe. Ähnlich wie Schmidt sieht er drei Bildungsphasen: Im ersten Stadium sei ein weißer, dichter Quarz abgeschieden worden. Dieser sei tektonisch aufgearbeitet worden und anschließend durch weiteren Quarz, der durch fein verteilte Eisenglanzflitterchen tiefrot gefärbt sei, verkittet worden. Nach einer zweiten tektonischen Phase mit Brekzienbildung habe die letzte Kieselsäurezufuhr stattgefunden. Nach HOENES (1937) treten alle Quarzgenerationen auch in Einzeltrümmern auf. Starke Rutschflächen auf Klüften in der Quarzmasse bewiesen, dass auch weiterhin tektonische Bewegungen in diesen Verquarzungszonen fortwirkten. Das Bildungsalter der Verkieselungszonen sei unterrotliegend, da keine Verquarzungen in den Deckenporphyren aber Übergänge von Erzgängen in die Verquarzungszonen vorkämen. Die genetischen Beziehungen der Lattfelsen-Zone würden zeigen, dass sich die Bildungsphasen von Erzgängen und Verkieselungszonen überschneiden.

FAISI & V. GEHLEN (1957) stellten eine erweiterte Definition für die Verkieselungszonen auf. Demnach führen die Verkieselungszonen primär mehrere Generationen Quarz und als typisches Mineral Hämatit und sekundär Nadeleisenerz. Lokal könnten noch Spuren von Flussspat und Schwerspat hinzukommen. Unter Ausnutzung früherer und eigener Beobachtungen stellten sie die Paragenese "Quarz-Quarz + Hämatit-Fluorit-Baryt-Quarz" auf. Ein Teil der Paragenese sei mit der Paragenese der Erzgänge parallelisierbar. Die permische Verkieselungszonen sahen sie als Wurzelzonen der als variszisch eingestuften Gangvererzungen des Gebiets an.

Nach SCHÜRENBERG (1957) beweise das Fehlen der Mineralisationsgänge in den Porphyren, dass sie älter seien. Er beobachtete Übergänge seiner Ganggruppe "H" zu Quarz-Eisenglanzgängen und zu reinen Verquarzungszonen.

Ein paläomagnetischer Datierungsversuch von V. GEHLEN & SCHMIZ (1981) lieferte ein permisches Alter für die Träger der Magnetisierung.



Einige Autoren halten die Verquarzungszonen und Erzgänge aufgrund ihrer räumlichen Nähe zum Oberrheingraben für Tertiäre Bildungen (z. B. SCHUMACHER 1911, KLEINERT 1915, METZ 1967, ZEINO 1967). KUSCHKA (1996) hat versucht, das Parageneseschema der Erzgebirgs-Hydrothermalite auf den Schwarzwald zu übertragen. Demzufolge müssten den Verkieselungszonen mesozoische Bildungsalter zukommen. WERNER et al. (1990) sahen Quarzgänge mit Scheelit in der Badenweiler-Lenzkirch-Zone als durch spätvariszische Schertektonik entstanden an. Diese Gänge ordnen sie den Verkieselungszonen zu.

Tab. 8 fasst die Altersvorstellungen für die Verkieselungszonen zusammen.

Tab. 8: In der Literatur verbreitete Altersvorstellungen zu den Verkieselungszonen und Gängen im Münstertal-Belchen-Gebiet.

Autor	Altersreihenfolge	Altersvorstellung	Begründung
SCHMIDT (1887,88,89)	Verquarzung ∨ Vererzung	< frühes Perm - Tertiär	- Gänge durchsetzen Gangporphyre - Baryt tritt im Buntsandstein bei Staufen auf - Streichen der Gänge oberrheinisch
KAUTZSCH (1936)	Vererzung ∨ Verquarzung	Vererzung: Spätkarbon - Spätperm Verquarzung: Mesozoikum - Tertiär	- Gänge setzen nicht in Deckenporphyre durch - Deckenporphyre teilweise von VZ beeinflusst
LEUTWEIN (1937)	Vererzung ∨ Verquarzung	Vererzung: > frühes Perm Verquarzung: Tertiär	> Grabenbildung
HOENES (1937)	Vererzung, Verquarzung	Unterrotliegend	- keine Verquarzungen der Deckenporphyre
FAISI & v. GEHLEN (1957)	Verquarzung ∨ Vererzung	Perm	Parallelisierung eines Teils der Paragenesen (VZ: Q-Q+Hm- Fl - Ba - Q ± Hm Gänge: Q I - Fl I - Ba I - Q II)
v. GEHLEN & SCHMITZ (1981)	Verquarzung ∨ Vererzung	Perm	Paläomagnetischer Datierungsversuch
SCHÜRENBERG (1957, 1979)		Perm	- keine Gänge und Verquarzungen im Deckenporphyr
METZ (1967)	Vererzung ∨ Verquarzung	Vererzung: Oberkarbon Verquarzung: Tertiär	- Silbergehalt der Gänge höher als im tertiären Badenweiler Quarzriff - Streichen der Gänge
ZEINO (1967) v. GEHLEN et al. (1970)	Vererzung, Verquarzung	Tertiär	- Rheintalnähe - Rötungszonen im Deckenporphyr

### 3.1.2.3 Herkunft und Beschreibung der untersuchten Proben

#### Herkunft

Aus der vorangehenden Beschreibung geht hervor, dass Hämatit sowohl in den Verkieselungen, als auch in Quarz-Baryt-Hämatitgängen vorkommt. Beide Arten des Auftretens waren von Interesse. Methodisch interessierte besonders der Hämatit, der zusammen mit Quarz in den Verkieselungen vorkommt. Hierzu wurde Roteisenerz einer Verkieselungszone vom Schlossberg bei Rammelsbach untersucht. Es handelt sich bei der Lokation um eine der beiden Lagerstätten, auf denen steinzeitlicher Bergbau nachgewiesen wurde (ZIMMERMAN & GOLDENBERG 1991). Die Koordinaten sind R: <sup>34</sup>08 600, H: <sup>52</sup>98 800 (Blatt Staufeu, TK 25: 8112).

Aus der Umgebung der zweiten prähistorischen Bergbaustelle N Bad Sulzburg wurde Roter Glaskopf gemessen.

Eine Roteisenerzprobe sowie eine Probe aus sehr weich zusammengesetztem, feinkörnigem Spekularit stammt vom Hexenboden nördlich von Untermünstertal, östlich der Etzenbacher Höhe. Außerdem wurde noch Spekularit, Roter Glaskopf und Roteisenerz von der Sirnitz untersucht. Weiterer Spekularit stammt aus einer Kluft am Schlangenfelsen. Auch zwei Roter-Glaskopf-Proben vom Nonnenmattweiher, die bereits von WERNICKE & LIPPOLT (1997b) datiert wurden, wurden in die Studie mit einbezogen.

#### Beschreibung der Handstücke

##### a) Proben vom Schlossberg bei Münsterhalden/Rammelsbach

Wie oben bereits erwähnt wurde das Hauptaugenmerk auf die Roteisenerze der Verkieselungszonen gelegt.

Aus der Lokation am Schlossberg bei Münsterhalden/Rammelsbach wurden hierzu bei drei Exkursionen zahlreiche Proben entnommen. Die Proben sind mit den Kürzeln UM, SB und RB bezeichnet.

Die Proben vom Schlossberg lassen sich in zwei Erscheinungstypen einteilen: Zum einen kommen dichte rote bis dunkelrote, teilweise graue Roteisenstücke mit Quarzeinsprenglingen vor (Abb. 18b). Aus solchen Handstücken wurden die Proben UM 2, RB III, RB-RE 1 und RB-RE 2 aufbereitet. Andere Handstücke bestehen aus ein bis mehrere cm großen brekziierten Quarzstücken die durch

rotes, teilweise grau erscheinendes Erz verkittet sind (Abb 18c). Solche Handstücke waren Ausgangspunkt für die Proben SB I, SB III und RB V. Einige Handstücke enthielten Drusen mit idiomorph gewachsenen Quarzkristallen. Auch Überzüge von Brauneisen können bei einigen Handstücken beobachtet werden (Abb. 18a). Solche wurden nicht für die Datierungen verwendet, da die Gefahr bestand, die Präparate mit jungem Goethit zu kontaminieren. Probe UM 3 ist ein Eisenkiesel mit zwei petrographisch verschiedenen Bereichen, einer mit Fließ-/Flammenstruktur sowie einer zweiten mit homogenem Gefüge und silikatischen Mikroeinschlüssen. Im Zuge der Aufbereitung wurden diese Bereiche getrennt und als eigenständige Proben behandelt.

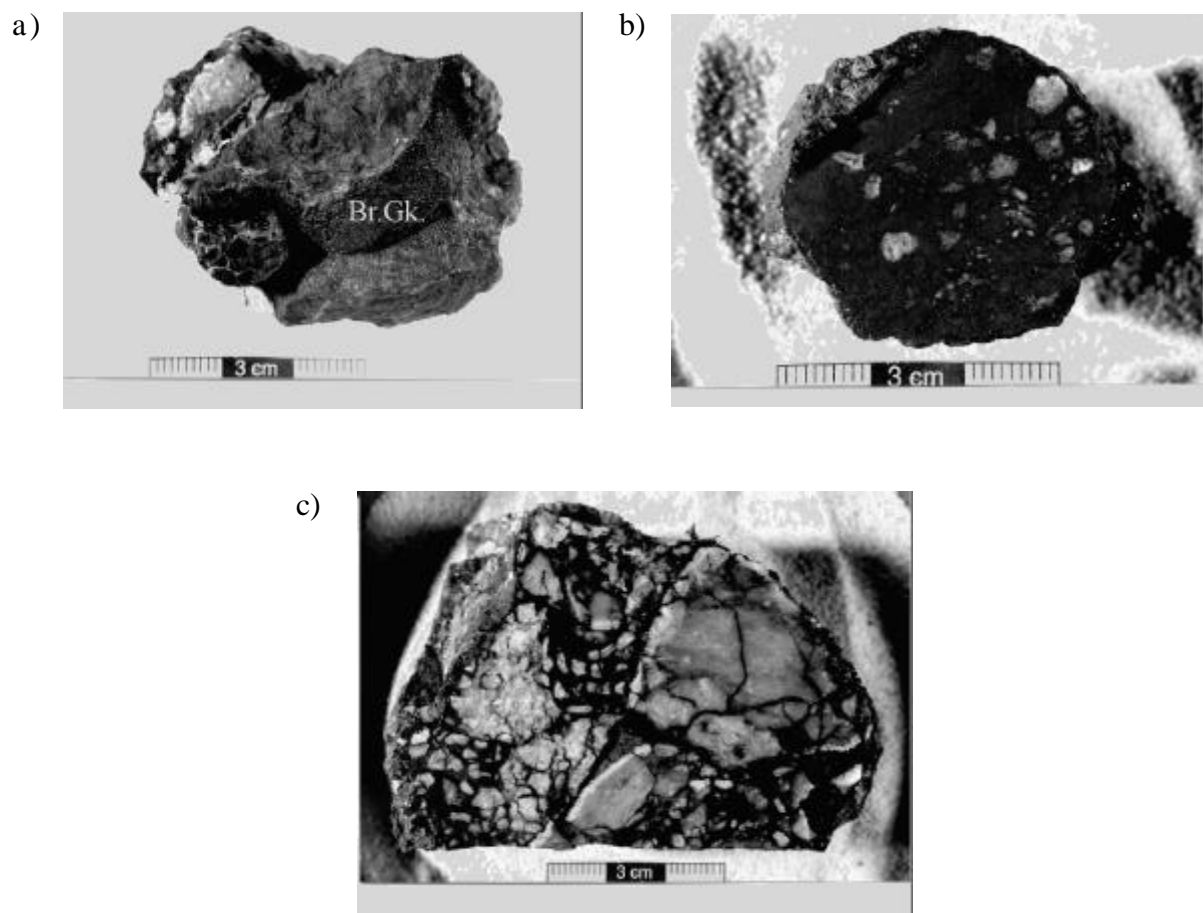


Abb. 18: Foto eines Roteisenhandstücks sowie zweier Roteisenerzanschnitte vom Rammelsbacher Schlossberg. Die hellen Bereiche sind Quarz, die dunkleren Phasen Hämatit. Bei der noch dunkleren Phase in (a) handelt es sich um einen Überzug von Braunen Glaskopf (Br.Gk.); b) Roteisenstück mit Quarzeinsprenglingen; c) brekzierter Quarz, der mit Roteisen verkittet ist.

## **b) Proben von anderen Lokalitäten**

**Bad Sulzburg:** Auf dem Bergrat oberhalb von Bad Sulzburg konnten mehrere Stücke von Rotem Glaskopf gefunden werden (Abb. 19). Der etwa 1,5 cm große Glaskopf besteht aus mehreren Schalen, wobei die innerste Schale die größte ist. Er sitzt auf dünnen Schichten von dichtem weißen Quarz und ist von kleinen Quarzkristallen (1 - 4 mm) überwachsen. Probe Bsb 1 wurde aus Splittern dieser Roten Glasköpfe hergestellt.

**Sirnitz:** An der bekannten Fundstelle an der Sirnitz findet man vor allem brekziierte, verquarzte Gesteine mit Roteisenerz. Viele davon sind von Spekularitkristallen (0,5 - 2 mm) besetzt. Diese sitzen häufig auf einem weißen, dichten Quarzgängchen (Mächtigkeit ca. 2mm), das sie von den Quarz-Roteisenerzen trennt (Abb. 20a). Bei den Proben Si-Sp 2 und Si-Sp 4 handelt es sich um solche Handstücke. Zur weiteren Bearbeitung wurden die Spekularitkristalle abgetrennt. Bei Probe Si-Sp 1 befindet sich auf dem Quarzgängchen eine Schicht dichtes Roteisenerz. Probe Si-Gk 1 ist ein Roter Glaskopf (Abb. 20b). Innerhalb von Hornsteinbrekzien tritt er in 2 bis 20 mm großen regellos orientierten Lagen auf.

**Hexenboden:** HE-RE 1 ist ein relativ dichtes Roteisenerz (Abb. 21a). In ihm findet man Drusen, Einsprenglinge von Quarz und kleine etwa 1mm mächtige Quarzgängchen, die sowohl das Roteisenerz als auch die Einsprenglinge durchschlagen. HE-RE 2 ist ein etwa 6 cm mächtiger Quarzbrocken. Er ist am Rand stark brekziiert. Stücke von ihm sind eingebettet an eine randlich anschließende Schicht von kleinen Spekularitkristallen (Abb. 21b).

**Schlangenfelsen:** Auf einer Kluft im Münsterhaldengranit sind Quarz, Adular und Hämatit abgeschieden. Von einem Handstück wurden an zwei Stellen Roteisenerz und kleine Spekularitkristalle abgeschabt.

Zum Vergleich sind im Folgenden auch die Ergebnisse von Nonnenmattweiher (WERNICKE 1991, WERNICKE & LIPPOLT 1997b) aufgeführt. Die Beschreibung der Proben befindet sich in den zitierten Arbeiten.

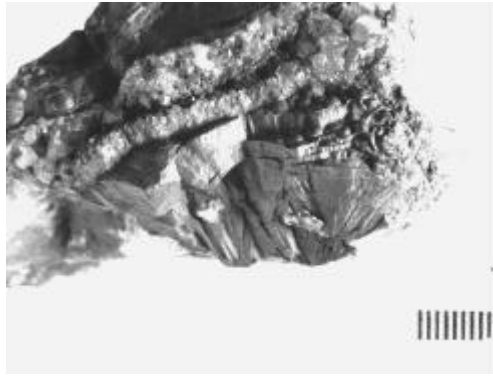


Abb. 19: Foto eines Roten Glaskopfs von Bad Sulzburg. Probe Bsb 1 wurde aus Splittern davon aufbereitet.

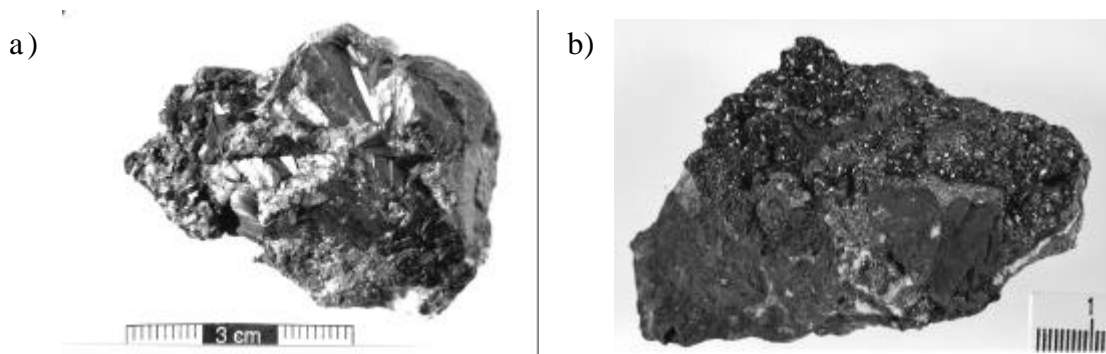


Abb. 20: a) Foto der Roter-Glaskopf-Probe Si-Gk 1; b) Foto der Spekularit-Probe Si-Sp 2.

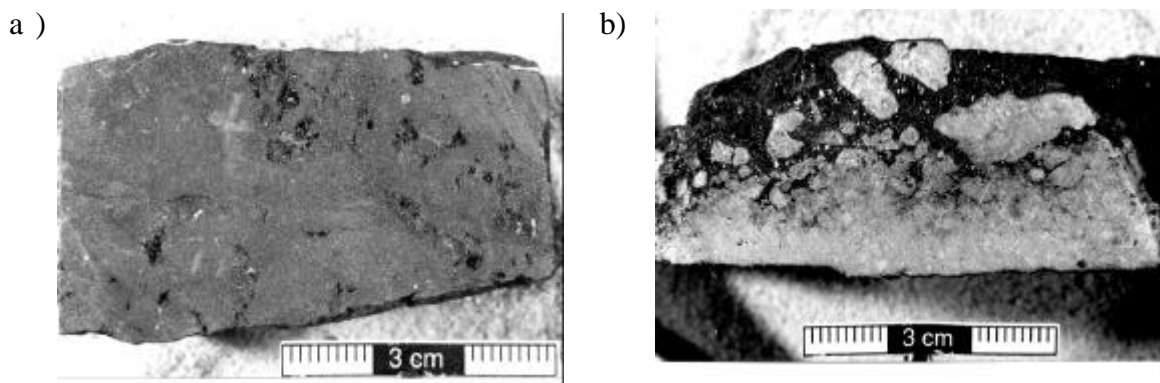


Abb. 21: Fotos der Proben a) He-Re 1 (Roteisenerz) und b) He-Re 2 (Spekularit).

## **Aufbereitung und Beschreibung der Präparate**

### **a) Aufbereitung**

In einer ersten Bearbeitung wurden die rot erscheinenden Bereiche der Proben mit dem Meisel abgeschlagen, zerkleinert, gesiebt und im Ultraschallbad geschlämmt. Zum Abschluss wurden die erzeicheren Körner im Magnetscheider der Firma Frantz magnetisch angereichert.

Nach Vorliegen erster Ergebnisse und der Erkenntnis aus der Obersexau-Studie, dass die erzeichsten Präparate die besten Ergebnisse erzielen, wurden die Proben der Serie RB, die Hexenboden-Proben sowie die Roten Glasköpfe von der Sirnitz und von Bad Sulzburg mit einem rigideren Verfahren bearbeitet: Die Körner wurden länger geschlämmt, bis die Suspension fast keine Rotfärbung mehr aufwies (aus einem Rohpräparat von ca. 6 g wurden etwa 4 l einer tomatensaftröten Suspension gewonnen) und die Körner stahlgrau erschienen. Anschließend wurden die Körner bei geringerer Magnetfeldstärke unter höherem Probenverlust magnetisch angereichert und sichtbare Verwachsungen unter dem Binokular ausgelesen.

Bei den Sirnitz-Proben wurden die schweren, erzeichen Körner vor der Magnetanscheidung noch durch eine Dichtentrennung in Methyleniodid ( $D = 3,29 \text{ g/l}$ ) angereichert.

Die Probenkörner vom Schlangenfelsen wurden keiner Magnetanreicherung unterzogen, sondern im Anschluss an die Dichtentrennung unter dem Binokular ausgelesen.

Einen Überblick, welche Aufbereitungsverfahren bei den verschiedenen Präparaten angewandt wurde findet sich im Anhang.

### **b) Beschreibung der Präparate**

Bei den Proben vom Schlossberg, vom Schlangenfels sowie bei Probe Si-Sp 1 und HE-RE 1 handelt es sich um Gemenge von Hämatit und Quarz mit unterschiedlichen Anteilen (Abb. 22). Der Hämatit selbst besteht aus Aggregaten von blättrigen Mikrokristallen. Die räumliche Verteilung des Quarzes und sein relativer Anteil sind unterschiedlich. Zum einen gibt es Körner, bei denen Quarz und Hämatit homogen verteilt sind (Abb. 22 a, b), zum anderen liegen größere Hämatitphasen vor, welche randlich mit Quarz verwachsen sind (Abb 22 c, d).

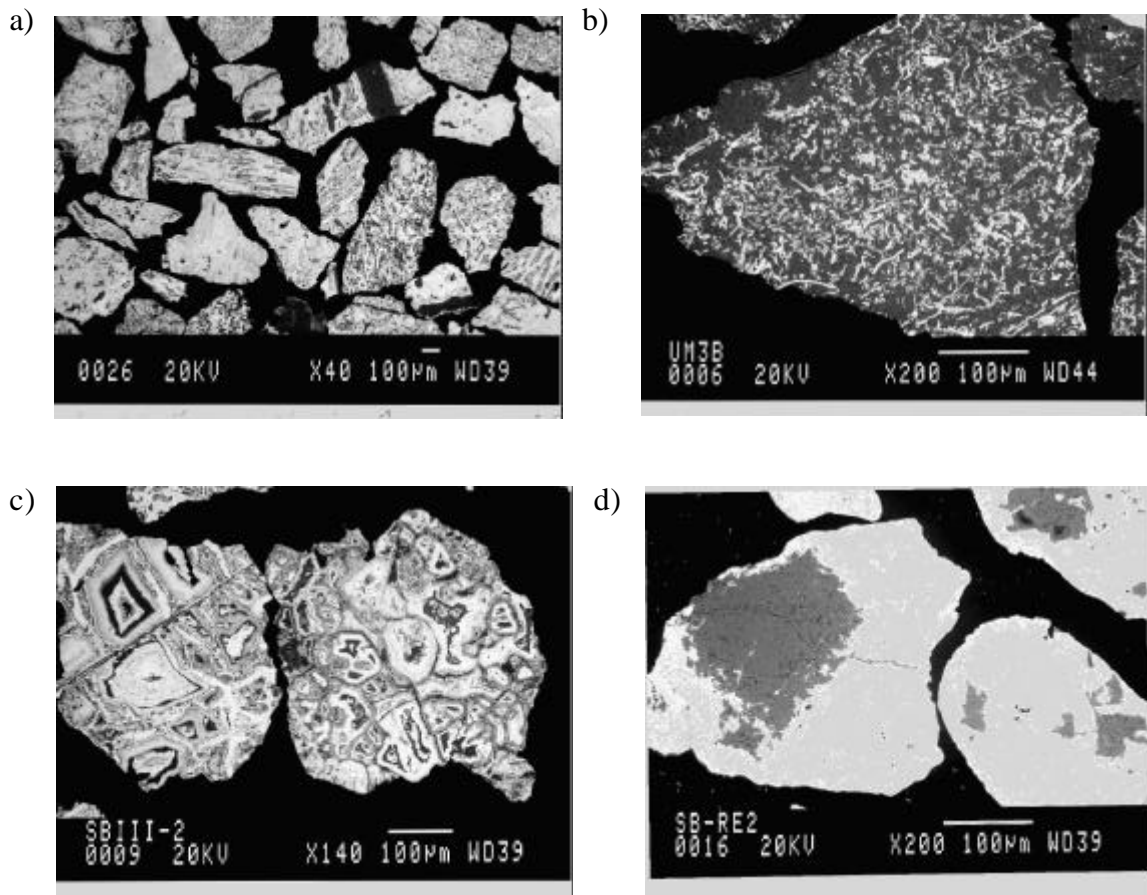


Abb 22: REM-Aufnahmen von Körnerschliffen von Roteisenpräparaten zur Diskussion der  $\alpha$ -Strahlenbilanz (helle Phase: Hämatit, dunkle Phase: Quarz).

- a) Überblick über Präparat SB III-1; b) Einzelkorn der Probe UM 3b: Der Hämatit ist in einer Quarzmatrix relativ homogen verteilt; c) Zwei Körner der Probe SB III-2: lagenförmige Textur der Körner; d) Einzelkorn der Probe RB-RE 2: Eine größere zusammenhängende Quarzphase ist mit einer relativ reinen Hämatitphase verwachsen.

Die Proben Si-Sp 2 und Si-Sp 4 sind aus reinen Hämatitkristallen aufgebaut. Ähnliches gilt für Probe HE-RE 2, wobei diese Probe durch ihre Feinblättrigkeit auffällt. Man kann sie am besten mit dem Begriff Eisenglimmer beschreiben.

Die nadelförmigen Körner der Proben Si-Gk 1 und Bsb 1 sind aus Aggregaten von kryptokristallinen Hämatitnadelchen aufgebaut, was für Roten Glaskopf typisch ist. Verwachsungen konnten nur in geringem Umfang festgestellt werden.



### 3.1.2.4 Messungen und Messergebnisse

An allen Proben wurden mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode Helium-Indizes bestimmt. An den Lösungsresten zweier Proben beim Kaltaufschluss in HCl sowie an einer Quarzanreicherung einer weiteren Probe wurde die Heliumkonzentration bestimmt. Stufenentgasungen an den Proben SB III-2 und UM 3a sollten Aufschluss über das Entgasungsverhalten der Roteisenerze liefern. Außerdem wurden an einzelnen Proben vom Schlossberg Röntgen-Diffraktionsmessungen an Texturpräparaten durchgeführt, um festzustellen, aus was sich der silikatische Rückstand zusammensetzt. Dem gleichen Zweck diente die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe UM 2a mittels REM-EDX. Aufgrund der Ergebnisse aus den Röntgenuntersuchungen, bei denen in zwei Proben Glimmer gefunden wurde, wurden an Proben vom Schlossberg K/Ar-Bestimmungen durchgeführt. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen der Proben vom Schlossberg bei Münsterhalden/Rammelsbach vorgestellt. Anschließend folgen die Messergebnisse der Proben der anderen Lokalitäten.

#### Untersuchungen zur Probenbeschaffenheit

Von den Präparaten SB III-1 300 - 400 µm, SB III-1 100 - 200 µm, SB III-2 100 - 200 µm, SB I-1 100 - 200 µm, UM 2A 50 - 140 µm und UM 3A 100 - 200 µm wurden Texturpräparate für Röntgen-Diffraktionsmessungen angefertigt. Die Röntgenuntersuchungen ergaben folgende Ergebnisse.

- Die Proben setzen sich in erster Linie aus Quarz und Hämatit in wechselnden Verhältnissen zusammen.
- Beugungsmaxima anderer Minerale konnten nur bei den Proben SB I-1 und UM 2a beobachtet werden. Ihre Lage bei 8,9E und 17,9E deuten darauf hin, dass in diesen Präparaten feinkörniger Glimmer (Illit oder Serizit) vorkommt.

Zur näheren Charakterisierung des in den Proben vorkommenden Hämatits, wurden an Hämatitphasen der Probe UM 2 chemische Analysen mittels REM-EDX (Tab. 9) (drei Punktanalysen) durchgeführt. Neben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommt vor allem SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor. Alles in allem zeigt sich eine Ähnlichkeit zu einem Spekularit von Lenzkirch (WENICKE & LIPPOLT 1994). Der Al-Gehalt ist größer als der Si-Gehalt und es gibt geringe Anteile von Ti, Mn und K.

Tab. 9: Mikrosondenanalytische Messungen an einem Präparat vom Rammelsbacher Schlossberg (Probe UM 2) im Vergleich mit Hämatitwerten des Lenzkirch-Vorkommens (vgl. WENICKE & LIPPOLT 1994)

Element	Probe Um 2 [Gew-%]			Lenzkirch-Spekularit [Gew-%]		
SiO <sub>2</sub>	0,62	0,11	0,04	0,03	0,00	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,09	0,02	0,02	0,00	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,27	0,10	0,19	0,15	0,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,58	98,20	98,28	98,75	98,68	100,67
CaO	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
Summe	97,83	98,70	98,51	99,04	98,85	100,78

## Ergebnisse der K/Ar-Untersuchungen

Da Röntgenuntersuchungen ergaben, dass einige Präparate Anteile von Glimmer aufweisen, wurden an einigen Präparaten vom Schlossberg und vom Hexenboden flammenphotometrisch Kaliumbestimmungen durchgeführt. Die Hoffnung bestand, Vergleichsdaten für die Helium-Indizes zu gewinnen. An den kaliumreicheren Präparaten wurden anschließend die <sup>40</sup>Ar\*-Konzentrationen bestimmt und daraus K/Ar-Modellalter berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Ergebnisse der K/Ar-Untersuchungen an Fe-Erz Präparaten vom Schlossberg und vom Hexenboden

Probe	Fraktion	K-Konzentration [Gew.-%]	<sup>40</sup> Ar*- Konzentration [nl/g]	K-Ar-Modell- Alter [Ma]
Schlossberg				
UM 2a	50 - 140	0,403 ± 0,004	4,4 ± 0,1	261 ± 6
	140 - 350	0,537 ± 0,005	5,8 ± 0,5	259 ± 14
UM 3a	< 100	0,220 ± 0,002	4,2 ± 0,3	438 ± 31
	200 - 300	0,102 ± 0,001	1,9 ± 0,6	436 ± 114
UM 3b	< 100	0,215 ± 0,002	5,2 ± 0,3	544 ± 31
	300 - 400	0,125 ± 0,001	2,5 ± 0,8	464 ± 132
SB I-1	< 100	0,256 ± 0,003		
	300 - 400	0,280 ± 0,003	4,0 ± 0,1	338 ± 9
SB III-1	300 - 400	0,018 ± 0,001		
SB III-2	300 - 400	0,010 ± 0,001		
RB-RE 1	200 - 315	0,010 ± 0,001		
RB-RE 2	315 - 500	0,018 ± 0,001		
RB III	100 - 400	0,080 ± 0,001	1,2 ± 0,1	360 ± 22
RB IV	< 100	0,530 ± 0,005	7,4 ± 0,2	327 ± 7
	100 - 400	0,080 ± 0,001		
RB V	315 - 500	0,015 ± 0,001		
Hexenboden				
HE-RE 1	< 100	0,635 ± 0,006		
	315 - 500 magn.	0,96 ± 0,01		
	315 - 500 n. magn.	0,91 ± 0,01		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die K-Konzentrationen der meisten Präparate unterhalb von 0,1 Gew.-% liegen. Bei den Proben, die schon bei den Röntgenuntersuchungen Beugungsmaxima von Glimmern zeigten, sind die K-Konzentrationen höher. Aber auch die Feinfraktionen der Proben UM 3a und UM 3b zeigen etwas höhere K-Konzentrationen in der Größenordnung von 0,2 Gew.-%. Während bei diesen Proben in der Feinfraktion mehr Kalium vorhanden ist als in der größeren Siebfraktion, liegt bei den "Glimmerproben" UM 2a und SB I-1 der umgekehrte Fall vor.

Die Probe vom Hexenboden zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei die Unterschiede hier größer sind. Verwunderlich ist, dass die K-Konzentration der erzreicheren, magnetischen Fraktion etwas höher ist als diejenige der nicht magnetischen (erzärmeren) Fraktion. Allerdings sind die Unterschiede gering, so dass keine Entscheidung getroffen werden kann, ob die Glimmer eher mit dem Hämatit oder mit dem Quarz verwachsen sind.

Die gemessenen K/Ar-Modellalter sind mit Ausnahme der Probe UM 2a alle größer als 325 Ma, wobei diejenigen mit den kleinsten Fehlern um 330 Ma streuen. Es könnte sich beim Glimmer also um Detritus aus dem Münsterhalden-Granit handeln. Für beide Präparate von Probe UM 2a wurden K/Ar-Modellalter von etwa 260 Ma gemessen. Ein Teil der K/Ar-Modellalter liegt aber deutlich darüber. Diese streuen bei relativ großem Fehler um 450 Ma, ein Ausreißer liegt bei 540 Ma. Eine Altersinformation für die Silifizierungen kann aus den gemessenen K/Ar-Alter also nicht gewonnen werden. Vielleicht würde eine gezielte Anreicherung der Glimmer in den Roteisenerzen zu einer Verbesserung der Ergebnisse führen. Vergleichsdaten für die Helium-Indizes der Roteisenerze sind allerdings auf diesem Wege nicht zu gewinnen. Aus diesem Grund wurde nach Vorliegen dieser Ergebnisse auf weitere Argon-Bestimmungen z. B. an den Proben vom Hexenboden verzichtet.

## **(U+Th)/He-Bestimmungen**

### **a) Schlossberg-Roteisenerze**

In Tab. 11 sind die Ergebnisse der Helium-, Uran- und Thoriumkonzentrationsmessungen sowie der Anteil des beim Probenaufschluss in heißer HCl zurückgebliebenen Lösungsrückstands und die aus den Konzentrationen berechneten Heliumindizes zusammengestellt. An einigen Präparaten wurden keine Uran- bzw Thoriumanalysen vorgenommen. In diesen Fällen wurde für die Berechnung der Indizes die jeweilige Konzentration eines anderen Präparats dieser Probe verwendet. Ein Teil der Thoriumkonzentrationen wurde  $\alpha$ -spektrometrisch bestimmt.

Tab. 11: Ergebnisse der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen an den Proben vom Schlossberg bei Münsterhalden

Probe	Sieb- fraktion	Lösungsrest [Gew.-%]	<sup>4</sup> He-Konz. [nl STP/g]	U-Konz. [ppm]	Th-Konz. [ppm]	He-Index [Ma]	
UM 2a <sup>1</sup>	50-140	20,5	587 ± 20 (373)	27,4 ± 0,4	3,4 ± 0,8 <sup>2</sup> 3,7 ± 3,3 <sup>2</sup>	170 ± 6 (108)	
	140-350		554 ± 19			160 ± 6	
			554 ± 19			160 ± 6	
			539 ± 18			156 ± 6	
UM 3a <sup>1</sup>	100-200	82	46,5 ± 1,4	8,4 ± 0,1	11,9 ± 0,9 <sup>2</sup>	32,4 ± 1,1	
	300-400		44,1 ± 1,4	8,1 ± 0,1	9,6 ± 1,1 <sup>2</sup>	35,3 ± 1,3	
UM 3b <sup>1</sup>	100-200	88	64,0 ± 1,9	14,3 ± 1,6	3 ± 1,1 <sup>2</sup>	35,2 ± 3	
	200-400		61,6 ± 1,8	15,8 ± 0,1	3,9 ± 1,1 <sup>2</sup>	30,4 ± 0,9	
			63,1 ± 1,9			31,2 ± 1	
SB I-1 <sup>1</sup>	100-200	38,5	446 ± 13	38,2 ± 0,2	8,7 ± 3,5 <sup>2</sup> 2,8 ± 0,2 <sup>3</sup>	90 ± 3	
			438 ± 12			95 ± 3	
	200-300		409 ± 12	34,6 ± 0,5	97 ± 3		
			406 ± 12		96 ± 3		
	300-400		46,5	362 ± 12	32,5 ± 0,2	3,1 ± 0,4 <sup>2</sup>	90 ± 3
				364 ± 11		2,5 ± 0,2 <sup>3</sup>	92 ± 3
1,4 ± 0,1							
SB III-1 <sup>1</sup>	100-200	17	624 ± 19	29,7 ± 3,1	5,5 ± 1,6 <sup>2</sup> 7,9 ± 0,4 <sup>3</sup>	164 ± 16 161 ± 16	
	300-400	18	(847)	27,2 ± 0,2	5,0 ± 0,3 <sup>2</sup>	(242)	
			630 ± 20	27,1 ± 0,3	8,3 ± 0,6 <sup>3</sup>	179 ± 6	
			613 ± 19			173 ± 5	

<sup>1</sup>Aufbereitung MANKOPF

<sup>2</sup>"-Spektrometrische Thorium-Analyse

<sup>3</sup>Messung von MANKOPF

Tab. 11, Fortsetzung

Probe	Sieb- fraktion	Lösungsrest [Gew.-%]	<sup>4</sup> He-Konz. [nl STP/g]	U-Konz. [ppm]	Th-Konz. [ppm]	He-Index [Ma]
SB III-2 <sup>1</sup>	100-200	15	567 ± 18	31,0 ± 0,3	13,9 ± 1,2 <sup>2</sup>	135 ± 5
	300-400	15	532 ± 17	30,6 ± 1,3	13,5 ± 0,3 <sup>3</sup>	129 ± 6
	Lösungs- rest		3,6 ± 0,2			
SB III-M	200 -400	21	540 ± 18	27,0 ± 0,2	8,9 ± 0,5	151 ± 5
RB-RE 1	200-315	13	1042 ± 31 1035 ± 32	43.1 ± 1,0	7.8 ± 0,5	188 ± 7
RB-RE 2	315-500  Quarz- präparat	8	626 ± 20 621 ± 20 0,8 ± 0,1	28,9 ± 0,4	1,3 ± 0,2	174 ± 6
RB III	315-500	5	1061 ± 31	47,5 ± 0,6	4,6 ± 0,2	178 ± 6
RB V	100-500	3,5	533 ± 17 569 ± 18	24,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	172 ± 6 183 ± 6

Die Proben sind relativ uranreich. Der Uranbereich geht von 8 bis 48 ppm. Die Thoriumkonzentrationen sind durchweg kleiner, ihr Bereich liegt zwischen 1 und 14 ppm. Die gemessenen <sup>4</sup>He-Konzentrationen liegen zwischen 40 und 1000 nl STP/g. Die <sup>4</sup>He-Konzentrationen der Lösungsrückstände bzw. des Quarzpräparats liegen mit 0,8 nl STP/g deutlich darunter. Daneben ist in der Tabelle noch der Lösungsrückstand beim Salzsäureaufschluss angegeben. Dieser gibt den Anteil des Quarz in den Präparaten an. Man kann daraus den Eisenoxidanteil der Präparate berechnen. Geht man davon aus, dass im Quarz nur vernachlässigbare Mengen an Uran und Thorium vorkommen, so kann man unter Berücksichtigung der jeweiligen Rückstände Uran- und Thoriumkonzentrationen des Hämatits der Präparate berechnen. Diese sind im Verhältnis 100/(100-Rückstand-%) höher als die Konzentrationen der Gemenge und liegen in den Bereichen 25 - 125 ppm für Uran (Mittel 40 ppm) und 1 - 60 ppm für Thorium (Mittel 13 ppm). Das Erz im Eisenkiesel UM 3 ist sehr uranreich.

Aus den Konzentrationen wurden mit der dreifachen Zerfallsgleichung durch Iteration die Helium-Indizes der einzelnen Präparate berechnet. Diese liegen zwischen 180 und 30 Ma.

Abb. 23 zeigt das  $^4\text{He}/(\text{U}+0,233\text{Th})$ -Korrelationsdiagramm. Man erkennt, dass einige Punkte nahezu linear angeordnet sind, d. h. vermutlich auf einer Isochrone liegen (UM 2, SB III-1, RB-RE 2, RB III, RB V). Andere sind in den Bereich jüngerer Alter verschoben.

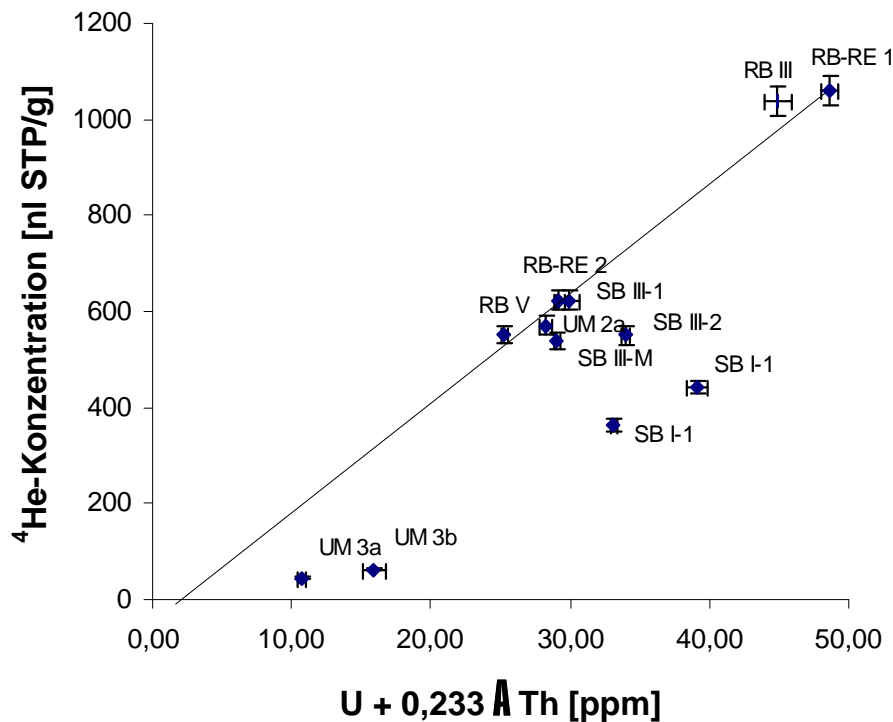


Abb. 23:  $^4\text{He}/(\text{U}+0,233\text{Th})$ -Korrelationsdiagramm der untersuchten Roteisenerzpräparate vom Rammelsbacher Schlossberg. Die Präparate RB-RE 1, RB III, RB-RE 2, RB V, UM 2a und SB III-1 bilden eine Isochrone, die einem Alterswert von  $178 \pm 7$  Ma entspricht. Die übrigen Proben haben deutliche  $^4\text{He}$ -Defizite.

### b) Hämatite anderer Lokalisationen

Tab. 12 fasst die Ergebnisse der  $^4\text{He}$ -, U- und Th-Konzentrationsmessungen sowie die berechneten Helium-Indizes der übrigen Proben aus dem Münstertal-Belchen-Gebiet zusammen.

Ein Lösungsrückstand, wie bei den Roteisenerzen vom Schlossberg konnte nur bei den Proben HE-RE 1 und Si-Sp 1a festgestellt werden, die auch mikroskopisch den Roteisenerzen gleichen.

Tab. 12: Ergebnisse der <sup>4</sup>He-, U- und Th-Konzentrationsmessungen von Hämatit-Proben von fünf Lokalitäten aus dem Münstertal-Belchen-Gebiet.

Probe	Siebfraktion	Lösungsrest [Gew.-%]	<sup>4</sup> He-Konz. [nl STP/g]	U-Konz- [ppm]	Th-Konz. [ppm]	He-Index [Ma]
Bad Sulzburg						
Bsb 1	315 - 500	gering	1458 ± 45	58,0 ± 0,6	2,2 ± 0,1	202 ± 6
Hexenboden						
HE-RE 1	315 - 400	14,5	367 ± 13	13,8 ± 0,2	3,3 ± 0,2	205 ± 9
HE-RE 2	100 - 400	gering	302 ± 10	9,7 ± 0,1	1,6 ± 0,2	253 ± 9
Sirnitz						
Si-Gk 1	315 - 500	gering	212 ± 8	10,1 ± 0,1	3,1 ± 0,2	160 ± 6
Si-Sp 1a	200 - 400	26	172 ± 7	9,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	146 ± 6
Si-Sp 2	200 - 315	gering	588 ± 16	28,4 ± 0,3	0,2 ± 0,1	168 ± 6
Si-Sp 4b	200 - 315	gering	256 ± 8	15,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1	132 ± 5
Schlangenfelsen						
Schl-Hem 1	100 - 400		193 ± 7	8,8 ± 0,2	1,3 ± 0,2	172 ± 6
Schl-Hem 3	100 - 400		168 ± 8	8,3 ± 0,2	1,7 ± 0,2	158 ± 6
Nonnenmattweiher						
NMW-GK 1	inside		768 ± 22 <sup>1</sup>	26,0 ± 0,3	2,0 ± 1,4	237 ± 7
			761 ± 30	26,8 ± 0,3	0,6 ± 0,3	229 ± 10
NMW-GK 1	outside		793 ± 22 <sup>1</sup>	27,2 ± 0,3	2,0 ± 0,2	231 ± 7
			773 ± 30	27,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1	223 ± 9
NMW-GK 2			695 ± 22 <sup>1</sup>	44,1 ± 0,3	2,1 ± 1,5	124 ± 4

<sup>1</sup>Messungen von WERNICKE (1991) bzw. WERNICKE & LIPPOLT (1997b)

Diese Proben weisen ähnlich hohe Urankonzentrationen wie die Proben vom Schlossberg auf. Der Uranbereich geht von 10 bis 58 ppm. Die Thoriumgehalte sind bei allen Proben kleiner als etwa 3,5 ppm.

Die berechneten Helium-Indizes gehen von 124 bis 253 Ma mit Häufungen bei 240, 200, 165 und 130 Ma. Die Nachmessungen der Präparate NMW-GK1 inside und NMW-GK1 outside bestätigten die Messungen von WERNICKE & LIPPOLT (1997b)



## Stufententgasungen an Roteisenerz vom Rammelsbacher Schlossberg

Um festzustellen, ob die unterschiedlichen Helium-Indizes der Roteisenerze vom Schlossberg aufgrund von Unterschieden in der  $^4\text{He}$ -Retentivität der einzelnen Proben zustande kommen, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (RUH 1995, unveröffentl.) Stufententgasungen an den Präparaten UM 3b 100-200  $\mu\text{m}$ , UM 3b 300 - 400  $\mu\text{m}$  und SB III-2 300 - 400  $\mu\text{m}$  vorgenommen. Wie man dem Arrhenius-Diagramm (Abb. 24) entnehmen kann, verhalten sich die Roteisenerze ähnlich wie die mit eingezeichneten Roten Glasköpfe von Hohberg (HB). Letztere werden als  $^4\text{He}$ -retentiv angesehen, wenn die Temperaturen, denen sie im Verlauf ihrer geologischen Geschichte ausgesetzt waren, nicht höher als 90 bis 160 EC waren. Auf keinen Fall ist ein unterschiedliches Verhalten der beiden Roteisenerzproben zu beobachten, welcher den großen Unterschied der Helium-Indizes erklären würde.

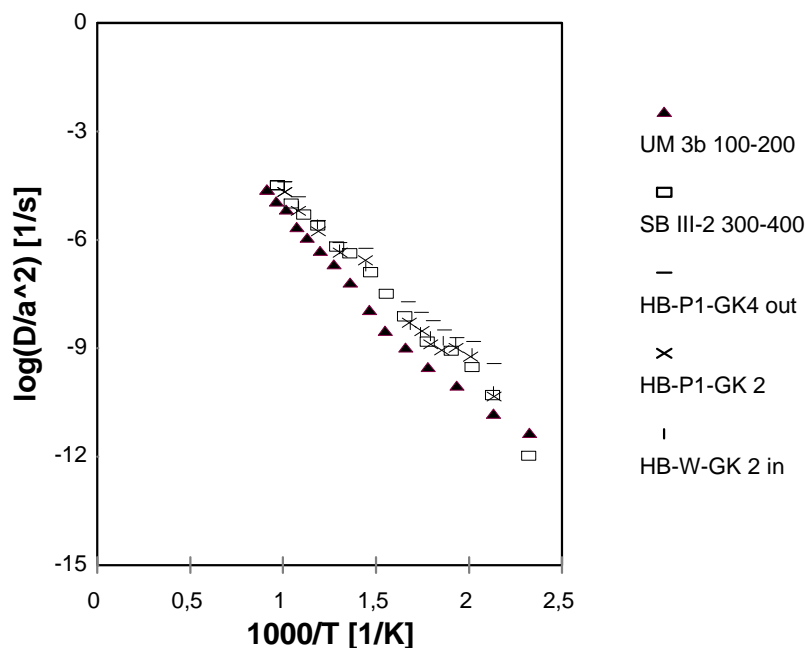


Abb. 24: Arrhenius-Diagramm der  $^4\text{He}$ -Diffusion in den Roteisenerz-Messpräparaten SB III-2 und UM 3b aus RUH (1995) im Vergleich mit analogen Ergebnissen an Rotem Glaskopf von Hohberg (N. Kinzigtal).

In Abb. 25 ist der differenzielle Gasverlust gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist nur ein wesentliches Entgasungsmaximum zu erkennen, so dass man davon ausgehen kann, dass das Helium nur aus einer Phase entgast. Das kleine Maximum bei etwa 250 EC ist unbedeutend, da bis zu dieser Temperatur nur etwa 1 % des Heliums entgast ist.

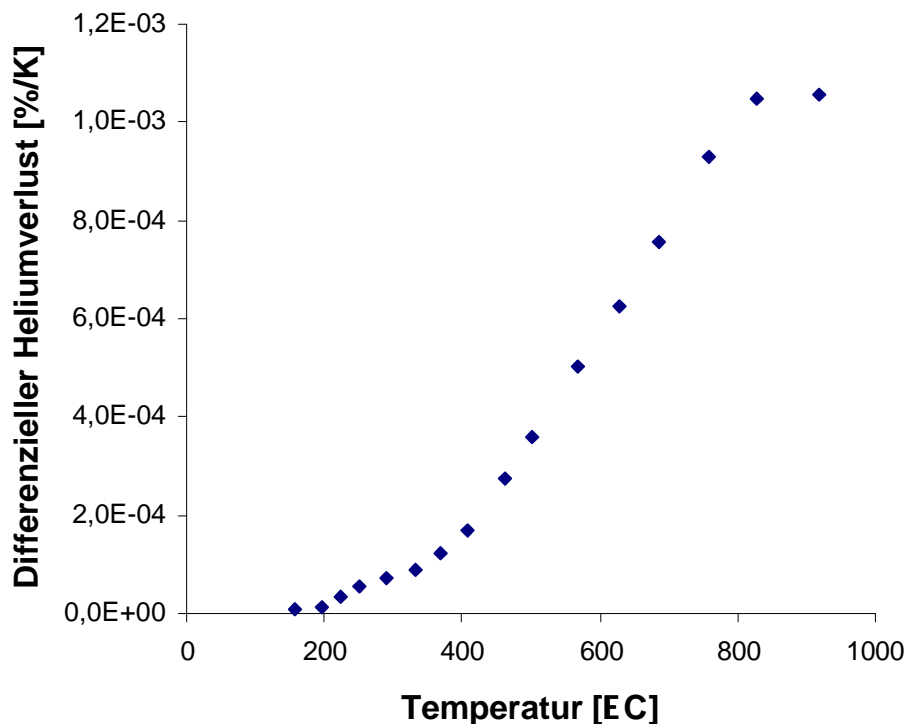


Abb. 25: Differenzieller Heliumverlust der Roteisenerz-Probe UM 3b als Funktion der Temperatur. Man kann nur ein wesentliches Entgasungsmaximum bei etwa 900 EC erkennen.

### 3.1.2.5 Diskussion der Messergebnisse

Die Ergebnisse der Schlossberg-Proben sind offensichtlich gestört. Wahrscheinliche Ursachen für die gestörten Helium-Indizes sind vor allem in Diffusionsverlusten und  $\alpha$ -Strahlenverlusten zu suchen. Gewöhnliches Helium dürfte aufgrund der großen Urankonzentrationen keine Rolle spielen. Ebenso sollten sich anfängliche Ungleichgewichte in den radioaktiven Zerfallsreihen aufgrund der relativ hohen Alter nicht mehr bemerkbar machen. Im Folgenden werden zunächst mögliche Heliumverluste durch Diffusion und  $\alpha$ -Strahlung für die Roteisenerze des Rammelsbacher Schlossbergs diskutiert und versucht, mögliche  $\alpha$ -Strahlenverluste zu korrigieren. Daran schließt die Diskussion der Ergebnisse an den Hämatiten anderer Lokalisationen des Gebiets an. Im Anschluss folgt die Interpretation der gesamten Daten aus dem Münstertal-Belchen-Gebiet.

## Diskussion der Schlossberg-Roteisenerze

### a) Heliumverluste durch Diffusion

Wie aus Abb. 24 ersichtlich ist, weisen die Roteisenerze ein ähnliches Diffusionsverhalten wie Roter Glaskopf auf. Roter Glaskopf gilt als brauchbares (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronometermineral, wenn die Temperaturen, denen die Proben im Lauf ihrer Geschichte ausgesetzt waren, 90 bis 160 EC nicht überschritten haben. Aufgrund des ähnlichen Entgasungsverhaltens trifft diese Aussage auch auf die Roteisenerze zu.

Aus den Diffusionsdaten von BÄHR et al. (1994) kann man schließen, dass nach Unterschreiten von 150 EC aus dem Hämatit weniger als 5%/100 Ma diffusiv verloren gehen. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kamen auch WERNICKE & LIPPOLT (1997b) für die Roten Glasköpfe vom Nonnenmattweiher.

Aussagen über die Temperaturgeschichte des Münstertalgebiets können durch die Auswertung von Spaltspuren von akzessorischem Apatit gewonnen werden (MICHALSKI 1987, WAGNER et al. 1989, WAGNER 1990). Diesen Autoren zufolge sollen in den heute aufgeschlossenen Gebieten während des Mesozoikums Temperaturen von über 120 EC vorgeherrscht haben. Vor etwa 50 Ma seien 100 EC unterschritten worden. Nach weiterer Hebung seien vor etwa 30 Ma Temperaturen von 30 EC erreicht worden. Über die Umgebungstemperaturen vor der durch Spaltspurenanalysen nachgewiesenen tertiären Abkühlung unter 100 EC können keine sicheren Aussagen gemacht werden. Wenn die Umgebungstemperaturen z. B. für 100 Ma bei 180 EC gelegen hätte, so müsste man mit einer Erniedrigung der Helium-Indizes um ca. 15 - 20 % rechnen.

Aufgrund der vorhergehenden Argumentation kann man diffusive <sup>4</sup>He-Verluste nicht ganz ausschließen. Da es aber in der näheren Umgebung Hämatit mit höheren Helium-Indizes gibt (Nonnenmattweiher: 234 ± 5 Ma, WERNICKE & LIPPOLT 1997b), sind größere Diffusionsverluste unwahrscheinlich.

Die Unterschiede bei den Helium-Indizes der Schlossberg-Proben können nicht durch diffusiven <sup>4</sup>He-Verlust erklärt werden, da in diesem kleinen Gebiet (< 1 km<sup>2</sup>) wohl keine so gravierenden Unterschiede in der Temperaturgeschichte vorlagen.

## b) $\alpha$ -Strahlenverluste

Eine weitere Ursache für die gestörten Helium-Indizes könnte durch  $\alpha$ -Strahlenverluste gegeben sein, zumal der Hämatit in den Roteisenerzen sehr feinkörnig vorliegt. Berechnet man z. B. den  $\alpha$ -Strahlenverlust aus einer Hämatitkugel, in der Uran homogen verteilt ist, nach der Formel von FLEISCHER (1983) (Gl. 10, Abschnitt 2.3.2), so erhält man für Korndurchmesser von 200  $\mu\text{m}$   $\alpha$ -Verluste von etwa 10 %. Selbst bei Korndurchmessern von 2 mm muss man noch mit  $\alpha$ -Strahlenverlusten von 1 % rechnen. Aus diesem Grund sollte man für Datierungen möglichst Proben verwenden, bei denen mindestens 2 mm große zusammenhängende Hämatitaggregate bzw. Hämatitkristalle vorliegen.

Im vorliegenden Fall besteht das Erz aus einem Gemenge von feinkörnigem Hämatit und Quarz. Da im Allgemeinen der Urangehalt in Quarz wesentlich kleiner ist, kann man davon ausgehen, dass Hämatit in einer uranfreien Quarzmatrix vorliegt. Falls der Quarz nun nicht ausreichend  $^4\text{He}$ -retentiv ist, geht dieser Anteil des radiogenen Heliums aus der Probe verloren. Aus diesem Grund wird im Folgenden das Diffusionsverhalten von Helium in Quarz diskutiert. Aufgrund der Tatsache, dass Quarz fast kein Uran in sein Gitter einbaut und somit auch die  $^4\text{He}$ -Konzentrationen in Quarz relativ gering sind, haben sich bisher nur wenige Studien mit diesem Problem beschäftigt.

HURLEY (1954) berichtete von sehr geringen Helium-Indizes von Quarz im Vergleich zu retentiven Begleitmineralien.

BARRER & VAUGHAN (1967) haben künstlichen  $\alpha$ -Cristobalit und  $\alpha$ -Tridymit im Autoklaven mit Helium dotiert und anschließend mit einer Stufenentgasung die Diffusionseigenschaften untersucht. Sie erhielten für  $\alpha$ -Cristobalit einen Frequenzfaktor von  $D_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  und eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 58 \text{ kJ/mol}$ . Die Werte für  $\alpha$ -Tridymit sind  $D_0 = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ .

FUNK et al. (1971) führten ähnliche Versuche für natürliche Quarzkristalle (durchschnittlicher Korndurchmesser 23  $\mu\text{m}$ ) durch. Die von ihnen bestimmten Aktivierungsenergien lagen im Temperaturbereich unterhalb von 200  $^{\circ}\text{C}$  zwischen 25 und 50 kJ/mol. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 400  $^{\circ}\text{C}$  lagen die Aktivierungsenergien zwischen 54 und 67 kJ/mol. Die Unterschiede führen sie auf an Oberflächen gebundenes Helium zurück, das den niedrigeren Temperaturen entgast.

Die Ergebnisse dieser beiden Studien können nicht notwendigerweise verallgemeinert werden, weil zum einen nicht geklärt ist, ob der Quarz beim Dotieren mit Helium unter hohen Temperaturen und Drücken keine Phasenumwandlungen gemacht hat und weil man nicht weiß, ob das Helium dieselben Plätze im Kristall belegt wie Helium, das z. B. im Kristall gebildet wurde. MOROZOVA et al. (1969) haben herausgefunden, dass sich die Entgasungseigenschaften von Argon aus Beryl unterscheiden, je nachdem, ob es sich um natürlich in Beryl vorkommendes Argon oder um dotiertes Argon handelt. Aufgrund unterschiedlicher  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in Quarzkristallen und in Flüssigkeitseinschlüssen desselben Quarzkristalls sowie unterschiedlicher  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in einem Quarzkristall gelangte TOLSTIKHIN et al. (1974) zu dem Ergebnis, dass die Diffusionskonstante für  $^4\text{He}$  in Quarz in der Größenordnung von  $10^{-19}$  bis  $10^{-20}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  bei Temperaturen zwischen 20 und 150 EC liegt. TRULLE ET AL. (1991) untersuchten das Entgasungsverhalten von kosmogenem  $^3\text{He}$  und radiogenem  $^4\text{He}$  aus Quarz vom Arenatal in den Transantarktischen Bergen. Das  $^4\text{He}$  ist nach ihren Angaben durch den Zerfall von Uran und Thorium in 5 - 15  $\mu\text{m}$  großen Einschlüssen von Eisenoxid, Apatit und Zirkon entstanden. Die durch eine Stufenentgasung erhaltenen Diffusionsparameter für  $^4\text{He}$  sind  $D_0 = 7,9 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  und  $E_a = 103$   $\text{kJ}/\text{mol}$ . Extrapoliert man die Arrheniusgerade zu Temperaturen von 20 EC erhält man eine Diffusionskonstante  $D_{20} = 5 \cdot 10^{-21}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Die bisherigen Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von  $^4\text{He}$  aus Quarz haben also höchst unterschiedliche Ergebnisse geliefert. Während BARRER & VAUGHAN (1967) sowie FUNK et al. (1971) Quarz für nicht  $^4\text{He}$ -retentiv erachten, ergaben die Überlegungen von TOLSTIKHIN (1974) sowie die Messungen von TRULL et al. (1991) eine bessere Retentivität. Die folgende Abschätzung des  $^4\text{He}$ -Verlusts beruht auf den Diffusionsparametern von TRULL et al. (1991), welche für Quarz die größte  $^4\text{He}$ -Retentivität vorhersagen. Für Korngrößen von 100  $\mu\text{m}$ , welche für die größeren Quarzkristalle in den Roteisenerzen typisch ist, und Temperaturen von 20EC berechnet man für den Diffusionsparameter  $d = (8 \cdot a^2/D)$  einen Wert von 0,31, welcher starke  $^4\text{He}$ -Verluste anzeigt. Diese Abschätzung zeigt, dass der Quarz der Roteisenerze wohl den Großteil seines  $^4\text{He}$  verloren hat. Weitere Indizien dafür liefern die Ergebnisse dieser Studie.

An zwei Quarzproben, die durch Herauslösen der Hämatitanteile aus den Präparaten SB I-1 und SB III-2 gewonnen wurden, wurden die  $^4\text{He}$ -Konzentrationen gemessen. Diese lagen bei 3,6 nl bzw. 1,4 nl STP/g. Geht man von einer homogenen Hämatit-Quarz-Verteilung in den Präparatekörnern aus, so erwartet man Konzentrationen von 540 bzw. 340 nl STP/g. Eine weitere Quarzprobe, die

aus der nicht magnetischen Fraktion des Präparats RB-RE 2 unter dem Binokular ausgelesen wurde, zeigte ebenfalls eine niedrige  $^4\text{He}$ -Konzentration von 0,8 nl STP/g.

Betrachtet man den fraktionellen Gasverlust von Probe UM 3b (Abb. 25) gegenüber der Temperatur, so erkennt man nur ein wesentliches Maximum, was ein Indiz dafür ist, dass Helium nur aus einer Phase entgast (vgl. GERLING et al. 1963).

Diese Überlegungen zeigen, dass die  $^238\text{U}$ -Strahlen, welche im Quarz enden, für das Gesamtsystem verloren gehen, d. h. dass man bei den Roteisenerzen, welche sich durch feinkörnigen Hämatit neben Quarz auszeichnen, mit  $^238\text{U}$ -Strahlenverlusten rechnen muss.

### c) Korrektur der $^238\text{U}$ -Strahlenverluste

Im Folgenden wird nun versucht, den  $^238\text{U}$ -Strahlenverlust der Schlossberg-Proben abzuschätzen und zu korrigieren.

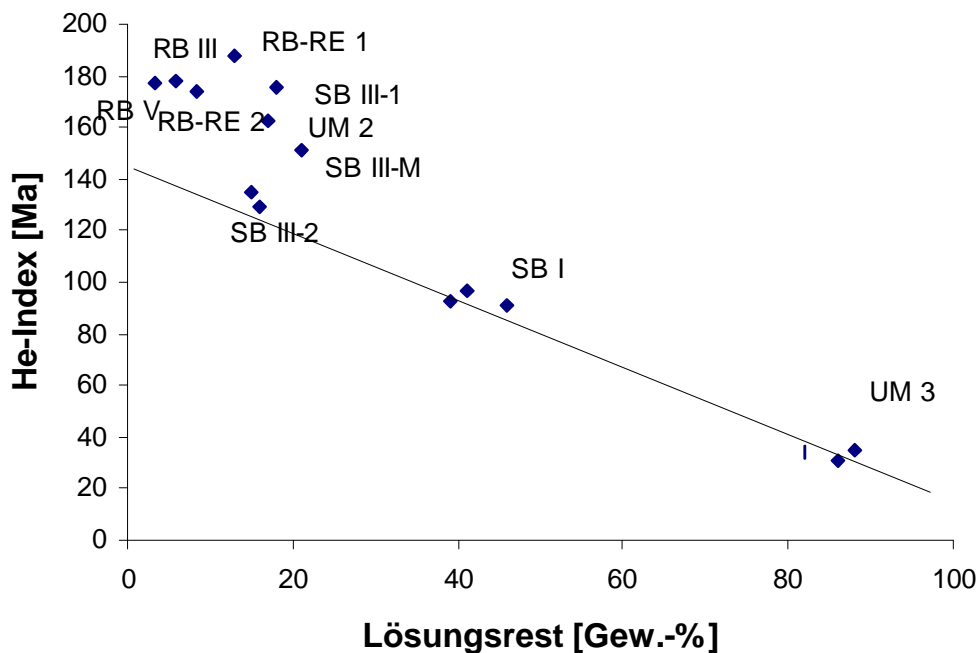


Abb. 26: Die Beziehung Helium-Index gegen Lösungsrückstand beim Salzsäure-Aufschluss für alle Präparate.

In Abb. 26 sind die Helium-Indizes der Schlossberg-Proben gegen den an ihnen festgestellten Anteil des Lösungsrests aufgetragen. Man sieht deutlich, dass sich die Punkte der Präparate annähernd linear anordnen. Die Helium-Indizes sind also mit dem Quarzgehalt bzw. dem Erzgehalt korreliert. Für einen Erzgehalt von 100 % erhält man einen Helium-Index von  $184 \pm 16$  Ma. Eine erste grobe Abschätzung des  $^{238}\text{U}$ -Strahlenverlusts lässt sich also eventuell aus den gemessenen Lösungsrückständen gewinnen.

Allerdings spielt beim  $^{238}\text{U}$ -Strahlenverlust nicht nur der Anteil des Quarz im Korn eine Rolle, sondern auch seine geometrische Verteilung. Wie oben bereits erläutert, setzen sich die Präparate aus zwei Arten von Körnern zusammen. Bei einem Teil der Körner liegen Quarz und Hämatit in einer relativ homogenen Verteilung vor. In anderen Körnern kommen relativ große Phasen von Hämatit mit randlichen oder innerlichen Quarzverwachsungen vor.

Bei letzteren kann man die  $^{238}\text{U}$ -Strahlenverluste nach der Methode von BÄHR (1987) (siehe auch Abschnitt 2.3.2) abschätzen. Vorausgesetzt ist dabei, dass die Mutternuklide homogen im Erz verteilt sind und dass die zur Abschätzung herangezogenen Körner nicht isoliert in einer Quarzmatrix vorkommen, sondern Teil eines größeren Hämatitbereichs sind. Anhand eines Beispiels eines Kornes der Probe RB III sei dies noch einmal erläutert (Abb. 27). Aus Bereichen, die weniger als die mittlere  $^{238}\text{U}$ -Reichweite von der Quarzmatrix entfernt sind, gehen 25 % der  $^{238}\text{U}$ -Strahlen verloren. Wenn man die verschiedenen Flächen abschätzt, kann man somit den ungefähren  $^{238}\text{U}$ -Strahlenverlust abschätzen.

Bei Körnern, bei denen selbst innerhalb der mittleren  $^{238}\text{U}$ -Reichweite noch ein homogenes Gemenge von Hämatit und Quarz vorliegt, muss man anders vorgehen. Man zieht um mehrere beliebige Punkte im Hämatit einen Kreis mit der mittleren  $^{238}\text{U}$ -Reichweite als Radius und schätzt ab, welcher Anteil des Kreisumfangs auf Quarz liegt. Anschließend bestimmt man den Mittelwert daraus.

Um den  $^{238}\text{U}$ -Verlust eines Präparats abzuschätzen, muss man die  $^{238}\text{U}$ -Verluste der einzelnen Kornarten bestimmen und auszählen, aus welchen Körnern sich das Präparat zusammensetzt.

Tab. 13 fasst die Abschätzungen der  $^{238}\text{U}$ -Strahlenverluste für die einzelnen Präparate vom Schlossberg zusammen.

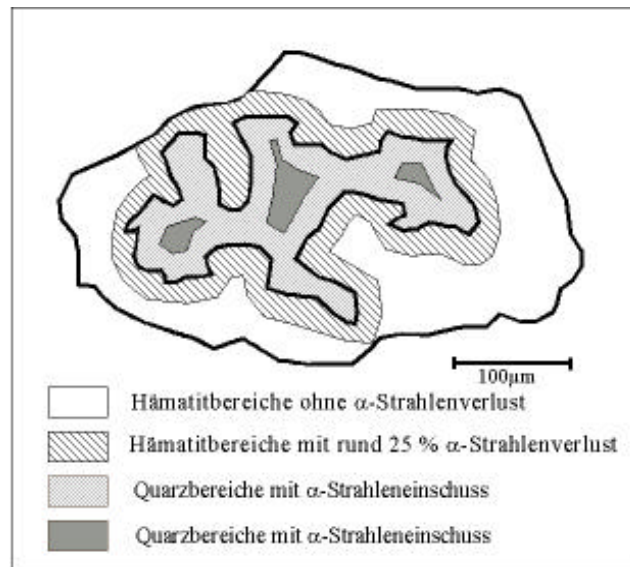


Abb. 27: Prinzipskizze zur Abschätzung des  $\alpha$ -Strahlenverlustes (d. h.  $^4\text{He}$ -Verlustes) von Hämatitkörnern in Quarzmatrix. Nach BÄHR (1987) gehen aus Bereichen mit einem geringeren Abstand als der  $\alpha$ -Reichweite etwa 25 % der  $\alpha$ -Strahlen verloren. Zusätzlich wurde angenommen, dass das Korn außen von Hämatit umgeben ist, so dass hier kein radiogenes Helium aus dem System verloren geht.

Für die ermittelten Werte wurden relativ große Fehlertoleranzen angegeben, da es sich zum einen nur um eine Abschätzung handelt. Zum andern ist nicht gesichert, ob die jeweiligen Körneranschliffe einen repräsentativen Querschnitt der Präparate darstellen. Außerdem müsste eine räumliche Abschätzung der  $\alpha$ -Strahlenverluste vorgenommen werden. BÄHR (1987) hat versucht, für einige einfache Körper Geometriefaktoren zu berechnen. Diese liegen im Bereich zwischen eins und zwei, machen also eine kleine Korrektur aus. Für die hier vorliegenden komplizierten Kornformen ist eine solche Korrektur nicht möglich.

Abb. 28 zeigt die mit den in Tab. 13 abgeschätzten Werten korrigierten Modellalter zusammen mit den Indizes. Die korrigierten Alter liegen etwa zwischen 170 und 230 Ma. Einzig die Proben UM 3a und b sowie Probe SB I spiegeln ein größeres Intervall (110 - 330 Ma bzw. 180 - 310 Ma) wider. Bei größeren Quarzgehalten wird die Korrektur also sehr ungenau. Nimmt man nur die korrigierten Modellalter der erreichsten Proben, so wird ein Alter zwischen 180 und 200 Ma wahrscheinlich. Man kann aber davon ausgehen, dass die Proben alle demselben Hämatitisierungsprozess im frühen Jura entstammen.



Tab. 13: Korrektur-Werte für die  $\alpha$ -Strahlenverluste aus den Roteisenerz-Präparaten vom Rammelsbacher Schlossberg

Probe	Beschreibung der repräsentativen Körner	rel. Anteil [%]	$\alpha$ -Verlust dieser Körner [%]	Gesamter $\alpha$ -Verlust [%]
Um 2a	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	100	20-30 <sup>1</sup>	20-30
Um 3a	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	100	70-90 <sup>1</sup>	70-90
Um 3b	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	100	75-90 <sup>1</sup>	70-95
SB I	fast reine Hämatitkörner	17	5 <sup>2</sup>	50-70
	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	83	65 <sup>1</sup>	
SB III-1	fast reine Hämatitkörner	30	2 <sup>2</sup>	10-20
	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	70	20 <sup>2</sup>	
SB III-2	fast reine Hämatitkörner	14	2 <sup>2</sup>	15-25
	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	86	20 <sup>1</sup>	
SB III-M	fast reine Hämatitkörner	17	2 <sup>2</sup>	15-25
	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	83	20 <sup>1</sup>	
RB III	fast reine Hämatitkörner	80	2 <sup>2</sup>	< 10
	Körner zum Teil mit größeren Quarzphasen verwachsen	20	20 <sup>2</sup>	
RB V	Körner mit homogener Quarz-Hämatitverteilung	100	< 10 <sup>1</sup>	< 10
RB-RE 1	fast reine Hämatitkörner	22	1 <sup>2</sup>	10-20
	Körner zum Teil mit größeren Quarzphasen verwachsen	48	5 <sup>2</sup>	
	Homogene Quarz-Hämatitmischungen neben relativ reinen Hämatitpartien	30	40 <sup>1+2</sup>	
RB-RE 2	fast reine Hämatitkörner	13	1 <sup>2</sup>	< 10
	Körner zum Teil mit größeren Quarzphasen verwachsen	86	10 <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> Abschätzung nach der "Kreismethode"; <sup>2</sup> Abschätzung nach der Methode von BÄHR (1987)

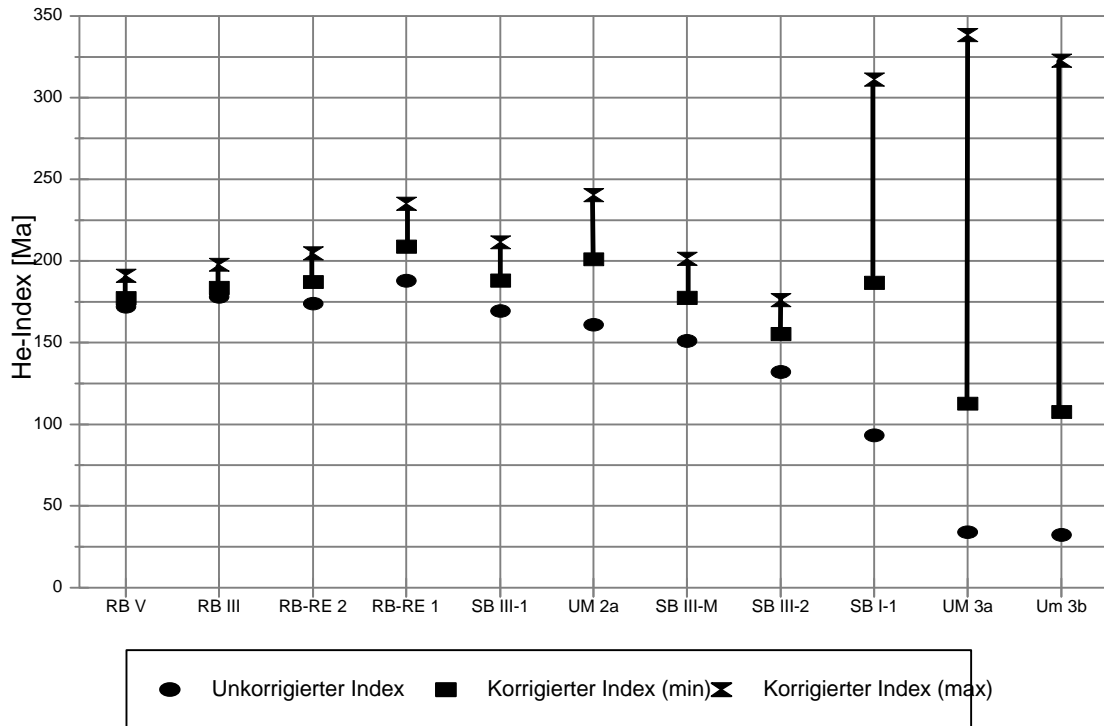


Abb. 28: Darstellung des Einflusses der  $\alpha$ -Strahlenkorrektur. Es ergibt sich ein einheitliches Alter von 180 - 210 Ma. Nur die Werte mit den kleinen Korrekturen sind als aussagekräftige Altersbestimmungen anzusehen.

## Diskussion der Proben anderer Lokalitäten

Bei den übrigen Proben handelt es sich bis auf zwei Ausnahmen um Spekularit bzw. Roten Glaskopf. Diese sind als (U+Th)/He-Chronometer etabliert und bedürfen keiner Korrekturen. Bei ihnen sind höchstens geringfügige Helium-Verluste ( $\approx 10\%$ ) durch Diffusion zu erwarten. Die Proben HE-RE 1 und Si-Sp 1a sind Roteisenerz, die aus einem Gemenge von Hämatit und Quarz bestehen. Für die Roteisenerze vom Schlossberg konnte gezeigt werden, dass die Lösungsrückstände der Präparate in etwa mit den abgeschätzten  $\alpha$ -Strahlenverlusten übereinstimmen, dass man also eine erste Abschätzung für eine Korrektur durch den Anteil der silikatischen Rückstände gewinnen kann. Für die Proben HE-RE 1 und Si-Sp 1a erhalte man dadurch Helium-Indizes von etwa 235 Ma bzw. 184 Ma.

Betrachtet man nun die einzelnen Probenfundpunkte für sich, so kann man folgendes sagen:

Schlossberg: Die Proben wurden wie gezeigt im Rahmen eines Ereignisses vor etwa 180 - 200 Ma gebildet.

Bad Sulzburg: Der Rote Glaskopf, der ebenfalls einer Verkieselungszone entstammt, hat mit  $202 \pm 6$  Ma einen Helium-Index, der ebenfalls in diese Zeitspanne fällt. Wahrscheinlich ist er beim selben hydrothermalen Ereignis gebildet worden wie die Proben vom Schlossberg.

Hexenboden: Der Spekularit vom Hexenboden (HE-RE 2) hat einen Helium-Index von  $252 \pm 9$  Ma. Für das Präparat HE-RE 1, bei dem es sich um Roteisenerz handelt, konnte ein Helium-Index von  $205 \pm 9$  Ma gewonnen werden. Der Lösungsrückstand von 14,5 % ist ein Indiz dafür, dass dieser Helium-Index nach oben korrigiert werden muss. Eine grobe Korrektur liefert ein Modellalter von 235 Ma. Die Unsicherheit dieses Werts liegt mit Sicherheit bei 20 Ma. Man kann daher nicht auflösen, ob die beiden Proben gleich alt sind oder ob der Spekularit älter ist. Auch eine Abschätzung des  $\alpha$ -Strahlenverlusts anhand eines Schliffs würde keine größere Genauigkeit erzielen, da auch diese mit zahlreichen Unsicherheiten behaftet ist.

Sirnitz: Der Rote Glaskopf Si-Gk 1 und die Spekularit-Probe Si-Sp 2 haben Helium-Indizes von  $160 \pm 6$  Ma bzw.  $168 \pm 6$  Ma. Innerhalb ihrer Fehler stimmen sie also überein. Anhand der Spekularit-Proben, bei denen auf einem brekziierten, teilweise rotgefärbten Hornstein ein Quarzgang und darauf der Spekularit abgeschieden ist, kann man feststellen, dass die Spekularit-Bildung wahrscheinlich jünger als die Verkieselung ist. Die gemessenen Helium-Indizes sind also wahrscheinlich signifikant.

Eine weitere Spekularit-Probe (Si-Sp 4b) liefert einen Helium-Index von  $132 \pm 5$  Ma. Dieser liegt in der gleichen Größenordnung wie der Helium-Index der jüngeren Roter-Glaskopf-Probe vom Nonnenmattweiher (vgl. WERNICKE & LIPPOLT 1997b). Systematische Fehler, wie erhöhte Helium-Verluste durch Diffusion und  $\alpha$ -Strahlung in der Größenordnung von 30 Ma sind bei dieser Probe unwahrscheinlich, da man solche bei Proben ähnlicher Beschaffenheit auf so engem Raum bisher nicht beobachtet hat. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Spekularit dieser Probe bei einem anderen Ereignis gebildet worden ist als die Proben Si-Gk 1 und Si-Sp 2.

Die Roteisenerzprobe Si-Sp 1a hat einen Helium-Index von  $146 \pm 6$  Ma aber auch einen relativ großen Lösungsrückstand von 26 Gew.-%. Korrigiert man den Helium-Index auf Basis des Lösungsrückstands, so erhält man ein Modellalter von  $184 \pm 20$  Ma. Dieses liegt im Bereich der

Bildungsalter der Schlossberg-Roteisenerze aber auch im Bereich der älteren Sirnitz-Proben. Man kann also nicht auflösen, ob der Hämatit dieser Probe zusammen mit den Roteisenerzen vom Schlossberg oder mit den Spekulariten von der Sirnitz gebildet worden ist. Es ist auch nicht bekannt, aus welchen Bereichen des Handstücks das Präparat gewonnen wurde, da es zu Beginn dieser Arbeit bereits als Körnerpräparat vorlag. Die Körner des Präparats sehen denen der Proben vom Schlossberg sehr ähnlich. Daher ist es wahrscheinlich, dass das Roteisenerz aus den brekziierten Bereichen des Handstücks entstammt und älter als der Hämatit der Proben Si-Gk 1 bzw. Si-Sp 2 ist.

Schlangenfelsen: Die auf einer Kluft im Münsterhalden-Granit abgesetzten Spekularit-Proben liefern innerhalb ihrer Fehlergrenzen konkordante Helium-Indizes von  $172 \pm 6$  Ma bzw.  $158 \pm 6$  Ma. Diese fallen mit den Modellaltern des Roten Glaskopfs und der älteren Spekularit-Probe von der Sirnitz zusammen. Sie wurden wahrscheinlich während des selben Ereignisses gebildet.

Nonnenmattweiher: WERNICKE & LIPPOLT (1997b) haben die Helium-Indizes zweier Roter Glasköpfe vom Nonnenmattweiher bestimmt. Sie erhielten Modellalter von  $234 \pm 7$  Ma (Mittelwert der Helium-Indizes zweier Präparate) und  $126 \pm 4$  Ma, denen sie höchstens Diffusionsverluste in der Größenordnung von 10 % zugestehen. Für die älteren Präparate wurde im Rahmen dieser Arbeit ein mittleres Modellalter von  $227 \pm 9$  Ma bestimmt. Die Werte liegen im Bereich der Ergebnisse der Hexenboden-Hämatite bzw. der jüngeren Spekularit-Probe von der Sirnitz.

Alles in allem kann man im Bereich Münstertal-Sirnitz-Belchen mindestens vier hydrothermale Phasen während des Mesozoikums nachweisen: 250 - 230 Ma, 205 - 180 Ma, 172 - 158 Ma und 132 - 124 Ma. Ob eine noch ältere Phase durch das  $(U+Th)/^4He$ -Alter von 252 Ma der Probe HE-RE 2 gegeben ist, kann man nicht auflösen. Ein weiteres hydrothermales Ereignis vor etwa 155 - 150 Ma wird durch ein K/Ar-Alter eines Adular vom Nonnenmattweiher von 155 Ma (LIPPOLT & MERTZ 1989). Einen weiteren Anhaltspunkt für eine hydrothermale Tätigkeit zu dieser Zeit geben K/Ar-Alter, welche die mit der hydrothermalen Mineralbildung verknüpften Alterationen im Nebengestein datieren. Für die Serizitisierung eines Plagioklases aus einem Amphibolit von Todtnauberg bestimmten LIPPOLT & KIRSCH (1994) ein K/Ar-Alter von 150 Ma.

Das Auftreten mehrerer Hämatitbildungsphasen innerhalb eines kleinräumigen Gebiets im Mesozoikum ist keine Besonderheit. Für die Roten Glasköpfe von Hohberg (Mittlerer Schwarzwald) postulieren WERNICKE & LIPPOLT (1997a) eine von 185 - 115 Ma andauernde kontinuierliche Bildungsphase. Für das Gebiet um den Nonnenmattweiher erwarten WERNICKE & LIPPOLT (1997b) bei der Analyse weiterer Hämatite Helium-Indizes, die zwischen den von ihnen bestimmten Modellaltern von 235 und 124 Ma liegen.

Eine Beziehung zu den eigentlichen Erzgängen der Region konnte nicht gefunden werden. Erste K/Ar- und Rb/Sr-Datierungen an Illit-Präparaten aus den Ruscheln vom Schauinsland ergaben unterschiedliche Ergebnisse von frühem Jura bis zur Oberkreide (LIPPOLT, pers. Mitteilung). Da die Erzgänge am Schauinsland jünger als die Ruscheln (z. B. SCHUMACHER 1911, SCHNEIDERHÖHN 1929 HOENES 1937, METZ et al. 1957) sind, ist für sie ein Alter von jünger als Oberkreide wahrscheinlich.

### **3.1.2.6 Fazit der Ergebnisse aus dem Münstertal/Belchen-Gebiet**

#### **a) Zur Methodik**

Anhand der Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Datierung von Roteisenerzen aufgrund der kleinen Korngrenzen schwierig ist.  $\alpha$ -Strahlenverluste können dazu führen, dass die gemessenen Helium-Indizes zu jung sind. Eine Korrektur dieses Effektes ist möglich. Für geringe Anteile des Lösungsrückstands kann eine erste Korrektur mit dem prozentualen silikatischen Anteil vorgenommen werden. Dies ist zwar methodisch nicht ganz korrekt, da der  $\alpha$ -Strahlenverlust auch von der geometrischen Anordnung von Hämatit und Quarz abhängt, liefert aber dieselben Korrekturwerte wie eine Abschätzung anhand von Anschliffen. Bei größeren Lösungsrückständen (25 - 35 Gew.-%) ist eine Überprüfung der "Rückstands"-Korrektur anhand eines Anschliffs sinnvoll. Datierungen noch quarzreicherer Roteisenerze sollten vermieden werden, da der  $\alpha$ -Strahlenverlust dieser Proben nicht mehr ausreichend genau abgeschätzt werden kann.

Die Präparate sollten aus Proben hergestellt werden, bei denen größere zusammenhängende Erzphasen vorliegen. Die Körner der Präparate eignen sich besonders gut, wenn möglichst wenig Quarz mit dem Hämatit verwachsen ist. Möglichst große Hämatitkörner mit randlichen Quarzverwachsungen sind solchen Körnern vorzuziehen, bei denen Hämatit und Quarz in einem

homogenen Gemenge vorliegen.

#### **b) Zur Mineralisation**

Anhand der Ergebnisse konnten mindestens vier Hämatitisierungsphasen im Münstertal-Sirnitz-Belchen-Gebiet nachgewiesen werden. In einer ersten Phase zwischen 250 und 230 Ma wurden die Roteisenerze am Hexenboden sowie Roter Glaskopf am Nonnenmattweiher gebildet. Die Rotfärbung der Verkieselungen von Bad Sulzburg und vom Schlossberg fand zwischen 205 und 180 Ma statt. In diesem Zeitraum wurde auch Roter Glaskopf bei Bad Sulzburg gebildet. Anschließend wurde Spekularit und Roter Glaskopf an der Sirnitz sowie Spekularit auf Klüften am Schlangenfelsen vor etwa 172 - 158 Ma gebildet. Nach einer weiteren hydrothermalen Phase, während der vor etwa 155 Ma am Nonnenmattweiher Adular gebildet wurde, kam es vor etwa 132 - 124 Ma zu einer weiteren Hämatitbildungsphase, welche durch Helium-Indizes an Rotem Glaskopf vom Nonnenmattweiher sowie an Spekularit von der Sirnitz belegt wird.

Eine Beziehung zu den eigentlichen sulfidischen Erzgängen konnte nicht hergestellt werden. Sollte eine Beziehung zwischen den Erzgängen des Untermünstertals und den Erzgängen am Schauinsland bestehen, so sind diese wahrscheinlich jünger als die Hämatitbildung.

### **3.1.3 Roteisenerze eines Ganges im Brettental (Mittelschwarzwald) (Multiple Erzbildung innerhalb eines Ganges)**

Erste (U+Th)<sup>4</sup>He-Ergebnisse an Roteisenerzen eines Quarz-Hämatit-Baryt-Gangs von Obersexau wurden von MANKOPF & LIPPOLT (1997) vorgelegt. Sie begründeten, dass die Roteisenerzbildung älter als 240 Ma sein müsse. Es handelt sich offenbar um eine ältere Erzbildungsphase als im Münstertal/Belchen-Gebiet. Auf der Basis der neuen Erkenntnisse aus der Studie der Roteisenerze vom Schlossberg bei Rammelsbach soll nun versucht werden, die von MANKOPF & LIPPOLT erzielten Ergebnisse zu präzisieren.

#### **3.1.3.1 Herkunft der Proben und Alterseinschätzungen**

Etwa fünfzehn km nördlich von Freiburg i. Br. liegt das ehemalige Bergbaurevier Freiamt-Sexau (Abb. 29), welches seit dem Mittelalter mehrmals Ziel umfangreicher Bergbautätigkeit war. Es umfasst eine Vielzahl von Baryt-Sulfid-Erzgängen, welche hauptsächlich Rheingrabenparallel streichen und sowohl im Grundgebirge als auch im Deckgebirge zu finden sind. Für diese Gänge wird aufgrund ihrer Nähe zum Rheingraben und ihres Streichens ein tertiärzeitliches Alter angenommen (z. B. WERNER & FRANZKE 1994). K/Ar- und Rb/Sr-Datierungen an Illiten aus Zerrüttungszonen, welche von Gängen abgeschnitten werden, liefern ein Alter von 115 Ma (HAGEDORN & LIPPOLT 1994), was als ältere Schranke für die Gangbildung angesehen wird.

Am Bergrücken SW von Obersexau im Brettental ist ein etwa 4 m mächtiger Quarz-Hämatit-Barytgang in mehreren Rippen nahe dem Waldrand aufgeschlossen (Lage: R: <sup>34</sup>20 500; H: <sup>53</sup>33 540). Nach KESSLER & LEIBER (1980, 1991) hat der Gang eine Länge von etwa 200 m und streicht NNW. Nach WERNER & FRANZKE (1994) besteht die Hauptmasse des Gangs aus einem feinkörnigen bis dichten "hornsteinartigen" gelblich und hämatitrot gefärbten Quarz. In bis 20 cm mächtigen Fiederspalten tritt grobblättriger weißer Baryt I auf, in dessen Zwickeln schwarzgrauer Spekularit und feinkörniger Hämatit vorliegen. Schmale regellose Gängchen von Baryt II, welche wiederum von Klüften mit Brauneisenfüllung durchschlagen werden durchadern den Gang. Aufgrund der Hämatitführung stellen WERNER & FRANZKE (1994) die Bildung des Gangs in das Oberkarbon oder Perm.

Nach GERMANN et al. (1994) ist der Hämatit jünger als der Baryt. Mit ihrer Aussage, dass aller Baryt des Reviers jung sei, stellen sie die Hämatitbildung ins Tertiär.

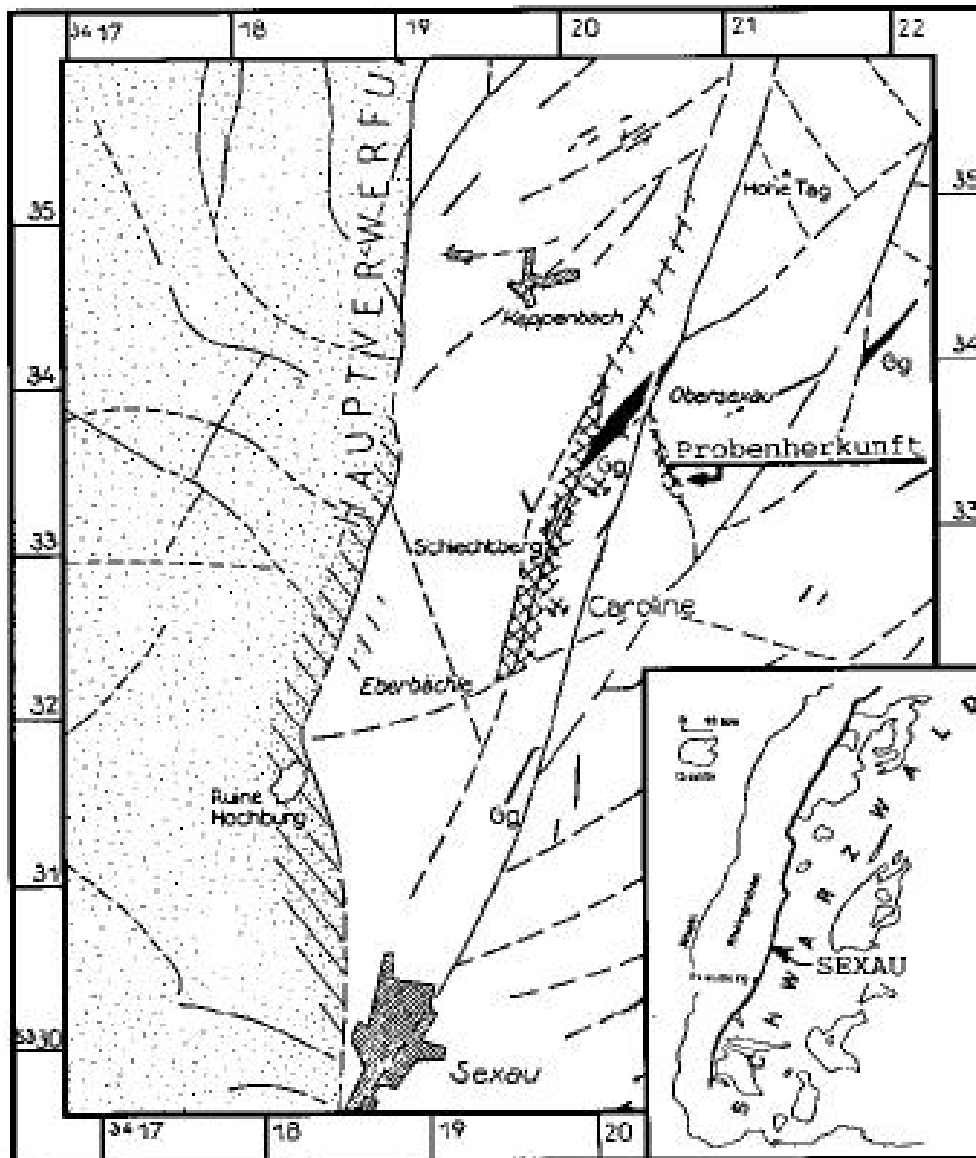


Abb. 29: Geologische Übersichtskarte von Freiamt-Sexau (aus MANKOPF & LIPPOLT 1997).



Auf Grundlage einer Serie von Handstücken stellte G. MÜLLER (pers. Mitteilung) ein neues Paragenese-Schema auf. Demnach folgte auf eine erste Generation von Siderit und Baryt eine feinkörnige Quarzmineralisation, welche wohl mit dem von WERNER & FRANZKE (1994) genannten hornsteinartigen Quarz übereinstimmt. Anschließend folgte zusammen mit Siderit II und einer kleintafeligen zweiten Baryt-Generation ein stengeliger Quarz und die gemeinsame Bildung von klaren kurzsäuligen Quarzkristallen und von Hämatitkristallen. Den Abschluss stellt die sekundäre Bildung von Goethit dar. Hämatit trete in vier Varietäten auf: feinkörnig als Überrest eines an Ort und Stelle zersetzten Siderits, kolloidmorph als Umlagerung von Siderit, langfasrig, wahrscheinlich aus Braunem Glaskopf entstanden und kristallin als einziger primär entstandener Hämatit.

### **3.1.3.2 Bisherige Ergebniss (Darstellung und Neuinterpretation)**

Die Untersuchungen von MANKOPF & LIPPOLT (1997) wurden an einem Handstück aus dem oben beschriebenen Quarz-Hämatit-Barytgang durchgeführt. Dieses enthielt zwei Erscheinungsformen von Eisenerz. Die eine zeigt Hämatit mit Quarz in Zwickeln zwischen Barytleisten. Die andere besteht aus mittelrotem bis grau erscheinendem Hämatit in Nestern bzw. Lagen mit Baryt und etwas Quarz. Von dieser zweiten Erscheinungsform wurden zwei Roteisenerzlagen (Hem-1, Hem-2), welche durch eine dünne, diffuse Barytlage voneinander getrennt waren, abgetrennt. Diese lieferten das Rohmaterial für die Messpräparate. Aus beiden Rohpräparaten wurden mit dem Magnetscheider durch magnetische Fraktionierung Präparate mit unterschiedlichem Erzgehalt gewonnen und diese mit der  $(U+Th)/^4He$ -Methode datiert. Tab. 14 gibt die Ergebnisse dieser Datierungen wider.

Wegen der starken Streuung der Helium-Indizes der einzelnen Präparate ließen diese Analysen nur die Angabe einer unteren Schranke für die Hämatitbildung zu. Aus den Ergebnissen der Messungen wurde abgeleitet, dass der Hämatit ein Bildungsalter von mehr als 240 Ma habe. Methodisches Ergebnis war die Erkenntnis, dass die erzreichsten Präparate die besten Ergebnisse erzielten. Für weitere Messungen sollte Nachdruck auf die Gewinnung möglichst hämatitreicher Präparate gelegt werden. Dabei sollten auch die Erkenntnisse der Münstertalstudie einfließen.

Tab. 14: Ergebnisse der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungen der Probe Ob 1a von MANKOPF & LIPPOLT (1997)

Magnetfraktion [A/E]	Lösungsrest [Gew.-%]	<sup>4</sup> He-Konz. [nl STP/g]	U-Konz. [ppm]	Th-Konz. [ppm]	Helium-index [Ma]	Gewichtetes Mittel
Ob 1a Hem 1, 200 - 400 µm						
0,25/12*	14	220 ± 7	7,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2	233 ± 9	237 ± 5
0,4/12	34	119 ± 6	3,9 ± 0,1	< 0,5	242 ± 22	
Ob 1a Hem 2, 100 - 200 µm						
0,35/15	17	84,0 ± 3,0	2,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	288 ± 19	276 ± 65
0,5/15	49	42,7 ± 1,7	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	317 ± 100	
0,7/15	50	25,8 ± 0,8	0,7 ± 0,1	< 0,6	270 ± 120	
1,2/15	79	13,1 ± 0,4	0,5 ± 0,1	< 0,6	187 ± 90	
Ob 1a Hem 2, 200 - 300 µm						
0,35/12	32	60,6 ± 1,8	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	283 ± 22	262 ± 18
0,45/12	62	39,5 ± 1,5	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	247 ± 16	
Ob 1a Hem 2, 300 -400 µm						
0,3/12*	23	77,6 ± 2,3	2,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1	259 ± 18	243 ± 41
0,48/12	45	51,3 ± 1,5	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	284 ± 19	
0,65/12	62	35,0 ± 1,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	234 ± 27	
0,8/12	74	17,0 ± 2,4	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	159 ± 32	

\*Ausgangspräparate von Ob 1a(neu)

Die Ergebnisse der Münstertal-Studie haben gezeigt, dass man die <sup>4</sup>He-Strahlenverluste korrigieren kann. Für Proben mit einem silikatischen Lösungsrückstand kleiner als 25 % kann man den <sup>4</sup>He-Strahlenverlust in erster Näherung mit dem prozentualen Anteil dieses Rückstands korrigieren. Führt man dies für die erreichsten Präparate jeder Korngröße durch, so erhält man für Probe Ob 1a Hem-1 ein Modellalter von 265 ± 15 Ma. Die Modellalter der Probe Ob 1a Hem-2 lägen dann bei etwa 325 ± 30 Ma (Korngrößen 100 - 200 µm und 300 - 400 µm). Der Helium-Index von Präparat Ob 1a Hem 2, 200 - 300 µm kann leider nur ungenügend korrigiert werden, da der Lösungsrückstand zu groß ist.

Nach dieser Interpretation muss man also davon ausgehen, dass es sich bei Ob 1a Hem-1 und Ob 1a Hem-2 um Hämatit unterschiedlichen Alters handelt. Der Hämatit in Präparat Hem-1 wurde im oberen Perm gebildet, der in Präparat Hem-2 im mittleren Karbon.

### 3.1.3.3 Beschreibung der Proben und Präparate

Es wurde versucht, mit dem Aufbereitungsverfahren, das auch bei den Schlossbergproben der Serie RB angewandt worden ist, drei möglichst erzeiche Präparate herzustellen.

Zur Gewinnung eines verbesserten Präparats der Probe Ob 1a (neu) wurden die Präparate Ob 1a Hem 1 (200-400, m 0,25/12) und Ob 1a Hem 2 (300 - 400 m 0,3/12) vereinigt und analog den Roteisenerzen aus dem Münstertal aufbereitet. Zu diesem Zeitpunkt wurde noch angenommen, der Hämatit in diesen Präparaten sei gleich alt.

Bei Probe Ob 4b (Abb 30a) handelt es sich um einen kollomorphen Hämatit. Durchsetzt wird das Stück von Klüften mit feinkörnigem Quarz und dünnen prismatischen Quarzkristallen. Nach G. MÜLLER (pers. Mitteilung) ist der Hämatit durch Umlagerung von Braunem Glaskopf entstanden. Bei Probe Ob 10 a (Abb. 30b) kommt der Hämatit in Form von kleinen Kristallen neben Baryt und Quarz vor.

Das Präparat von Probe Ob 4b besteht aus rot-schwarzen abgerundeten Körnern. Die splittrigen Körner des Präparats von Probe Ob 10b bestehen aus einem Aggregat kleiner Spekularit-Kristalle.

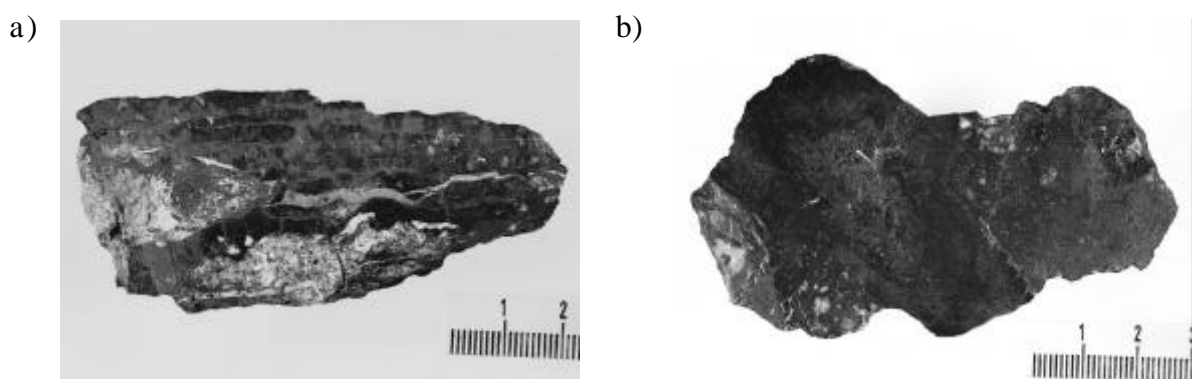


Abb. 30: Fotos von Anschnitten der Proben Ob 4b (a) und Ob 10a (b)

### 3.1.3.4 Messergebnisse

An den Präparaten wurden die Helium-, Uran- und Thoriumkonzentrationen bestimmt und daraus die Helium-Indizes berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Ergebnisse von  $(U+Th)/^4He$ -Untersuchungen an drei Hämatit-Proben des Obersexau-Ganges

Probe	Sieb-fraktion [ $\mu\text{m}$ ]	Lösungs-rückstand [Gew.-%]	$^4\text{He}$ -Konz. [nl STP/g]	U-Konz. [ppm]	Th-Konz. [ppm]	Helium-Index [Ma]
Ob 1a (neu)	200 - 400	9	$167 \pm 7$	$6,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$217 \pm 9$
Ob 4b	200 - 315	5	$381 \pm 12$	$20,1 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$149 \pm 5$
Ob 10a	315 - 500	16	$95 \pm 3$	$3,0 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$252 \pm 9$

Auffallend an den Ergebnissen ist der relativ große Uran-Gehalt der Probe Ob 4b, während die U-Konzentrationen der beiden anderen neuen Präparate in der Größenordnung der von MANKOPF & LIPPOLT bestimmten Werte liegen.. Die Helium-Indizes für die Proben Ob 1a (neu) und Ob 10a liegen bei Werten von 217 bzw. 252 Ma. Der Heliumindex der Probe Ob 4b ist mit 150 Ma dagegen relativ niedrig.

### 3.1.3.5 Diskussion der Messergebnisse

#### Probe Ob 1a (neu)

Diese Probe, das fraktionierte Mischpräparat aus den Präparaten Ob 1a Hem 1 und Ob 1a Hem 2, hat einen niedrigeren Helium-Index als die beiden Ausgangspräparate. Bei den Messungen von MANKOPF & LIPPOLT (1997) war bereits aufgefallen, dass das Alter der Teilprobe Hem-1 kleiner sein könnte als das der Probe Hem-2. Allerdings konnte wegen der Mittelung der Helium-Indizes aller Präparate und des mit dieser Mittelung einhergehenden großen Fehlers nicht gesichert werden, ob tatsächlich ein Altersunterschied zwischen den beiden Teilproben besteht. Nach der Messung des Mischpräparats ist dies jedoch wahrscheinlich, da sein Helium-Index noch kleiner ist als derjenige der Teilprobe Hem-1. Dies lässt sich am besten damit erklären, dass es sich zumindest bei Ob 1a

Hem-1 bereits um ein Gemisch zweier unterschiedlich alter Hämatit-Generationen handelte. Bei der weiteren Aufbereitung der Mischprobe Ob 1a wurde dann entweder durch die magnetische Fraktionierung oder durch die Handauslese unter dem Binokular die jüngere Hämatitgeneration bevorteilt, d. h. weiter angereichert. Inwieweit das Mischpräparat bereits das Endglied der Mischungsreihe ist, ist nicht bekannt. Auch Teilprobe Hem-2 könnte noch Anteile der jüngeren Hämatitgeneration enthalten haben. Nicht zu erklären ist damit, warum der U-Gehalt des Mischpräparats zwischen den Werten der Ausgangspräparate liegt, der Th-Gehalt und der Helium-Index aber unterhalb des jeweiligen jüngeren Wertes. Eine mögliche Erklärung wäre durch eine weitere, dritte Hämatitgeneration gegeben. Das ist allerdings eine reine Spekulation und müsste noch durch Messungen untermauert werden. Das Ergebnis der Messungen an Ob 1a (neu) bestätigt also die bereits in der Neuinterpretation der Daten von MANKOPF & LIPPOLT gemachte Annahme, dass es sich bei den Präparaten Ob 1a Hem-1 und Ob 1a Hem-2 um zwei unterschiedliche Hämatitgenerationen handeln müsse.

#### **Proben Ob 4b und Ob 10a**

Auch die Helium-Indizes der Proben Ob 4b und Ob 10a zeigen, dass es in dem Quarz-Hämatit-Barytgang südwestlich von Obersexau mindestens zwei Hämatitgenerationen gibt. Während der Helium-Index von Probe Ob 10a bei 250 Ma liegt und somit die Annahme einer permotriassischen Bildung (MANKOPF & LIPPOLT 1997) des Roteisenerzes stützt, ist das Modellalter der Probe Ob 4b wesentlich jünger. Der Altersunterschied lässt sich nicht durch unterschiedliche  $\alpha$ -Strahlenverluste erklären. Aufgrund der Lösungsreste müsste dieser Verlust bei Probe Ob 4b kleiner sein als bei Probe Ob 10a. In jedem Fall ist bei Probe Ob 4b ein  $\alpha$ -Strahlenverlust in der Größenordnung von 40 % unwahrscheinlich.

Einen weiteren Hinweis für eine Mehrphasigkeit der Hämatitbildung geben auch die unterschiedlichen Urankonzentrationen. Die Urankonzentration von Probe Ob 4b ist eine Größenordnung höher als die der Proben Ob 10a und Ob 1a Hem 2.

Nach diesen Erläuterungen kann man also davon ausgehen, dass mindestens zwei Phasen der Hämatitbildung vorliegen. Ob die jüngere Hämatitgeneration der Probe Ob 1a mit der jüngeren Hämatitgeneration übereinstimmt, die in Probe Ob 4b vorliegt, oder ob sie eine eigene Hämatitgeneration darstellt, müsste mit weiteren Messungen geklärt werden.

### **3.1.3.6 Fazit**

Die Diskussion der Roteisenerze vom Münstertal hat gezeigt, dass man mit Hilfe der Lösungsreste bereits eine grobe Korrektur der  $\alpha$ -Strahlenverluste vornehmen kann. Angewandt auf die Proben von Obersexau erhält man Modellalter von etwa 325, 290, 239 und 156 Ma. Danach kann man also davon ausgehen, dass es sich bei der älteren Hämatitgeneration um eine spätvaristische Bildung handelt, wie es auch WERNER & FRANZKE (1994) postulieren. Zu einer weiteren Bildung kam es im oberen Jura vor etwa 150 - 160 Ma. Indizien für eine weitere Hämatitbildung sind zwar vorhanden, müssen aber durch weitere Messungen noch bestätigt werden.

Eine Präzisierung der von Mankopf & Lippolt angegebenen Alter konnte mit den neuen Messungen nicht gegeben werden. Dies lag u. a. an dem im nachhinein als falsch angesehenen Lösungsansatz, ein Mischpräparat aus den beiden Teilpräparaten Hem-1 und Hem-2 herzustellen. Der Erfolg der Messungen liegt vielmehr im Nachweis eines wiederholten Hämatitabsatzes innerhalb eines Ganges. Es konnten sogar zwei Hämatitgenerationen in einem Handstück nachgewiesen werden. Zumindest zwei der von G. MÜLLER (pers. Mitteilung) beobachteten Hämatitgenerationen konnten mit den Messungen datiert werden. Probe Ob 10 besteht aus primär entstandenem kristallinem Hämatitg. Bei Probe Ob 4b handelt es sich um durch Umlagerung von Braunem Glaskopf entstandenen Hämatit. G. Müller sieht den aus Braunem Glaskopf entstandenen Hämatit als die jüngste Hämatitgeneration an. Diese Ansicht wird von den Ergebnissen der Messungen dieser Studie gestützt.

### **3.1.3.7 Zusammenfassung der Schwarzwald- und Vogesen-Ergebnisse**

Die vorausgehenden Fallstudien befassten sich mit Hämatit-Mineralisationen aus den beiden Rheingraben-Randgebirgen Schwarzwald und Vogesen. Es liegt daher nahe, sämtliche bisher an Hämatit aus diesen Gebirgen bestimmten U/He-Alter zusammenzufassen. In Abb. 31 ist die Abfolge der Hämatit-Mineralisation in Schwarzwald und Vogesen nach bisherigen Datierungen dargestellt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Datierungen fügen sich gut in das Bild früherer Arbeiten, nach denen es eine spätvaristische und eine mesozoische Hämatit-Mineralisation gibt.

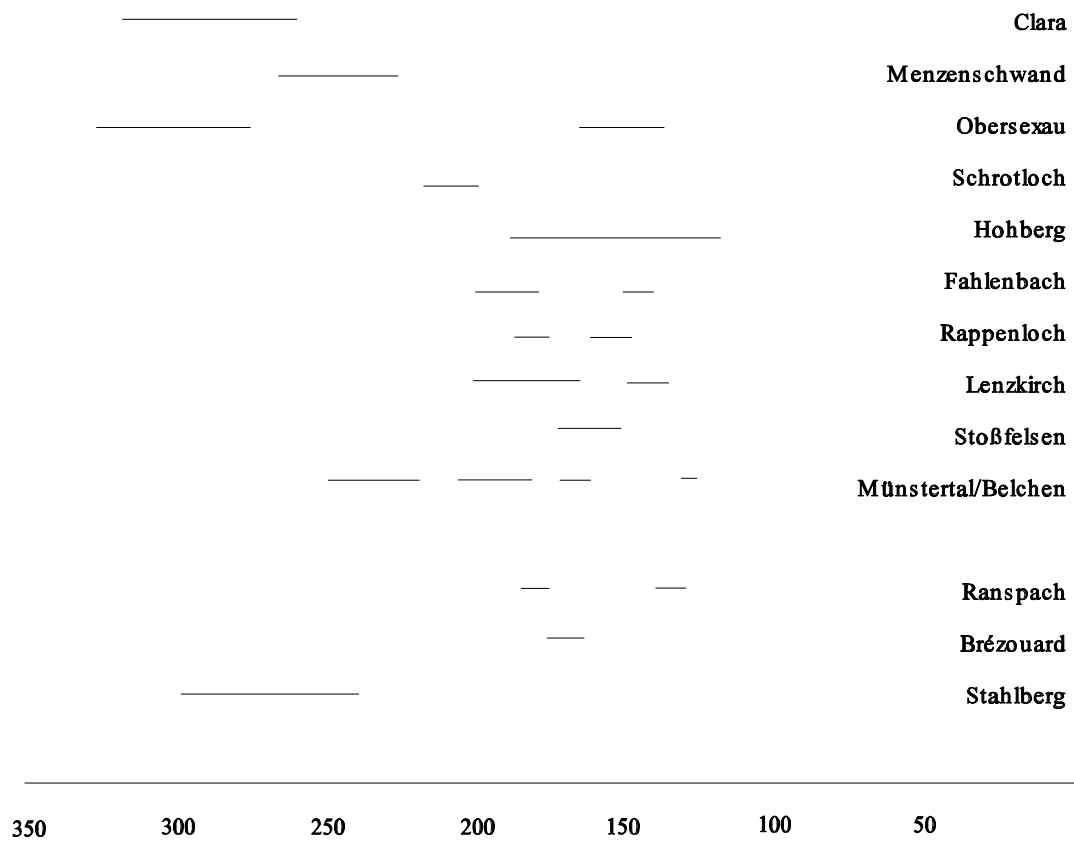


Abb. 31: Die Abfolge der Hämatit-Mineralisation in den beiden Rheingraben-Randgebirgen Schwarzwald und Vogesen nach den bisherigen Datierungen (umgezeichnet und ergänzt nach WERNICKE 1991 bzw. MANKOPF & LIPPOLT 1997).

### **3.1.4 Reicherze aus der Mt. Whaleback-Mine (Hamersley-Gebiet, Westaustralien) (Messbarkeit und Bedeutung von Bändererz-Hämatiten)**

Die größten Ansammlungen von oxidischen Eisenerzen findet man in Lagerstätten, die aus gebänderten Eisenerzen (Banded Iron Formation, kurz BIF) entstanden sind. Zu Ihnen gehören die Eisenlagerstätten des Eisernen Vierecks (Brasilien), von Hamersley (Australien), des Oberen Sees (USA) und Krivoi Rog (Rußland) etc. (vgl. BOTTKE 1981).

Am Beispiel der Mt. Whaleback-Mine (Hamersley-Gebiet, Australien, vgl. Abb. 36) wird im Folgenden geprüft, ob eine Datierung solcher Erze mit Hilfe der  $(U+Th)^4He$ -Methode analytisch möglich ist und welche Aussagen gemacht werden können. Dazu werden zunächst die Genesevorstellungen für diese Eisenerze dargelegt. Danach folgen ein Überblick über bisherige  $(U+Th)^4He$ -Arbeiten an solchen Reicherzen und ein geologischer Überblick über das Hamersley-Gebiet gegeben wird. Im Weiteren werden die Untersuchungen und ihre Konsequenzen beschrieben.

#### **3.1.4.1 Genesevorstellungen**

Die hier behandelten Erze sind aus Eisenformationen (IFs) entstanden. Diese hat JAMES (1954) als chemisch sedimentierte Gesteine definiert, typischerweise dünn geschichtet und/oder fein laminiert, mit mindestens 15 % sedimentärem Eisen und üblicher- wenn auch nicht notwendigerweise zwischengelagerten Quarzlagen. TRENDALL (1983a, b) ersetzte in der Definition die untere Grenze von 15 % durch einen "ungewöhnlich hohen Anteil an Eisen". Als gebänderte Eisenformationen (BIFs) definierte er diejenigen eisenreichen Sedimente, die eine regelmäßige Bänderung aufweisen.

Nach verbreiteter Ansicht sind die Quarz-Bändereisenerze durch Oxidation von im Tiefenwasser gelöstem Fe(II) zu Fe(III) entstanden (z. B. EWERS & MORRIS 1981). Als Bildungsort werden entweder Plattformen im Schelfbereich oder intrakontinentale Meere angenommen..

Für die Oxidation des Fe(II) sind drei Mechanismen vorgeschlagen worden, einer mittels Luftsauerstoff (z.B: HOLLAND 1973, DREVER 1974), ein inorganisch photochemischer (CAIRNS-SMITH 1978) und als drittes Oxidation als Nebenprodukt der Photosynthese (z.B. LEPP & GOLDICH 1964, CLOUD 1965, 1974). Eine ausführliche Diskussion der chemischen Prozesse, die



möglicherweise zur Bildung der gebänderten Eisenerze geführt haben, findet sich in EWERS (1983).

Nach der Ablagerung ist das Eisen in den gebänderten Eisenformationen gebietsweise durch sekundäre Prozesse angereichert worden. Zum Teil haben die daraus entstandenen Erze einen Eisenanteil von / 65 Gew.-% bekommen. In diesem Fall spricht man von Reicherzen.

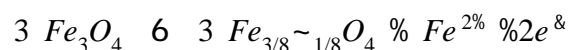
Für die Entstehung der Reicherze werden drei Anreicherungsprozesse diskutiert:

- Syngenetische Anreicherung (z.B. SCHORSCHER 1982, HOEFS et al. 1982)
- Supergene Anreicherung (z.B. MACLEOD 1966, MORRIS 1980, 1985)
- Hypogene Anreicherung (z.B. DORR 1962, KNEESCHAW 1975, LI et al. 1993, MARTIN et al. 1998, BARLEY et al. 1999)

Als Beispiele für die Entstehung der Reicherze durch supergene bzw. hypogene Anreicherung werden im Folgenden die Modelle von MORRIS (1985) und BARLEY et al. (1999) erläutert.

#### **a) Reicherz-Genesemodell nach Morris (1985)**

Morris unterscheidet prinzipiell zwei Arten von Erz: Martit-Goethit-Erz und Martit-(feinblättriger) Hämatit-Erz. Abb. 32 zeigt eine schematische Darstellung seines Modells. Im ersten Schritt wird das Eisen durch supergenes Lösen von Quarz, Silikaten und Karbonaten angereichert und das Fe(II) im Magnetit oxidiert. Dadurch entstehen Martit, Kenomagnetit und Goethit. Kenomagnetit ist eine Zwischenphase von Magnetit und Maghemit. Er entsteht hier durch anaerobe Oxidation:



Dieser Kenomagnetit wandelt sich durch Inversion in Hämatit oder durch Hydratation in Goethit um. Dadurch entsteht Martit-Goethit-Erz, welches im Laufe der Zeit noch anderen Prozessen unterworfen wird.

Im Falle, dass das Martit-Kenomagnetit-Goethit-Erz von Sedimenten überlagert und versenkt wird, können infolge der Druck- und Temperaturerhöhung Martit-(Feinblättriger Hämatit)-Goethit-Erze entstehen. Durch weitere supergene Lösungen wird Goethit herausgelöst und das Erz porös.

Durch die oben beschriebenen Prozesse können natürlich alle Zwischenprodukte entstehen, was die Vielzahl unterschiedlich,er aus gebänderten Eisenformationen entstandener, Eisenerze erklärt.



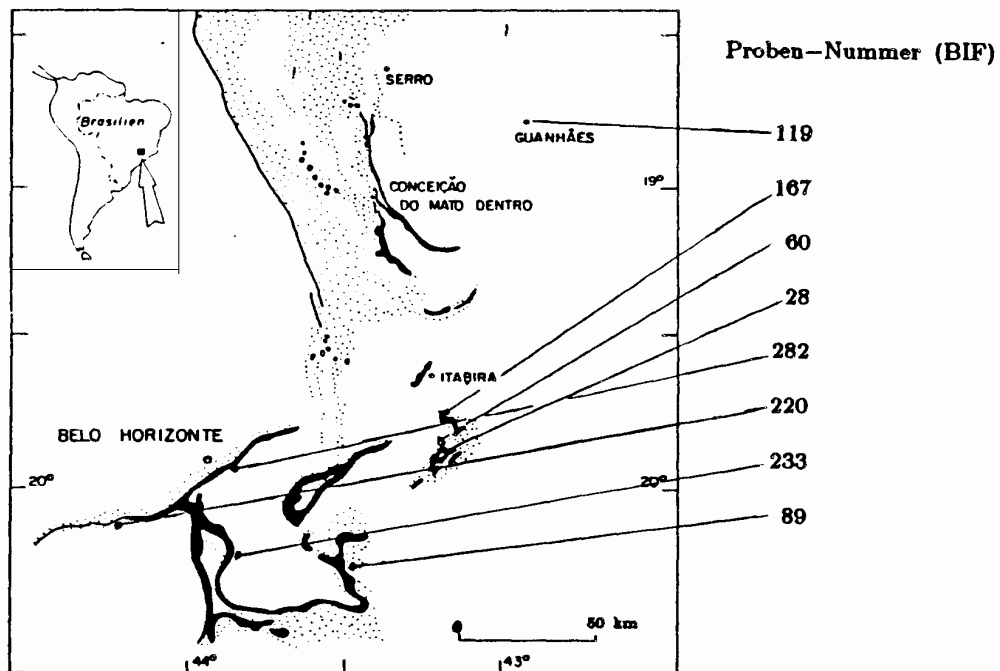


Abb. 33: Fundorte der von Bähr (1987) datierten Eisenerze aus dem Eisernen Viereck /Brasilien

Abb. 34 zeigt ein Histogramm, welches die Ergebnisse von K/Ar und Rb/Sr-Messungen an Glimmern und Feldspäten des Eisernen Vierecks wiedergibt. Nach HERZ (1970) können fünf thermische Ereignisse unterschieden werden (vor etwa 2700 Ma, 2000 Ma, 1350 Ma, 1000 Ma und 500 Ma), die zu diesen Alterswerten führten. Einige Messungen lieferten Alterswerte von etwa 1600 Ma und zwischen 700 und 850 Ma. Diese interpretierte HERZ (1970) als Rückstellalter durch das thermische Ereignis vor 500 Ma. Allerdings konnte er nicht ausschließen, dass es vor 700 Ma ein weiteres Ereignis gab.

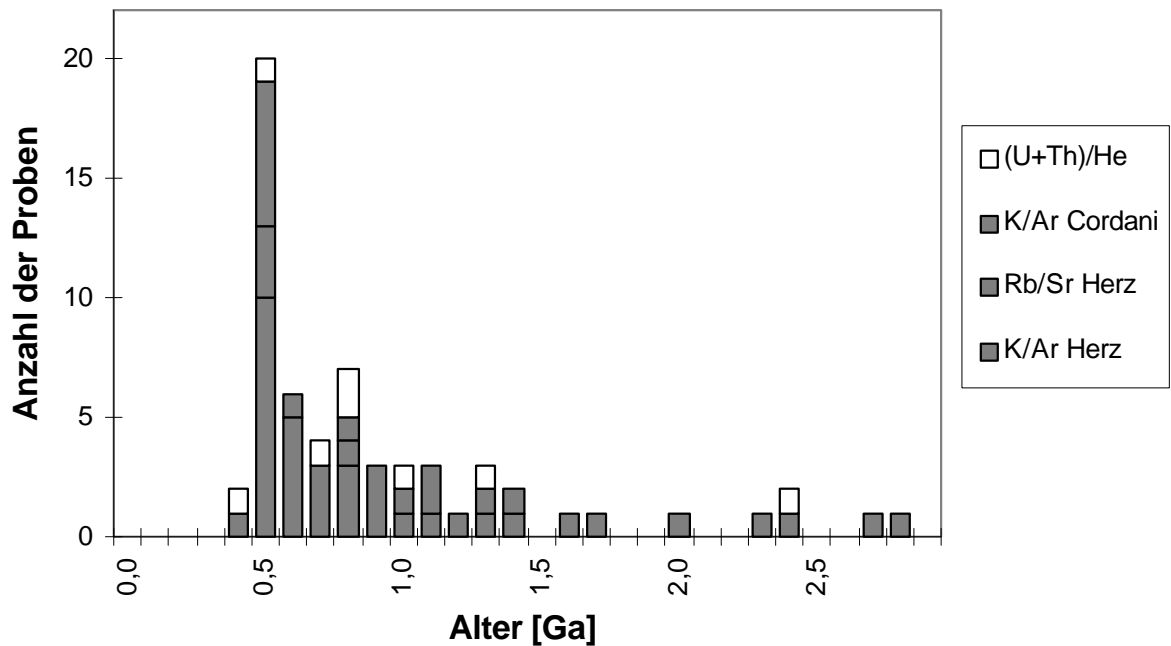


Abb. 30: Histogramm der Altersdaten aus dem Eisernen Viereck (nach Daten von HERZ 1970, CORDANI et al. 1980 und BÄHR 1987)

BÄHR (1987) führte  $(U+Th)/^4He$ -Messungen an den in Tab. 16 aufgeführten Proben durch.

Tab 16: Bezeichnung und Erztyp der von BÄHR (1987) untersuchten Hämatit-Proben aus dem Eisernen Viereck

Probenherkunft	No.	Erztyp
Morro Agudo Mine	(28)	Derberz
Andrada Mine	(60)	Reicherz
Samarco Mine	(89)	Reicherz
Guanhaes	(119)	Itabirit
Picarrao Mine	(167)	rekristallisiertes Erz
Corrego do Feiyao Mine	(220)	Derberz
Pico de Itabirito Mine	(233)	Reicherz
Arguas Claras Mine	(282)	rekristallisiertes Derberz

Die Fundpunkte (Abb. 33) sind über das gesamte Eisernen Viereck verteilt. Die Proben 220, 233 und 282 stammen aus dem westlichen Teil, die Proben 28, 60, 89 und 167 aus dem östlichen Teil des Eisernen Vierecks. Die Probe 119 stammt aus einer Lokalität ca. 160 km NNE von

Belo Horizonte in der Nähe von Guanhaes.

Tab. 17 zeigt die von BÄHR (1987) bestimmten He-, Th- und U-Konzentrationen sowie die <sup>4</sup>He-Indizes der oben genannten Proben. Nach Ansicht von Bähr (1987) hätten sich Alterswerte im Bereich von 500-600 Ma ergeben sollen, die von dem oben genannten thermischen Ereignis des Brasiliano-Zyklus eingestellt worden sind. In diesen Bereich fällt jedoch nur Probe 89. Den He-Index von 389 Ma führte er darauf zurück, dass die Probe 220 zu 30 % aus Magnetit besteht, welcher nicht so <sup>4</sup>He-retentiv wie Hämatit sei. Den He-Index von 2200 Ma von Probe 167 erklärt er als Messproblem durch große Uraninhomogenitäten innerhalb der Probe. Die anderen vermutlich zu hohen He-Indizes seien durch ererbtes Helium oder Uranmobilisationen bedingt. Eine weitere Möglichkeit wäre ein Heliumausgleich während der letzten Metamorphose.

Ein <sup>4</sup>He/(U+Th)-Korrelationsdiagramm (Abb. 35) liefert eine scheinbare Isochrone mit einem He-Index von  $710 \pm 70$  Ma und einem He-Achsenabschnitt von 20 nl STP/g.

Tab. 17: Messwerte der Proben aus dem Eisernen Viereck (Brasilien) (nach BÄHR 1987)

Probe	<sup>4</sup> He Konzentration [nl/g]	Uran Konzentration [ppm]	Thorium Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]
BIF 28	$168.8 \pm 2.5$	$1.18 \pm 0.07$	$0.3 \pm 0.2$	$1000 \pm 64$
BIF 60	$116.1 \pm 1.9$	$0.63 \pm 0.03$	$0.2 \pm 0.1$	$1281 \pm 56$
BIF 89	$31.80 \pm 0.67$	$0.41 \pm 0.01$	$0.6 \pm 0.5$	$536 \pm 51$
BIF 167	$367.2 \pm 5.8$	$0.85 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.4$	$2410 \pm 160$
BIF 237	$350.5 \pm 8.7$	$3.40 \pm 0.25$	$0.2 \pm 0.1$	$756 \pm 53$
BIF 282	$176.5 \pm 3.5$	$1.77 \pm 0.06$	$0.05 \pm 0.03$	$755 \pm 26$
BIF 220	$243.5 \pm 6.1$	$4.80 \pm 0.15$	$0.15 \pm 0.10$	$389 \pm 17$
BIF 119	$218.5 \pm 3.5$	$2.00 \pm 0.09$	$0.6 \pm 0.4$	$740 \pm 60$

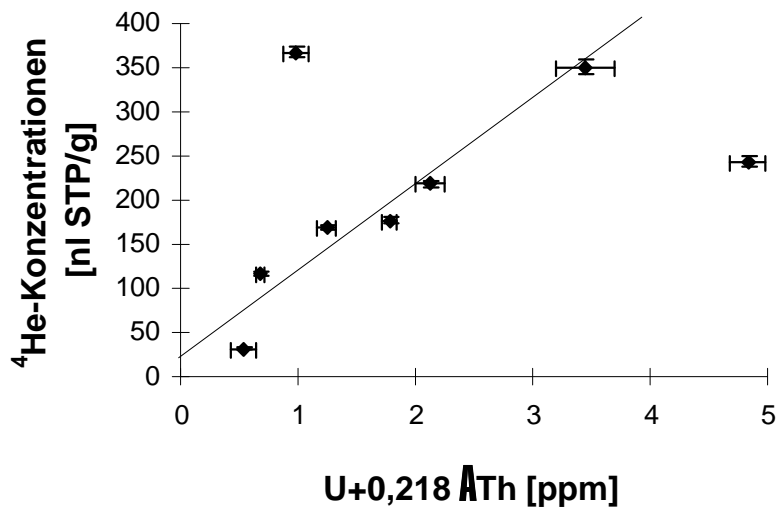


Abb. 35:  ${}^4\text{He}/\text{U} + 0,218 \text{ Th}$ -Korrelationsdiagramm. Ohne die beiden Ausreißerwerte liefert die Regressionsgerade einen  ${}^4\text{He}$ -Achsenabschnitt von  $21 \pm 30$  nl STP/g und einen Heliumindex von  $710 \pm 70$  Ma. Der Korrelationskoeffizient liegt bei 0,93.

Im Großen und Ganzen lassen nach Bähr (1987)  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ -Messungen an gebänderten Eisenerzen vernünftige Altersaussagen zu, d. h. solche wie sie auch die anderen Methoden liefern. Vergleiche mit K/Ar-Altern können Hinweise auf Metamorphosebedingungen liefern. Die von BÄHR (1987) durchgeführten Messungen zeigen, dass in den gebänderten Eisenerzen aus dem Eisernen Viereck ausreichend Uran vorhanden ist, um  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ -Untersuchungen durchzuführen. Die Thorium-Konzentrationen tragen ähnlich wie bei den hydrothermal gebildeten Hämatiten Europas nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur  ${}^4\text{He}$ -Produktion bei. Die  ${}^4\text{He}$ -Konzentrationen zeigen, dass der Hämatit der Bändereisenerze das Helium zumindest über die letzten 500 Ma bewahrt hat.

Obwohl das Gebiet eine Fläche von  $> 10\,000$  km<sup>2</sup> umfasst, ging Bähr von der Annahme aus, dass sämtliche Erzproben die selbe geologische Geschichte erlebt haben. Im Gegensatz dazu haben WERNICKE & LIPPOLT (1997a, b) an Hämatitproben vom Nonnenmattweiher, Schwarzwald, Deutschland und von Hohberg, Schwarzwald, Deutschland  ${}^4\text{He}$ -Indizes bestimmt, die verschiedene Bildungsphasen auf engstem Raum anzeigen. Die K/Ar-Messungen von HERZ (1970) und CORDANI et al. (1980) zeigen ebenfalls, dass in der Vergangenheit im Gebiet des Eisernen Vierecks unterschiedliche geologische Bedingungen vorlagen.

Für weitere Messungen, die klären sollen, welches Potenzial in (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungen an gebänderten Eisenerze liegt, sollten deshalb einheitliche Proben aus einem begrenzten Gebiet ausgewählt werden.

### 3.1.4.3 Geologische Beschreibung der Lagerstätte

Acht von zehn Proben stammen aus der Mt. Whaleback-Mine im Südosten des Hamersley-Distrikts (Abb. 36). Deswegen werden im Folgenden Hamersley-Gebiet und die Besonderheiten der Mt. Whaleback-Mine beschrieben.

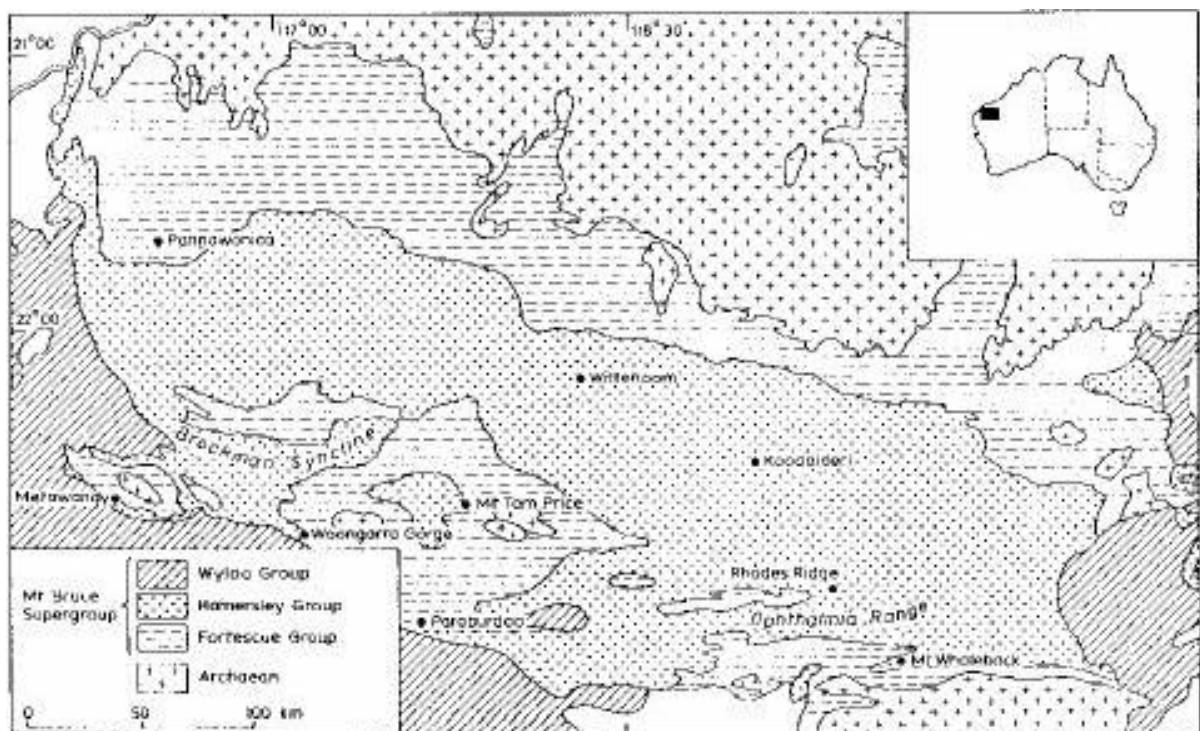


Abb. 36: Geologische Karte des Hamersley-Gebiets (aus EWERS & MORRIS 1981) mit Lage des Gebiets auf dem australischen Kontinent (Einsatz, rechts oben)

## A Das Hamersley-Gebiet

Das Hamersley-Gebiet befindet sich im Süden des Pilbara Kratons. Hier stehen auf einer Fläche von 100 000 km<sup>2</sup> die Gesteine der Mount Bruce Supergruppe an. Diese lässt sich stratigraphisch in die drei Einheiten Fortescue-, Hamersley- und Turee-Creek- & Wyloo-Gruppe unterteilen (Abb. 37):

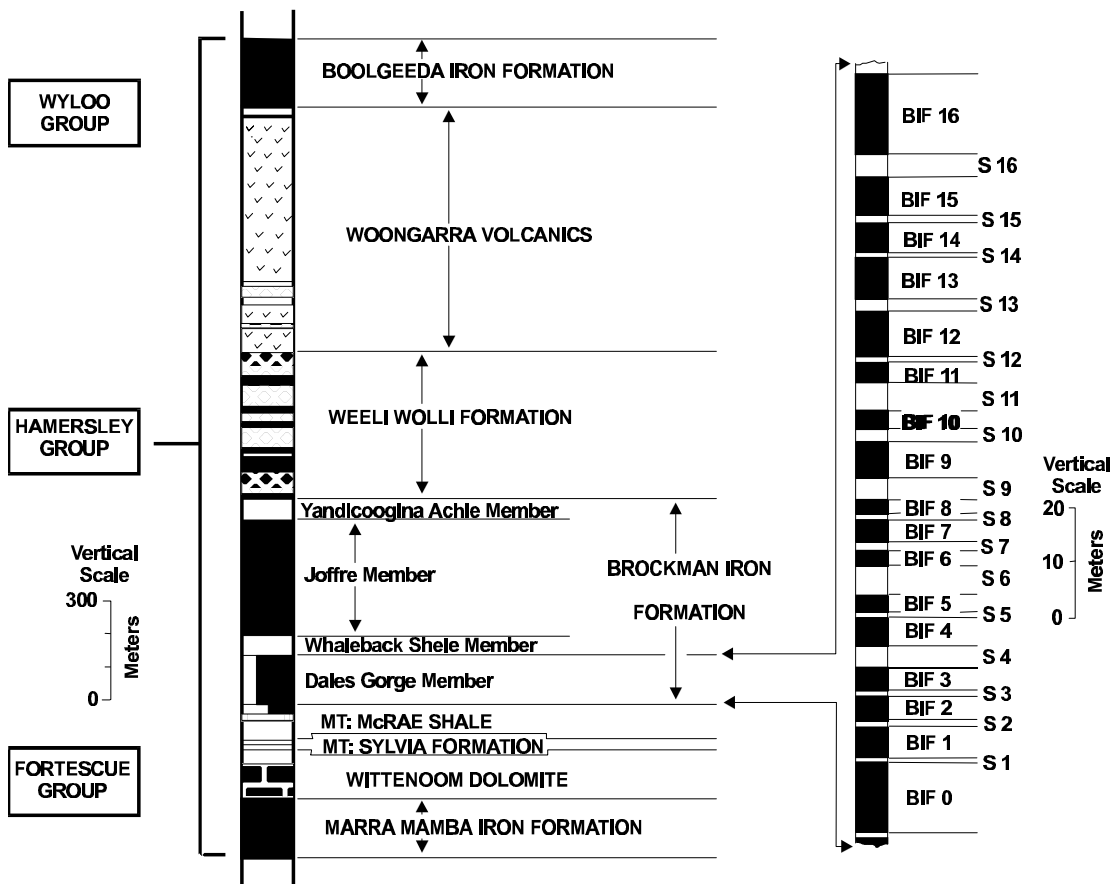


Abb. 37: Stratigraphisches Profil der Hamersley-Gruppe (links) und des Dales-Gorge-Schichtenglieds (rechts) (aus MORRIS 1980 nach TRENDALL & BLOCKLEY 1970). Lithologie: BIF: schwarz; Schiefer: weiß; Dolerit: kariert; Vulkanite: Haken; Dolomit: Ziegelsteinmuster

Die Hamersley-Gruppe besteht aus den fünf Eisenformationen. Diese sind: Marra-Mamba-Eisenformation, die Dales-Gorge- und Joffre-Schichtenglieder der Brockman-Eisenformation, die Weeli-Wolli-Eisenformation und die Boolgeda-Eisenformation. Dazwischengelagert sind Schiefer, Dolomite und Karbonate.

Die Tyree-Greek-Gruppe und die Wyloo-Gruppe bestehen aus klastischen Sedimenten. Eingeschaltet in die Sedimente der Wyloo-Gruppe sind der Cheela-Springs-Basalt mit einem Alter von  $2,21 \pm 0,02$  Ga (MARTIN et al. 1998) und die June-Hill-Vulkanite mit einem Alter von  $1,843 \pm 0,002$  Ga (PIDGEON & HORWITZ 1991). Die zeitlichen Beziehungen des südlichen Pilbara-Kratons sind in Tab. 18 dargestellt. Die Gesteine des Gebiets erlebten zwei Faltungen (TYLER & THORNE 1990), einmal in west-nordwestlicher Richtung (Ophthalmia-Faltung) und zum anderen in nordwestlicher Richtung (Ashburton-Faltung).



Die Ophthalmia-Faltung fand zwischen der Bildung des Woongara-Rhyolits vor  $2,449 \pm 0,003$  Ga (BARLEY et al. 1997) und der Bildung des Cheela-Springs-Basalts vor 2,21 Ga statt. Die Ashburton-Faltung beeinflusste noch die June-Hill-Vulkanite, ist also jünger als 1,84 Ga aber älter als der Boolaloo-Granodiorit mit einem Alter von  $1,64 \pm 0,02$  Ga (NELSON 1995). Nach MORRIS (1985) wurde das Gebiet vor etwa 1000 Ma von Schwärmen in nordöstlicher Richtung streichender Intrusivgänge intrudiert.

Tab. 18: Zeitablauf im südlichen Pilbara-Kraton (aus MARTIN et al. 1998) mit Zirkondaten (von <sup>1</sup>NELSON 1995, <sup>2</sup>PIDGEON & HORWITZ 1991, <sup>3</sup>MARTIN et al. 1998, <sup>4</sup>BARLEY et al. 1997, <sup>5</sup>TRENDALL et al. 1998)

Gruppe	Formation	Alter (Ma)	Geologisches Ereignis
Bangemall	Kiang Creek Irregully Mt. Augustinus-Sandstein Tringadee (=Coobarra)	$1638 \pm 14^1$	Bangemall-Becken-Bildung (intracontinental)
		Hiatus	Ashburton-Faltung
(obere)	Ashburton June-Hill-Vulkanite Duck-Creek-Dolomit Mt. McGrath	$1843 \pm 2^2$	Ashburton-Trog-Bildung (Kontinentalrand)
Wyloo		Hiatus	
(untere)	Wooly-Dolomit Cheela-Springs-Basalt Beasley-River-Quarzit	$2209 \pm 15^3$	Ophthalmian-Faltung und
Turee Creek	Kazput Koolbye Kungarra		McGrath-Trog-Bildung (Vorgebirgs-Becken)
	Boolgeeda		
Hamersley	Woongarra-Rhyolit	$2449 \pm 3^4$	Hamersley-Plattform- Bildung
	Weele Wolli	$2449 \pm 3^4$	
	Brockman	$2470 \pm 4^4$	
	Mt. Sylvia-McRae	Hiatus	
	Wittenoom	$2561 \pm 8^5$	
	Marra Mamba	$2597 \pm 5^5$	

Die meisten angereicherten Erze befinden sich im Dales-Gorge-Schichtenglied der Brockman Eisen-Formation mit einer stratigraphischen Dicke von etwa 150 m. Es überlagert den Mt.McRae-Schiefer und liegt unter dem Whaleback-Schiefer-Schichtenglied.

TRENDALL & BLOCKLEY (1968) unterteilten das Dales-Gorge-Schichtenglied in dreiunddreißig Makrobänder. Siebzehn "oxide facies banded iron-formation"- Bänder (BIF 0 bis BIF 16) wechseln mit sechzehn aus Schiefer, Quarz, Siderit und Ankerit bestehendem Bändern (S1 bis S16) ab (siehe Abb. 37, rechter Teil). Die BIF-Makrobänder haben eine Dicke von 2 bis 15 m,

wohingegen die S-Makrobänder nur etwa . 1 bis 5 m mächtig sind.

Die BIF-Makrobänder bestehen ihrerseits aus wechselnden Lagen von Quarz und feinkörnigem eisenreichen Material, von TRENDALL & BLOCKLEY (1970) als Quarz- bzw. Quarzmatrix-Mesobänder bezeichnet. Sie sind etwa 5-15 mm dick. Sowohl die Makro- als auch die Mesobänder können über das gesamte Hamersley-Becken verfolgt werden (EWERS & MORRIS 1981). Innerhalb vieler Quarz-Mesobänder ist eine noch feinere (0,2 - 1,5 mm) Mikrobänderung zu finden, in denen sich eisenhaltige Minerale mit Quarzlagen abwechseln. Nach TRENDALL & BLOCKLEY (1970) sind die Mikrobänder durch jahreszeitliche Schwankungen bei der Ablagerung entstanden. Die Dicke der Mikrobänder ist innerhalb eines Quarz-Mesobandes in etwa gleichbleibend. Der Eisengehalt der Quarz-Mesobänder liegt je nach Intervall zwischen den Mikrobändern bei 3 - 30 %, wohingegen die Quarzmatrix-Mesobänder im Durchschnitt etwa 40 % Eisen enthalten.

Die größten Eisenerz-Körper im Hamersley-Bezirk befinden sich in den Gebieten Mt. Tom Price, Mt. Whaleback und Paraburdoo. Darüber hinaus gibt es noch zahlreiche kleinere Erzlagerstätten. Die Lagerstätten treten häufig in Gebieten mit tektonischen Störungen auf und sind in der Nähe der heutigen Landoberfläche und damit notwendigerweise auch in der Nähe der Landoberfläche des Tertiärs zu finden (TRENDALL 1975).

Aus diesem Grund nahmen MACLEOD et al.(1963) und CAMPANA et al. (1964) an, die Reicherze seien durch supergene Alteration während des Tertiärs entstanden. Später meinte MACLEOD (1966), dass das Erz während eines über einen sehr langen Zeitraum andauernden supergenen Prozesses entstanden sei.

Paläomagnetische Messungen von PORATH (1967) an Hämatit deuteten auf ein Alter von 1500 bis 1600 Ma. Aufgrund weiterer paläomagnetischer Messungen schwächten PORATH & CHAMALAUN (1968) ihre Aussage auf ein präkambrisches Alter ab, was von MCELHINNY & EMBLETON (1976) als etwa 1,8 Ga interpretiert wurde.

Die Tatsache, dass man in Konglomeraten der Mt. McGrath-Formation (obere Wyloo-Gruppe) kieselsteingroße Erzkugeln vom Typ Martit-(feinblättriger) Hämatit fand, es jedoch keine Anzeichen für Erz dieser Art in älteren Schichten gibt, führte MORRIS (1980, 1985) zu der Ansicht, das Bildungsalter dieser Reicherze liege bei 1,8 Ga.

LI et al. (1993) interpretierten paläomagnetische Messungen an gebänderten Eisensteinen, Reicherzen, Dolomiten und Schiefen dahingehend, daß sowohl die Erze von Paraburdoo und

Mt. Tom Price als auch die nicht angereicherten gebänderten Eisenformationen während der paläoproterozoischen Ophthalmia-Faltung, d. h. vor etwa 2,2 Ga magnetisch überprägt wurden. Diese Überprägung ist nach ihrer Ansicht zeitgleich mit der Bildung der Reicherze.

MARTIN et al. (1998) fanden im Beasley-River-Quarzit (untere Wyloo-Gruppe) Konglomerate von Martit-(feinblättrigem) Hämatit-Erz. Dieses Erz muss also älter sein als der 2,21 Ga alte Cheela-Springs-Basalt sein.

## **B Die Mt. Whaleback-Mine**

Der Mt. Whaleback-Erzkörper wurde ausführlich von KNEESHAW (1975) beschrieben. Er liegt am südöstlichen Rand des Hamersley-Gebiets. Mit Erzreserven von mehr als tausend Megatonnen Reicherz ist er der größte Erzkörper des Gebiets.

Die Gesteine des Gebiets um den Mt. Whaleback sind mehrfach gefaltet. Nach Norden wird der Erzkörper durch die Ost-Nordost streichende Mt. Whaleback-Störung begrenzt, welche die Gesteine um 500 - 800 m verwirft. Diese Störung soll sich nach KNEESHAW (1975) nach den Faltungen ereignet haben.

Am Mt. Whaleback stehen folgende Gesteinsformationen der Mt. Bruce-Supergruppe an: Jeerinah Formation, Mt. Sylvia Formation, Mt. McRae Schiefer, Dales-Gorge-Schichtenglied, Whaleback-Schiefer-Schichtenglied und Joffre-Schichtenglied.

Der Erzkörper befindet sich vor allem im Dales-Gorge-Schichtenglied, wobei auch im Mt. McRae-Schiefer im Whaleback-Schiefer-Schichtenglied und im Joffre-Schichtenglied Teile des Erzkörpers zu finden sind.

Beim Erz der Mt. Whaleback-Mine handelt es sich um harten, schwach gebänderten Hämatit mit einer Porosität von ca. 20 %. Die Porosität nimmt mit der Tiefe ab. Das Erz hat einen Eisengehalt von nahezu 70 %. In den verschiedenen stratigraphischen Einheiten sind kaum Unterschiede im Erz auszumachen.

#### **3.1.4.4 Beschreibung der Proben und Präparate**

Die untersuchten Proben H 1 - H 10 (Tab. 19) wurden von Robert T. Pidgeon/Perth beschafft. Die Proben H 1 bis H 8 stammen aus den sechs Schichten des Mt. Whaleback-Erzkörpers: H 1 und H 2 aus Makroband BIF 1, H 3 bis H 6 aus den Makrobändern BIF 13 bis BIF 16 des Dales Gorge-Schichtenglieds, H 7 und H 8 aus dem Joffre-Schichtenglied.

Die Proben sind mehr oder weniger poröser Hämatit (Einzelbeschreibungen siehe Tab. 3). Je nach Porosität erscheinen die Sägeflächen glänzend oder matt (Abb. 38 a-c).

Die Proben H 9 und H 10 (Abb. 39) entstammen anderen Fundorten. Sie sind keine angereicherten Erze. H 9 ist ein Brauner Glaskopf aus einem Gang in der Marra-Mamba-Eisen-Formation im südlichen Teil der Weeli-Wolli-Antikline. H10 ist ein roter, gebänderter Eisenstein. Er stammt aus "Brunos Band" dem oberen Makroband der Mt. Sylvia-Formation auf der Nordseite der Angelo-River-Synkline. Der Braune Glaskopf H 9 ist ein aus zwei etwa 1 cm mächtigen Schalen bestehendes Handstück. Die beiden Schalen sind durch eine sehr dünne weiß-gelbe Phase voneinander getrennt. Die innere Schale zeigt Negativformen einer weiteren Schale. Seine Farbe ist, im Gegensatz zu den meist braun-schwarzen Glasköpfen der deutschen Mittelgebirge, gelb-braun.

Probe H 10 besteht aus zwölf etwa 0,5 cm dicken rotbraunen Eisensteinlagen, die von < 1mm dünnen weißen Quarzlagen getrennt sind. Die Roteisensteinbänder bestehen aus Eisenerz und Quarz und weisen ihrerseits eine Bänderung auf.

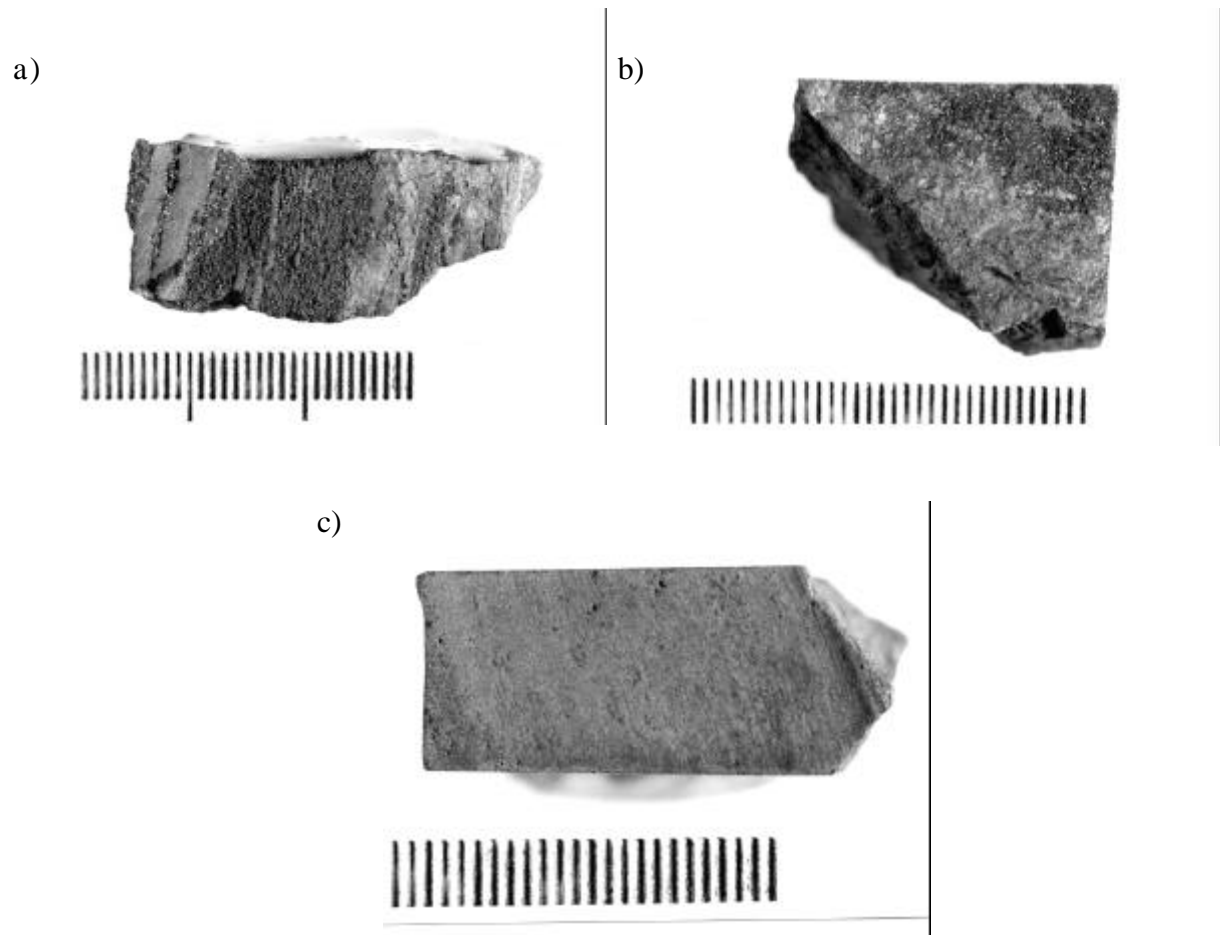


Abb. 38: Fotos der Hämatit-Proben H 1 (a), H 2 (b) und H 3 (c) als Beispiele für die Proben von Hamersley. H 2 weist eine poröse; H 3 eine metallisch glänzende, dichte Schnittfläche auf; Bei Probe H 1 wechseln poröse und dichte Schichten ab.

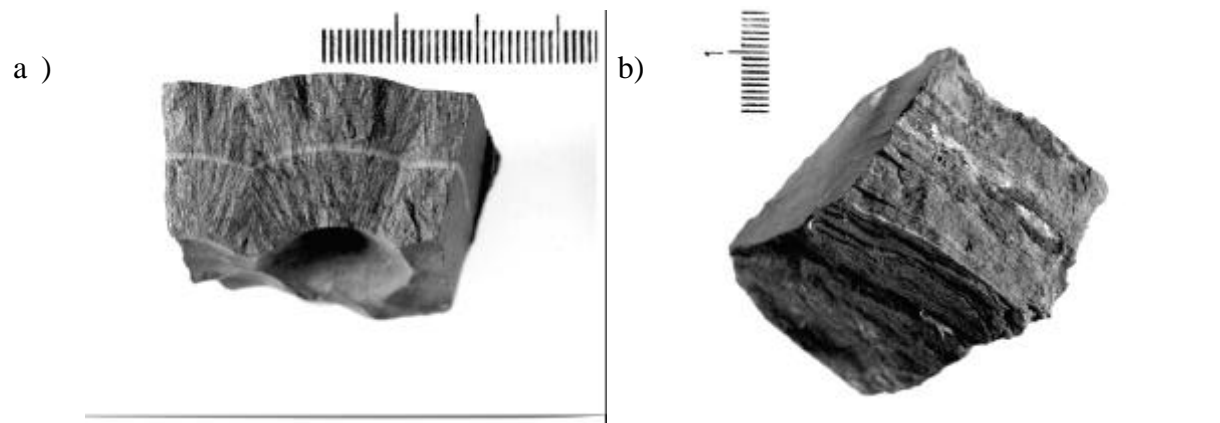


Abb. 39: Fotos der Eisenerz-Proben H 9 (Brauner Glaskopf, a) und H 10.(gebändertes Eisenerz, b).

Die Proben H1 bis H 9 bestehen fast vollständig aus Hämatit bzw. Goethit, so dass zur Herstellung der Messpräparate eine verkürzte Aufbereitung möglich war. Die Proben wurden zerkleinert, gesiebt und anschließend im Ultraschallbad geschlämmt. Bei Probe H 1, die aus parallelen Bändern von dichten und porösen Phasen besteht, wurden die unterschiedlich porösen Phasen (H 1 A, H 1 B), bei Probe H 9 die beiden Schalen (H 9 innen, H 9 außen) getrennt aufbereitet.

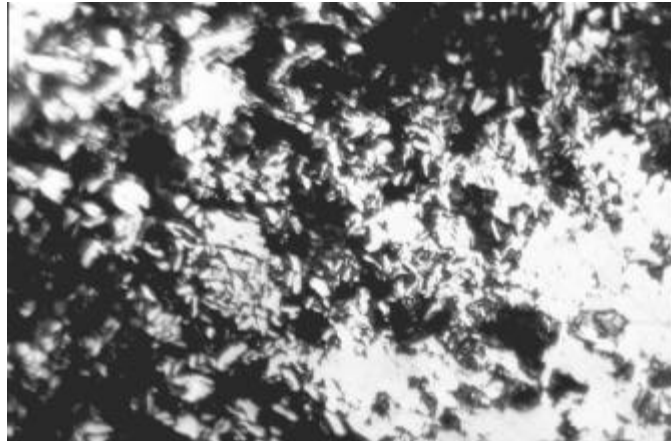
Die Körner von Probe H 10 waren nach ihrem Erscheinungsbild unter dem Binokular so stark mit Quarz verwachsen, dass die Herstellung eines reinen Hämatit-Präparats ohne Weiteres nicht möglich war. Die eisenreichen Körner wurden durch magnetische Separation angereichert. Einen Anhaltspunkt über den Verwachsungsgrad des Endpräparats gibt der Lösungsrückstand in heißer Salzsäure, der etwa 38 % beträgt.

Tab. 19: Beschreibung der Proben aus dem Hamersley-Gebiet

Probe	Beschreibung
Reicherze	
H 1	parallele Lagen dichten Eisenerzes wechseln mit porösen Lagen ab
H 2	dichtes derbes Erz
H 3	dichtes derbes Erz
H 4	poröses Erz, die Sägestellen sind matt, das Erz blättert ab
H 5	dichtes Erz, metallisch glänzende Sägestellen
H 6	poröses Erz, die Sägestellen sind matt, das Erz blättert ab
H 7	Lagen dichten Eisenerzes wechseln mit porösen Lagen ab
H 8	poröses Erz, die Sägestellen sind matt, das Erz blättert ab
Andere Erze	
H 9	zweischaliger Brauner Glaskopf, Farbe: gelb-braun, Schalen durch weiß-gelbe Schicht getrennt
H 10	gebänderter Eisenstein, rotbraune eisenreiche Bänder wechseln mit Quarzbändern ab

Unter dem Auflichtmikroskop (Abb. 40 a, b) sind bei den Proben H 1 bis H 8 sowohl größere zusammenhängende Hämatitphasen als auch die von MORRIS (1980, 1985) beschriebenen feinblättrigen Hämatitkristalle zu erkennen. Fremdphasen wurden unter dem Mikroskop nicht entdeckt.

a)



b)

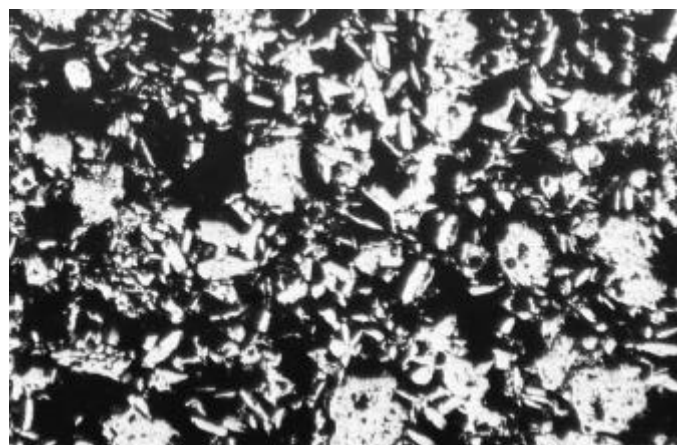


Abb. 40: Mikroskopische Aufnahmen von Anschliffen der Reicherz-Proben H 1 (a) und H 8 (b) (Bildbreite: 1,4 mm). Deutlich sichtbar sind die von MORRIS (1980) beschriebenen feinblättrigen Hämatitkriställchen.

REM-Untersuchungen an Anschliffen der Probe H 1 und H 8 ergaben  $\text{SiO}_2$ -Anteile von etwa 1,8 Gew.-% bzw. 1,2 Gew.-%. Probe H 8 enthält zudem etwa 0,7 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Solche Al-Gehalte wurden auch bei den Hämatiten aus den deutschen Mittelgebirgen gemessen. Die von MORRIS (1980) beschriebenen feinblättrigen Hämatitkristalle sind auch im REM-Bild von Probe H 8 zu erkennen (Abb. 41).

Bei den Proben H 1 bis H 8 handelt es sich nach allem zweifelsfrei um Erze vom Typ Martit- (feinblättriger) Hämatit (M-(mpl.)H). Probe H 9 dagegen ist ein kryptokristalliner Goethit und H 10 ein Quarz-Bänder-Eisenerz.

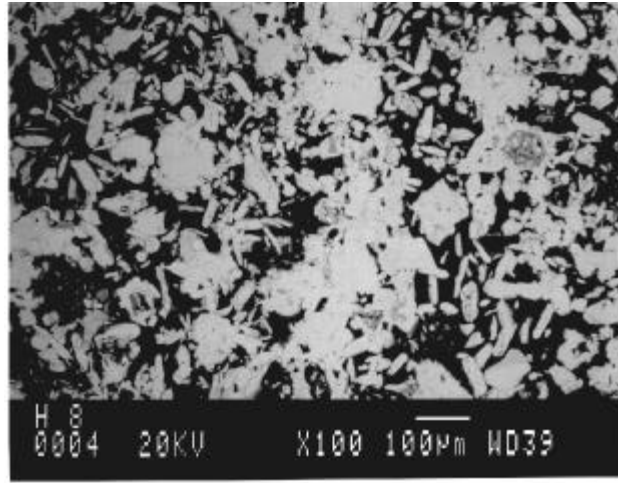


Abb. 41: REM-Aufnahme der Reich-Probe H 8. Auch hier sind die feinblättrigen Hämatitkriställchen zu erkennen. Bei der dunkleren Phase oben rechts handelt es sich um Quarz.

### 3.1.4.5 Messungen und Messergebnisse

Von allen Präparaten (315-500 µm) der genannten Proben wurden die Helium-, Uran und Thoriumkonzentration bestimmt und daraus die  $^4\text{He}$ -Indizes berechnet. Von Probe H 6 wurde das Entgasungsverhalten mit einer Stufenentgasung untersucht. Von den acht Reicherzproben H 1 bis H 8 wurde zusätzlich die Kaliumkonzentration bestimmt und von den Proben H 5 und H 6 der  $^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Gehalt.

#### A (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Bestimmungen

Tab. 20 zeigt die Ergebnisse der Helium-, Uran- und Thoriumkonzentrationsbestimmungen und die daraus berechneten Helium-Indizes. Die Reicherze H 1 A bis H 8 haben Heliumkonzentrationen im Bereich von 36,5 bis 236 nl STP/g, Urankonzentrationen zwischen 0,2 und 1,7 ppm und Thoriumkonzentrationen zwischen 0,04 und 1,6 ppm. Auffallend ist, dass die Proben aus dem Joffre-Schichtenglied höhere Thoriumkonzentrationen aufweisen als die Proben aus dem Dales-Gorge-Schichtenglied.



Tab. 20: Ergebnisse der Helium- Uran- und Thoriumkonzentrationsbestimmungen der Untersuchungen an Eisenerz-Proben aus dem Hamersley-Gebiet und die daraus berechneten He-Indizes

Probe	Strati- graphische Position	<sup>4</sup> He Konzentration [nl/g STP]	Uran Konzentration [ppm]	Thorium Konzentration [ppm]	Helium-Index [Ga]
Reicherze					
H 1A	Dales Gorge BIF 1	119 ± 4	0,76 ± 0,02	0,17 ± 0,05	1,10 ± 0,05
H 1B	Dales Gorge BIF 1	103 ± 3	0,72 ± 0,02	0,08 ± 0,05	1,04 ± 0,05
H 2	Dales Gorge BIF 1	73,2 ± 2,1	0,48 ± 0,01	0,06 ± 0,05	1,10 ± 0,05
H 3	Dales Gorge BIF 12 - 16	55,7 ± 1,5	0,36 ± 0,03	0,04 ± 0,03	1,12 ± 0,11
H 4	Dales Gorge BIF 12 - 16	118 ± 4	0,74 ± 0,02	0,05 ± 0,03	1,15 ± 0,06
H 5	Dales Gorge BIF 12 - 16	36,5 ± 1,2	0,20 ± 0,02	0,04 ± 0,03	1,27 ± 0,15
H 6	Dales Gorge BIF 12 - 16	236 ± 8	1,66 ± 0,03	0,26 ± 0,04	1,03 ± 0,04
H 7	Joffre	129 ± 4	0,42 ± 0,02	0,41 ± 0,04	1,75 ± 0,11
H 8	Joffre	185 ± 7	0,82 ± 0,02	1,58 ± 0,15	1,17 ± 0,08
Andere Erze					
H 9 Innen	Br. Gk.-Gang	0,21 ± 0,12	0,05 ± 0,01	0,11 ± 0,07	0,023 ± 0,011
H 9 Außen	Br. Gk.-Gang	0,3 ± 0,14	0,05 ± 0,01	< 0,07	0,043 ± 0,023
H 10	Mt. Sylvania	4,9 ± 0,3	0,13 ± 0,01	0,3 ± 0,1	0,197 ± 0,025

Im Vergleich mit den Bänder-Eisenerzen aus dem Eisernen Viereck sind die Urankonzentrationen etwas kleiner. Die Thoriumkonzentrationen der Proben aus dem Dales-Gorge-Schichtenglied liegen ebenfalls unter denen, die BÄHR (1987) an Proben des Eisernen Vierecks bestimmte. Die Proben aus dem Joffre-Schichtenglied haben etwas höhere Thorium-Gehalte.

Mit einer Ausnahme (H 7:  $1,75 \pm 0,11$  Ga) liegen alle Helium-Indizes im Bereich von  $1,1 \pm 0,2$  Ga. Das gewichtete Mittel dieser neun Helium-Indizes ist:  $1,1 \pm 0,1$  Ga.

Die Urankonzentrationen der Präparate H 9 Innen und H 9 Außen liegen mit  $0,05 \pm 0,01$  ppm nahe der Meßgrenze. Auch die Heliumkonzentrationen dieser Präparate ist sehr niedrig. Deswegen ergeben sich durch die großen relativen analytischen Fehler auch große Fehler bei der Berechnung der Helium-Indizes. Innerhalb ihrer Messfehler stimmen diese Indizes für H 9 überein. Es sind Tertiär-Alterswerte.

Bei Probe H 10 fällt auf, dass die Thoriumkonzentration mit  $0,3 \pm 0,1$  ppm größer als die Urankonzentration ist, die bei  $0,13 \pm 0,01$  ppm liegt. Das könnte ein Indiz für eine andersartige Entstehung der Probe sein. Zusammen mit dem gemessenen Heliumgehalt von  $4,9 \pm 0,3$  nl STP/g errechnet sich ein Helium-Index von  $197 \pm 25$  Ma.

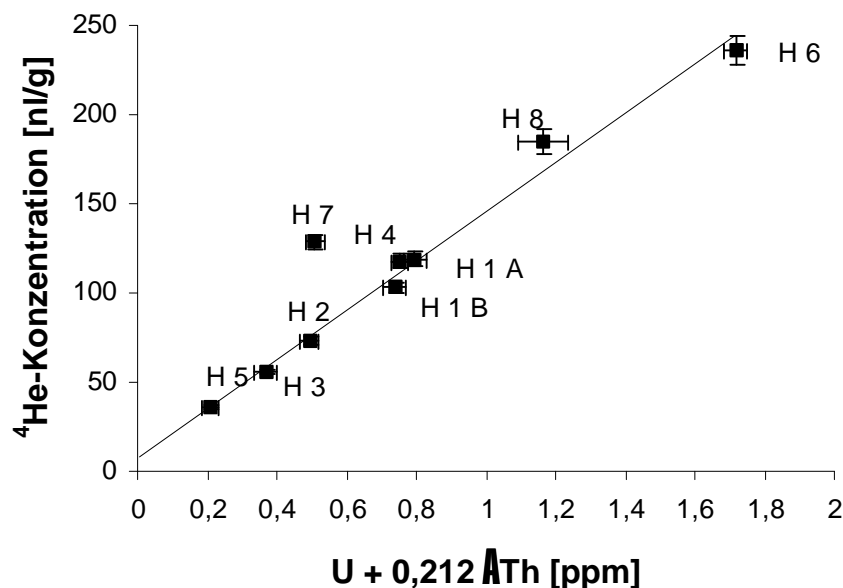


Abb. 42:  ${}^4\text{He}/(\text{U} + f_{\text{Th}} \text{ Th})$ -Diagramm ( $f_{\text{Th}} = 0,212$ ). Acht der neun Messpunkte liegen auf einer Geraden, aus deren Steigung man einen He-Index von  $1,12 \pm 0,06$  Ga berechnen kann. Der Achsenabschnitt liegt bei  $8 \pm 9$  nl STP/g Helium.

Abb. 42 zeigt das  $^4\text{He}/(\text{U}+f_{\text{Th}}\cdot\text{Th})$ -Korrelationsdiagramm der Proben H 1 bis H 8. Die Punkte der Proben H 1 bis H 6 und H 8 liegen auf einer Gerade. Aus der Steigung dieser Gerade erhält man einen  $^4\text{He}$ -Index von  $1,12 \pm 0,06$  Ga. Dieser stimmt gut mit dem Mittelwert aus den Einzelindizes dieser Proben überein. Der Achsenabschnitt liegt bei  $8 \pm 9$  nl STP/g Helium. Wie aufgrund des höheren Alterswerts erwartet, liegt der Punkt von Probe H 7 oberhalb der Gerade.

## B $^4\text{He}$ -Stufenentgasung

Um Erkenntnisse über die Entgasungscharakteristika der Mt. Whaleback-Hämatite zu gewinnen, wurde an Präparat H 6 (315 - 500  $\mu\text{m}$ ) eine Stufenentgasung durchgeführt. In Abb. 43 ist für dieses Präparat der differenzielle Gasverlust gegen die Temperatur aufgetragen. Deutlich ist zu sehen, dass nur ein dominierendes Entgasungsmaximum bei etwa 1000 EC vorhanden ist. Das liegt in dem Temperaturbereich, bei dem sich Hämatit im Vakuum in Magnetit umwandelt (800 EC bis 1000 EC). Ein kleines Maximum bei etwa 450 EC zeigt an, dass bei diesen Temperaturen geringe Heliummengen ( $< 5\%$ ) mit einer anderen Aktivierungsenergie entgasen.

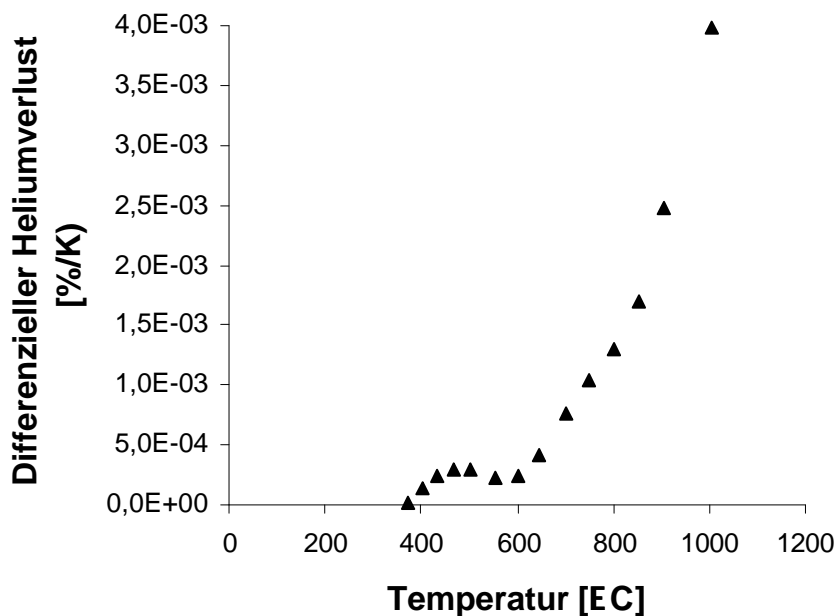


Abb. 43: Differenzieller Gasverlust  $dF/dT$  der Probe H 6 gegen die absolute Temperatur. Man erkennt nur ein wesentliches Entgasungsmaximum bei 1000 EC.

Aus den gemessenen fraktionellen Gasverlusten wurden mit den Gleichungen 9a bis 9c (Unterabschnitt 2.1.7.1) die Diffusionskoeffizienten  $D/R^2$  berechnet und ein Arrhenius-Diagramm (Abb. 44) erstellt.

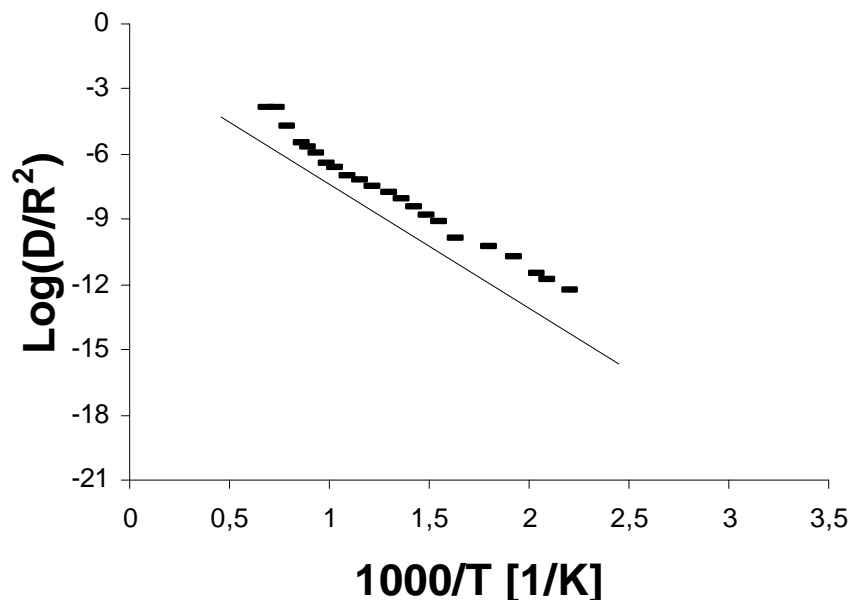


Abb. 44: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Hämatit-Probe H 6. Zum Vergleich ist die Entgasungsgerade von Spektularit nach LIPPOLT et al. (1993) eingezeichnet.

In der Abbildung sieht man deutlich, dass sich die Punkte bei niedrigen Temperaturen in einer Geraden anordnen. Bei etwa 600EC (entspricht  $1000/T \approx 1,1$ ) macht die Kurve einen Knick nach unten. Dies ist etwa beim Curie-Punkt von Hämatit. Die Punkte 1- 11 bilden eine Gerade, aus deren Steigung man eine Aktivierungsenergie von  $94 \pm 4$  kJ/mol berechnet. Der zugehörige  $\log(D_0/R^2)$ -Wert.

liegt bei  $-1,43 \pm 0,14 \log(1/s)$ . Berechnet man die Gerade nur mit den präziseren Punkten 7 bis 11 so erhält man eine etwas höhere Aktivierungsenergie von  $104 \pm 5$  kJ/mol und einen  $\log(D_0/R^2)$ -Wert von  $-0,69 \pm 0,46 \log(1/s)$ . Weiter ist denkbar, dass bis zu Schritt 5 vermehrt die kleinsten Körner entgast werden (vgl. FULDA & LIPPOLT 2000). Nach einer Übergangszone, während der Körner unterschiedlicher Größe entgast werden (vgl. BÄHR et al. 1993, LIPPOLT et al. 1997), liegen die Punkte 6 - 11 wieder auf einer Gerade. Die Diffusionsparameter, die aus der Regressions-Gerade der Punkte 6 - 11 folgen, haben die Werte  $\log(D_0/R^2) = 0,07 \pm 0,09 \log(1/s)$  bzw.  $E = 114 \pm 6$  kJ/mol.

Ein Vergleich mit früheren Arbeiten zur  $^4\text{He}$ -Diffusion in Hämatit zeigt, dass sich Probe H 6 ähnlich wie die Spekularite von Rimbach verhält (BOSCHMANN KÄTHLER 1986, LIPPOLT et al. 1993). Wie bei Probe Rimbach-1 ( $R = 204 \mu\text{m}$ ) ist bei den ersten Schritten ein flacheres Ansteigen der Gerade zu erkennen. Aufgrund der höheren Auflösung der Stufenentgasung von Probe H 6 (22 Schritte) kann man im Gegensatz zu Probe Rimbach-1 (10 Schritte) ein Abknicken der Kurve bei etwa 600EC (Curie-Punkt) beobachten. Aus diesem Grund dürfen zur Berechnung der Regressionsgerade nur Punkte unterhalb dieser Temperatur verwendet werden. Das Präparat der Hamersley-Probe verhält sich also ähnlich wie der Spekularit von Rimbach. Es scheint nur etwas kleinere Diffusionsweglängen aufzuweisen.

Die aus den Diffusionsparametern nach DODSON (1973) berechneten Schließtemperaturen sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 20: Nach DODSON (1973) berechnete Schließtemperaturen für  $^4\text{He}$ - in der Hämatit-Probe H 6 bei schneller und langsamer Abkühlung.

Ausgewertete Punkte	Schließtemperatur bei Abkühlgeschwindigkeit 1EC/Ma	Schließtemperatur bei Abkühlgeschwindigkeit 10EC/Ma	Schließtemperatur bei Abkühlgeschwindigkeit 100EC/Ma
1 - 11	8EC	24EC	43EC
7 - 11	50 EC	69EC	90 EC
6 - 11	97 EC	120EC	146EC

Bei tiefen Temperaturen ist davon auszugehen, dass langsame Abkühlung vorherrscht. Die ermittelten Schließtemperaturen sind niedrig. Eine relativ hohe Schließtemperatur von etwa 100 EC erhält man nur, wenn man zur Berechnung der Diffusionsparameter die Punkte 6 - 11 heranzieht.

## C K/Ar-Messungen

An allen Präparaten der Reicherze wurden K-Analysen durchgeführt. Die Kaliumkonzentrationen aller Proben lagen unterhalb der Messgrenze von 0,1 %. Ar-Analysen konnten aus Kapazitätsgründen leider nur an zwei Präparaten (H 5 und H 7) durchgeführt werden. Probe H 5 wies eine  $^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Konzentration von  $0,159 \pm 0,004$  nl STP/g auf. Für Probe H 7 wurde eine  $^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Konzentration von  $1,21 \pm 0,03$  nl STP/g gemessen. Daraus ergeben sich  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Verhältnisse von  $229 \pm 10$  bzw.  $107 \pm 6$  für die beiden Proben.

Berechnet man mit den oben genannten Grenzwerten der Kaliumkonzentration K/Ar-Alter, so müssten die Proben älter als 40 bzw 290 Ma sein. Um K/Ar-Alterswerte in der Größenordnung der He-Indizes zu erhalten, dürften in den Proben nur 0,0025 Gew.-% bzw. 0,019 Gew.-% Kalium vorhanden sein.

### 3.1.4.6 Diskussion der Messergebnisse

Im folgenden wird zunächst diskutiert, inwieweit mögliche Fehler aus den bekannten Fehlerquellen der Methode, wie gewöhnliches Helium oder Heliumverluste durch Diffusion ausgeschlossen werden können. Anschließend erfolgt eine Interpretation der Messergebnisse.

## A Mögliches gewöhnliches Anfangshelium

BÄHR (1987) hat als Ursache für die vermutlich zu hohen He-Indizes der brasilianischen Bänder-Eisenerze angenommen, dass sie Helium ererbt hätten. Im folgenden werden Indizien besprochen, die dafür sprechen, dass bei den Hamersley-Proben kein gewöhnliches Helium in Mengen vorhanden ist, welche die He-Indizes stark erhöhen:

- Der Achsenabschnitt der Mt. Whaleback-Proben liegt mit  $8 \pm 9$  nl STP/g Helium im Bereich des Nullpunktes, zeigt also kein bzw. allenfalls wenig gewöhnliches Helium an.
- Peaks bei niedrigen Temperaturen ( $< 600\text{EC}$ ) im Entgasungs-Diagramm, in dem die differenzielle Gasmenge  $dF/dT$  gegen die Temperatur aufgetragen ist, werden oft als Anzeichen für Flüssigkeitseinschlüsse gedeutet (z.B. EUGSTER et al. 1995, PETTKE et al. 1997). Das Maximum bei niedrigeren Temperaturen im Entgasungsdiagramm der Probe H 6

repräsentiert weniger als fünf Prozent der gesamten Heliummenge, d. h. höchstens fünf Prozent stammen aus Flüssigkeitseinschlüssen.

- Die  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnisse der Proben H 5 bzw. H 7 liegen bei 230 bzw. bei 107. Dies liegt innerhalb des Bereichs, der für Messungen an terrestrischen Fluiden und an Flüssigkeitseinschlüssen angegeben wird (MAMYRIN & TOLSTIKHIN 1984, STUART et al., 1995, PETTKE et al. 1997). Aufgrund des Entgasungsverhaltens von Probe H 6 können aber zumindest bei dieser Probe Flüssigkeitseinschlüsse, in denen mehr als fünf Prozent des Gesamtheliums vorkommen, ausgeschlossen werden. Daraus folgt, dass die gegenüber dem durchschnittlichen  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Verhältnis der Erdkruste (5 - 7; ZARTMAN et al. 1961) erhöhten  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}(\text{rad})$ -Verhältnisse der Proben H 5 und H 7 im Wesentlichen durch in-situ Zerfälle von Uran entstanden sind.
- Es gibt kein Anzeichen für Exzess-Argon in den Proben H 5 und H 7. Das radiogene  $^{40}\text{Ar}$  könnte auf geringe Mengen von Kalium zurückzuführen sein.
- Bisher wurde bei  $(\text{U}+\text{Th})/^{40}\text{Ar}$ -Datierungen an Hämatitproben kein gewöhnliches Helium festgestellt. Die Ergebnisse der rezent gebildeten Eisenerze legen nahe, dass die oxidischen Eisenerze nicht dazu neigen, gewöhnliches Helium in größeren Mengen einzubauen. Aufgrund dieser Argumente kann die Anwesenheit von gewöhnlichem Helium zwar nicht vollständig ausgeschlossen, aber als eher unwahrscheinlich angesehen werden.

## **B Heliumverluste durch Diffusion**

Als häufigste Ursache für Heliumverluste gilt  $^4\text{He}$ -Diffusion (vgl. HURLEY 1954). Das Arrheniusdiagramm (Abb. 44) zeigt, dass sich das Präparat der Probe H 6 (315 - 500  $\mu\text{m}$ ) ähnlich verhält wie die von BOSCHMANN KÄTHLER (1986) gemessenen Spekularitpräparate von Rimbach (Rimbach-1; 204  $\mu\text{m}$ , Rimbach-2; 60  $\mu\text{m}$ ). Allerdings ist die  $^4\text{He}$ -Retentivität des Hamersley-Präparats kleiner, was mutmaßlich auf kleinere effektive Diffusionsweglängen bei diesem Präparat hinweist. Die Körner des Präparats H 6 (315 - 500  $\mu\text{m}$ ) setzen sich aus vielen kleineren Kristallen zusammen und somit ist die wahre Korngröße des Präparats wesentlich kleiner als es durch die Siebgrößen vorgegeben wird.

Bezüglich der Arrhenius-Kurve in Abb. 44 wurden aus drei Regressionsgeraden die Diffusionsparameter berechnet. Sie sind bezüglich möglicher  $^4\text{He}$ -Verluste unterschiedlich

signifikant. Gerade 1 wird durch die Punkte 1 - 11 festgelegt. Dies sind alle Messpunkte bis zum Abknicken der Kurve bei etwa 600EC. Gerade 2 wird von den Messpunkten 7 - 11 gebildet. Die ersten sechs Messpunkte, die auch einen größeren analytischen Fehler aufweisen, spiegeln vermutlich die Entgasung der kleinsten Körner (Staubfraktion) des Präparats wider und wurden bei der Berechnung weggelassen. Bei Gerade 3 wurden zur Berechnung der Ausgleichsgeraden die Messpunkte 6 - 11 benutzt. Der im Unterschied zu Gerade 2 hinzugenommene Messpunkt 6 hat allerdings einen großen analytischen Fehler.

Als am relevantesten werden die Parameter angesehen, die sich aus der Berechnung von Gerade 2 ergeben. Die aus den Parametern dieser Kurve nach DODSON (1973) berechneten Schließtemperaturen für langsame und schnelle Abkühlung liegen zwischen 50 und 90EC bei relativ niedrigen Temperaturwerten.

Da im gesamten Gebiet Goethit vorhanden ist, der nicht in Hämatit umgewandelt worden ist, stellt MORRIS (1985) aufgrund von thermodynamischen Überlegungen fest, dass die Temperaturen, denen die Reicherze seit ihrer Bildung unterworfen waren, 100EC nicht überschritten haben.

Aufgrund von Sauerstoffisotopenmessungen an Quarz und Hämatit aus dem Hamersley-Gebiet geben MÜLLER et al. (1986) und HOEFS (1992) als maximale Temperatur, denen die Hämatite unterworfen waren, 140EC an. BARLEY et al. (1999) haben in Zonen, in denen nicht angereicherte gebänderte Eisenerze in Reicherze übergehen, Quarz- und Karbonatgänge nachgewiesen, in denen Hämatit vorkommt. Aufgrund von Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen im Quarz postulieren sie für die Bildung der Quarzgänge und damit für die Anfangsphase der Reicherzbildung Temperaturen von 150 - 250EC. POWELL et al. (1999) bestimmten ebenfalls Homogenisierungstemperaturen an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzgängen. Sie geben Temperaturen von 200 - 400EC an, die sie durch Sauerstoffisotopenmessungen an Quarz und Hämatit bestätigten.

Man kann also davon ausgehen, dass die Bildungstemperaturen der Reicherze zwischen 150 EC und 400 EC lagen. Nach ihrer Abkühlung waren sie keinen Temperaturen mehr ausgesetzt, die 140 EC überschritten. Die gegenwärtige Oberflächentemperatur am Mt. Whaleback liegt im Sommer bei etwa 40EC, im Winter sinkt sie bis auf 4EC (KNEESHAW 1975).

Löst man die  $^4\text{He}$ -Differenzialgleichung für Akkumulation und Diffusion (Gl. 10 Abschnitt 2.1.7.4) für konstante Temperaturen innerhalb eines Intervalls um die Schließtemperatur herum,



so zeigt sich, dass nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht eintritt, bei dem sich der messbare He-Index nicht mehr ändert. Diesen He-Index kann man mit der Gleichung  $t = (1/15)(D/a^2)^{-1}$  (vgl. Wolf et al. 1998) berechnen. Aus dieser Beziehung und den gemessenen  $^4\text{He}$ -Indizes von 1,1 Ga erhält man  $D/a^2 = 1,9 \cdot 10^{-18} \text{ 1/s}$ . Legt man diesen Punkt auf die extrapolierte Arrheniusgerade, so ergibt sich eine Temperatur von etwa 47°C. Für die Erreichung des Gleichgewichts wäre aber eine Zeit von mehr als 8 Ga nötig.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass allenfalls ein Teil des Heliums diffusiv verloren gegangen ist. Bei Temperaturen von 36°C läge der Wert des Verlustparameters  $d^2 = (a^2 \cdot t)/D$  bei 10. Nach NICOLAYSEN (1957) könnte man bei diesem Wert des Parameters  $d$  aus dem gemessenen Alter ein wahres Alter von etwa 2,2 Ga folgern.

Die Temperaturen, denen die Erze in dieser langen Zeit ausgesetzt waren, waren mit Sicherheit nicht konstant. Man kann aber aus den Daten folgern, dass in dieser Zeit die Temperaturen, denen die Proben ausgesetzt waren, nicht sehr hoch waren.

Demnach müsste Probe H 7, mit dem Helium-Index von 1,75 Ga, insgesamt kühler gelagert worden sein, da diese Probe mehr Helium bewahrt hat. Man kann aber auch ererbtes Helium nicht ausschließen.

Eine Alternative dazu wäre, dass die Proben durch ein episodisches geologisches Ereignis zurückgestellt wurden und seitdem keine He-Verluste mehr erlitten haben. Ein Hinweis auf ein thermisches Ereignis geben Gangintrusionen im Hamersley-Gebiet, die nach MORRIS (1985) vor etwa 1000 Ma entstanden sind. Ein Beweis für eine der beiden Hypothesen - kontinuierlicher leichter He-Verlust oder kompletter Heliumverlust durch ein geologisches Ereignis - lässt sich aber nicht erbringen. Denkbar wäre auch eine Überlagerung beider Prozesse.

Setzt man für die Brauner-Glaskopf-Probe H 9 den in Abschnitt 3.2.2.3 durch Vergleich mit Rotem Glaskopf ermittelten Diffusionskoeffizienten in die Differenzialgleichung für Akkumulation und Diffusion ein, so ergibt sich bei einem gemessenen Alter von 30 Ma ein  $^4\text{He}$ -Verlust von etwa 10 %. Aufgrund der niedrigen Konzentration radioaktiver Mutternuklide sind aber Beiträge von gewöhnlichem Helium bei dieser Probe nicht unwahrscheinlich.

Probe H 10 hat wahrscheinlich ein ähnliches Diffusionsverhalten wie die Roteisenerze von Rammelsbach.  $^4\text{He}$ -Verluste durch Diffusion sind bei einem Alter von 200 Ma nur in geringem Ausmaß zu erwarten. Dagegen sind  $\alpha$ -Strahlenverluste bei dieser Probe eher unwahrscheinlich.

## C Interpretation

### a) Reicherze (Proben H 1 - H 8) aus der Mt. Whaleback-Mine

Nach der vorangehenden Diskussion ist das Vorhandensein von gewöhnlichem Helium unwahrscheinlich,  $^4\text{He}$ -Diffusionsverluste sind dagegen wahrscheinlich.

Zunächst einmal ist klar, dass man mit der  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$ -Methode bestenfalls den Zeitpunkt der letzten Umkristallisation der Hämatite datieren kann. Die Umkristallisation ist nach verbreiteter Ansicht mit der Bildung der Martit-(feinblättriger) Hämatit-Reicherze gleichzusetzen (z.B. MORRIS 1980, 1985, POWELL et al. 1999, BARELEY et al. 1999). MORRIS (1985) hält die Martit-(feinblättriger) Hämatit-Erze als vor etwa 1,8 Ga gebildet, da dieser Erztyp in Konglomeraten der Oberen Wyloo-Group gefunden wurden. Dieses Alter liegt im Bereich des He-Indexes von Probe H 7. In diesen Altersbereich fällt auch die Faltung im Ashburton-Faltengürtel des südlichen Hamersley-Gebiets. Temperaturerhöhungen in der Geschichte der Erze können die  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$ -„Uhr“ teilweise oder ganz zurückstellen.

Geht man zunächst von der Annahme aus, die Proben hätten Helium quantitativ bewahrt, so wären die Proben H 1 bis H 6 und H 8 vor etwa 1,1 Ga durch ein geologisches Ereignis zurückgestellt worden. Probe H 7 mit einem Helium-Index von 1,75 Ga wäre von diesem Ereignis nicht in vollem Maß beeinflusst worden.

Vor etwa 1000 Ma sei das Gebiet von Schwärmen nordöstlich streichender Gänge intrudiert worden. Das war vermutlich mit Temperaturerhöhungen verknüpft. TYLER (1990) gibt für die Intrusivgänge einen weiten Altersbereich von 1600 bis 1100 Ga an.

Die He-Indizes der meisten Proben liegen bei 1,1 Ga. Sollte die oben gemachte Annahme, dass Helium nur während episodischer Ereignisse verloren ging, wahr sein, so wären die Proben zu diesem Zeitpunkt wohl durch die Temperaturerhöhungen im Zuge der Intrusionen zurückgestellt oder gebildet worden.

In diesem Falle wären die gemessenen He-Indizes mit der geologischen Entwicklung des Gebiets vereinbar.

Auch die Annahme von variablen kontinuierlichen Heliumverlusten ist nicht abwegig. Man kann aufgrund der vorhandenen Daten nicht entscheiden, ob die Proben während der beiden oben genannten Ereignisse gebildet bzw. zurückgestellt wurden oder ob sie kontinuierliche Heliumverluste erlitten haben. Sind aber die Diffusionsdaten von Präparat H 6 (315 - 500  $\mu\text{m}$ )

auf die anderen Proben übertragbar, so sind kontinuierliche  $^4\text{He}$ -Verluste wahrscheinlicher. Denn schon bei Temperaturen der Erze im Bereich von 30 - 40°C während ihrer gesamten Geschichte lässt sich ein  $^4\text{He}$ -Verlust in der Größenordnung von 50 % erklären.

Eine mögliche Entscheidungshilfe wäre die Kenntnis des gesamten Temperaturverlaufs, denen die Proben ausgesetzt waren.

Mit Sicherheit kann man aber sagen, dass die Proben vor mindestens 1,1 Ga gebildet worden sind. Ein tertiäres Alter wie es z.B. von MACLEOD et al. (1963) angenommen wurde, ist also auszuschließen.

### **b) Proben H 9 und H 10**

Von der Braunen-Glaskopf-Probe H 9 wurden zwei Präparate datiert (H 9 Innen, H 9 Außen). Die Urankonzentrationen sind sehr klein, so dass die Fehler der He-Indizes sehr groß sind. Die He-Indizes stimmen innerhalb dieser großen Fehler miteinander überein. Ihr gewichtetes Mittel liegt bei  $29 \pm 14$  Ma. Mögliche  $^4\text{He}$ -Verluste durch Diffusion sollten nach der im vorausgehenden Abschnitt durchgeführten Abschätzung bei etwa 10 % liegen. Ein Beitrag von gewöhnlichem Helium zur Gesamtheliummenge ist anzunehmen. Die Probe ist also wahrscheinlich im Tertiär gebildet worden. Eine weitere Eingrenzung des Altersbereichs ist aufgrund des möglichen Beitrags von gewöhnlichem Helium nicht sinnvoll.

Daraus folgt, dass in den gebänderten Eisensteinen des Hamersley-Gebiets noch im Tertiär eisenreiche Flüssigkeiten zirkulierten. Das bedeutet, dass lokal die Bildung der Martit-Goethit-Erze durch supergene Anreicherung (MACLEOD 1966, MORRIS 1980, 1985) bis ins Tertiär andauert haben könnte.

Das Präparat von der Eisenerz-Probe H 10 ist stark mit Quarz verwachsen. Der Lösungsrückstand beträgt etwa 37 Gew.-%. Wie Unterkapitel 3.1.2 gezeigt hat, sind in solchen Fällen keine sinnvollen gemessenen Alterswerte mehr zu erwarten, da ein Großteil des Heliums durch  $^4\text{He}$ -Verluste verloren ging. Der gemessene  $^4\text{He}$ -Index von  $197 \pm 25$  Ma ist also lediglich als Mindestalter aufzufassen. Eine  $^4\text{He}$ -Korrektur ist aufgrund des großen Quarzanteils (3.1.2) ungenau. Das korrigierte Modellalter liegt im Bereich von 270 - 340 Ma. Auch er kann durch  $^4\text{He}$ -Diffusionsverluste noch geringfügig verjüngt sein.

Zusammen mit dem Ergebnis des Braunen Glaskopf zeigt dies, dass im Zeitraum von 350 Ma bis heute Veränderungen der gebänderten Eisenerze stattfanden. Erzanreicherungen durch supergene Prozesse über den gesamten Zeitraum seit der Ablagerung der gebänderten Eisensteine im Hamersley-Gebiet sind wahrscheinlich.

#### **3.1.4.7 Fazit der Bänder-Erz-Untersuchung**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reicherze der Mt. Whaleback-Mine (Hamersley-Gebiet, Australien) wie diejenige des Eisernen Vierecks (Brasilien) ausreichend Uran eingebaut haben, um mit der  $(U+Th)/^4He$ -Methode datiert zu werden. Die bestimmten  $^4He$ -Indizes sind Mindestalter. Aufgrund des großen geologischen Alters der Reicherze und der gegenüber großkristallinem Spekularit kleineren  $^4He$ -Retentivität, erscheinen Diffusionsverluste in der Größenordnung von bis zu 50 % möglich. Dennoch haben die Reicherze im Hamersley-Gebiet einen Teil ihres Heliums bewahrt. Man kann aus den Messungen also schließen, dass die Proben in der Vergangenheit keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Man muss sich jetzt fragen, ob die Reicherze aus dem Eisernen Viereck ähnlich große  $^4He$ -Verluste aufweisen. Korrigiert man den bei diesen Erzen am häufigsten vorkommenden Helium-Index (750 Ma) mit Hilfe des Diagramms von Nicolesen (1957), so würde sich unter Verwendung der an Probe H 6 ermittelten Diffusionsparameter ein Modellalter von 1000 Ma ergeben. Wegen des jüngeren geologischen Alters dieser Erze sind also geringere  $^4He$ -Verluste durch Diffusion zu erwarten. Der Ansatz, Proben eines begrenzten Gebiets zu untersuchen, erwies sich als erfolgreich. Ein möglicher Ansatz für zukünftige Messungen wäre die Suche nach großen Spekularitkristallen innerhalb der Reicherze. Allerdings wurden solche Kristalle zumindest im Hamersley-Gebiet bisher nicht beschrieben und es ist fraglich, ob sie wegen ihrer Sonderstellung repräsentativ wären.

## 3.2 Limonitische Eisenerze

Ein dem Hämatit verwandtes Mineral ist Goethit ( $\text{FeOOH}$ ). Neben einem ähnlichen Gitterbau tritt es ebenso wie Hämatit kristallin, als Glaskopf oder derb als Brauneisenerz auf. Aus diesem Grund war vermutet worden, dass es Uran enthält und sich als  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ -Chronometer eignet. Sein häufiges Auftreten rechtfertigte eine Pilotstudie (LIPPOLT et al. 1998). Einige Fragen wie z. B. hinsichtlich der  ${}^4\text{He}$ -Retentivität, des Anteils an gewöhnlichem Helium sowie der Verfälschung der Daten durch ein radioaktives Ungleichgewicht konnten nur vorläufig geklärt werden.

Im Folgenden wird versucht, für diese Fragen weitere Antworten zu finden. Hierzu werden zunächst die Ergebnisse von LIPPOLT et al. (1998) zusammengefasst. Anschließend werden für die Goethitvarietäten Nadeleisenerz und Brauner Glaskopf Datierungen an mehreren Proben eines einzelnen Vorkommens sowie erste Diffusionsstudien vorgestellt.

### 3.2.1 Bisherige Erfahrungen mit Eisenhydroxid-Proben

Ein erster Helium-Index an Goethit wurde bereits von STRUTT (1909) bestimmt. Für Limonit, der linsenförmig in karbonischem Kalkstein im Forest of Dean/Südwaales vorkommt, erhielt er ein apparentes  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ -Alter von 137 Ma (aus den Elementkonzentrationen mit den Zerfallskonstanten von Steiger & Jäger 1977 berechnet).

Weitere  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ -Untersuchungen wurden danach erst wieder von LIPPOLT et al. (1998) an vierzehn Goethitpräparaten aus zehn Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefasst. In einem Handstück (Probe HK 1) lagen Roter und Brauner Glaskopf kogenetisch nebeneinander vor. Der Rote Glaskopf sollte für eine Referenzdatierung genutzt werden.

Die Uran-Konzentrationen liegen im Bereich einiger ppm. Lediglich die Probe von Freisen hat mit 0,6 ppm etwas weniger Uran. Die Probe vom Giesen bei Lahr hat mit knapp 50 ppm einen sehr hohen Urangelalt. Die Thorium-Konzentrationen sind bei den meisten Proben vernachlässigbar. Nachmessungen einzelner Thorium-Konzentrationen ergaben leicht erhöhte Werte. Das Roter-Glaskopf-Präparat HK 1-I wies eine sehr inhomogene Verteilung der Elemente U, Th und He auf, so dass einzelne Messungen nicht reproduziert werden konnten. Der Versuch, dieses Präparat für eine Referenzdatierung heranzuziehen, misslang.

Bis auf die Ausnahmen Forest of Dean und Freisen ergaben sich nur spättertiäre Alterswerte. Die jungtertiären Alterswerte konnten weitgehend mit vermuteten Hebungsphasen der Gebirge, aus denen die Proben stammen, parallelisiert werden. Die Bildung der Goethite erfolgte durch Umlagerungen im Zusammenhang mit supergenen Fluiden, welche in Extensionsphasen bis in tiefere Krustenstockwerke sickern konnten.

Tab. 21: Ergebnisse der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen an Limonit ( STRUTT 1909, LIPPOLT et al. 1998).

Probenherkunft	Probe	Helium [nl STP/g]	Uran [ppm]	Thorium [ppm]	Th/U	Erwartetes Alter [Ma]	Helium-Index [Ma]
Forest of Dean		150	8,7	4,2	0,48	<290	137
Giesen	Gsb 2	4,7 ± 0,15	48,1 ± 0,2	< 0,08	< 0,002	< 36	0,84 ± 0,03
Clara	Cl 3-I	8,4 ± 0,3	11,1 ± 0,2	< 0,09	< 0,008	< 65	6,3 ± 0,2
	Cl 3-II	9,6 ± 0,3	9,4 ± 0,5	0,23 ± 0,08 1,9 ± 0,2	0,024 0,2		8,4 ± 0,3 8,1 ± 0,3
Schrotloch	Schr 2	5,8 ± 0,2	13,9 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,03	< 36	3,5 ± 0,1
Neuenbürg	NB 1	12,6 ± 0,4	10,1 ± 0,05	0,95 ± 0,1	0,09	< 25	10,1 ± 0,3
	H Hr 1A	7,2 ± 0,2	23,5 ± 0,09	0,38 ± 0,08	0,016		2,6 ± 0,1
	H Hr 1C	3,6 ± 0,2	12,5 ± 0,06	0,44 ± 0,08	0,035		2,3 ± 0,3
Bad Bergzabern	BzP 1	4,0 ± 0,2	9,2 ± 0,3	0,27 ± 0,05	0,03	< 25	3,6 ± 0,2
	BzP 1	3,1 ± 0,1	5,6 ± 0,5	< 0,07	< 0,01		4,6 ± 0,2
Hohe Klinge	HK 1-I*	0,15 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,13 ± 0,1	4,3	< 150	20 ± 10
	HK 1-II	6,9 ± 0,2	4,7 ± 0,1	0,13 ± 0,1	0,03	< 150	12,1 ± 0,4
Bad Lauterberg	BL 1	0,14 ± 0,02	1,43 ± 0,01	< 0,07	< 0,05	< 150	0,8 ± 0,2
Winterberg	WB 1	0,65 ± 0,03	4,6 ± 0,1	0,11 ± 0,1	0,24	< 150	1,2 ± 0,1
Freisen	Fr 01A	10,1 ± 0,3	0,58 ± 0,01	0,5 ± 0,05	0,86	< 220	120 ± 4
	Fr 01B	11,3 ± 0,4	0,64 ± 0,01	< 0,09	< 0,14		142 ± 5

\*Roter Glaskopf als Referenzprobe/extrem inhomogene Probe

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse blieben allerdings einige Fragen ungeklärt. So konnten z. B. die Altersunterschiede der verschiedenen Siebfraktionen von Probe BzP 1 sowie der beiden Handstückbereiche von Probe Fr 01 nicht erklärt werden.

Das Diffusionsverhalten von  $^4\text{He}$  in Goethit muß noch näher untersucht werden. Bisher kann man nur aussagen, dass unter Atmosphäre innerhalb von acht Monaten bei Temperaturen von 150°C keine signifikanten Heliumverluste auftreten.

Über die Anfangskonzentration von gewöhnlichem Helium in Goethit ist ebenso wenig bekannt wie über das Vorliegen eines radioaktiven Gleichgewichts bei der Bildung. Diese beiden Störfaktoren können bei den jungen Goethit-Proben eine große Rolle spielen.

Um einige dieser Fragen zu klären, schlugen LIPPOLT et al. (1998) systematische Datierungen an Goethitproben eines einzelnen Vorkommens, welche wenn möglich mit andersartigen Datierungen an kogenetischen Mineralen verglichen werden sollen, sowie  $^4\text{He}$ -Diffusionsmessungen vor. Da die Pilotstudie mit zweierlei Probenarten befasst war, wurden zwei Vorkommen mit unterschiedlichem Goethit-Material detaillierter untersucht.

### **3.2.2 Untersuchungen an Nadeleisenerz von Freisen/Saarland (Exzess-Helium in spätvulkanischen Erzen)**

Nadeleisenerz ist die grobkristalline Erscheinungsform von Goethit. Wie die Bezeichnung bereits vorwegnimmt, bildet Goethit nadelige Kristalle, welche sich in Bündeln anordnen. Im Gegensatz dazu bildet der mit Goethit verwandte Hämatit blättchenförmige Kristalle. Aus der Umgebung von Freisen im nordöstlichen Saarland wurden fünf Nadeleisenerz-Proben datiert sowie an einem der Präparate (Fr 01B 250 - 400 µm; Beschreibung in LIPPOLT et al. 1998) eine Stufenentgasung durchgeführt.

#### **3.2.2.1 Herkunft und Beschreibung der Proben**

##### **Herkunft**

Die Proben stammen alle aus dem Gebiet um Freisen (Abb. 45), das nördlich von St. Wendel im Saar-Nahe-Becken liegt. Sie wurden von Sammlern erworben, weswegen eine genauere Lokalisierung der Proben nicht möglich ist. Das Gebiet ist geprägt durch die Magmatite der Grenzlagergruppe, bei denen es sich vor allem um basaltische Andesite, Andesite und Dazite (z. B. JUNG 1991) handelt. In den einzelnen Lavaströmen kommen Gasblasen vor, die häufig mineralisiert sind.

Der Mineralbestand umfasst nach MÜLLER (1990) Chalcopyrit, Fluorit, Quarz, Amethyst, Opal, Hämatit, Goethit, Siderit, Calcit, Dolomit, Aragonit, Baryt, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Smektit, Ferrierit, Heulandit und Hisingerit. Goethit kommt vor allem als Nadeleisenerz mit Quarz und Calcit vor. Ihren Stoffinhalt haben die Goethite nach MÜLLER (1982) aus der Zersetzung ursprünglich eisenhaltiger Minerale durch Oxidation bezogen. Die gut ausgebildeten Kristalle seien die Folge einer späteren hydrothermalen Umwandlungsphase. Nach MÜLLER (1990) treten Hämatit und Goethit in diesem Gebiet auch in ehemaligen Klüften mit Seladonit auf.

BÄHR (1987) hat für Hämatit vom Steinbruch Hellerberg bei Freisen ein (U+Th)/<sup>4</sup>He-Alter von 220 ± 30 Ma bestimmt. Dieses stimmt gut mit K/Ar-Altern an Adular aus dem Saarland überein (MERTZ et al. 1990).

Nach dem Parageneseschema von MÜLLER (1990) (Abb. 46) müsste das Nadeleisenerz ein ähnliches Alter aufweisen.



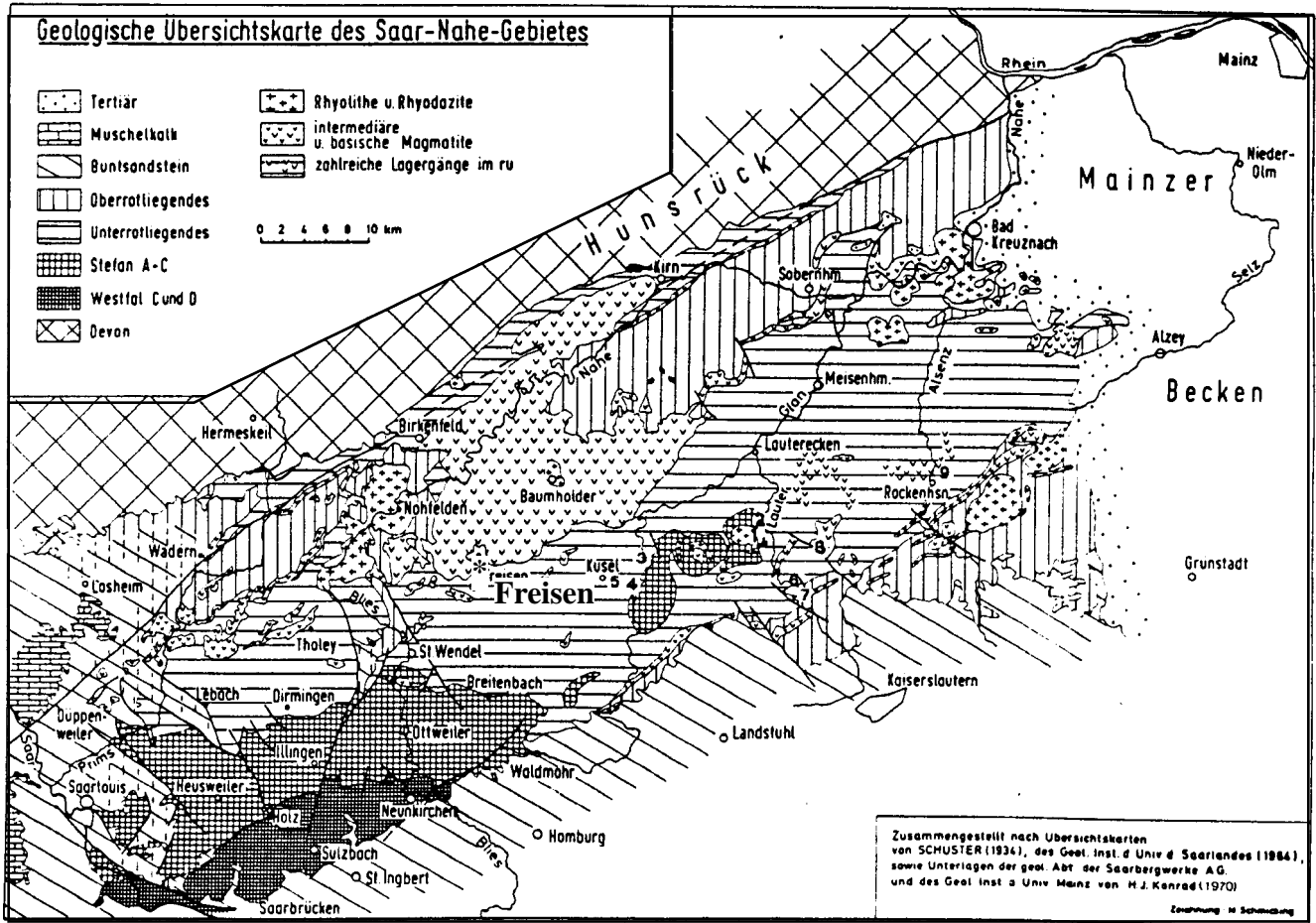


Abb. 45: Geologische Übersichtskarte über das Saar-Nahe-Gebiet (aus Atzbach et al. 1974).

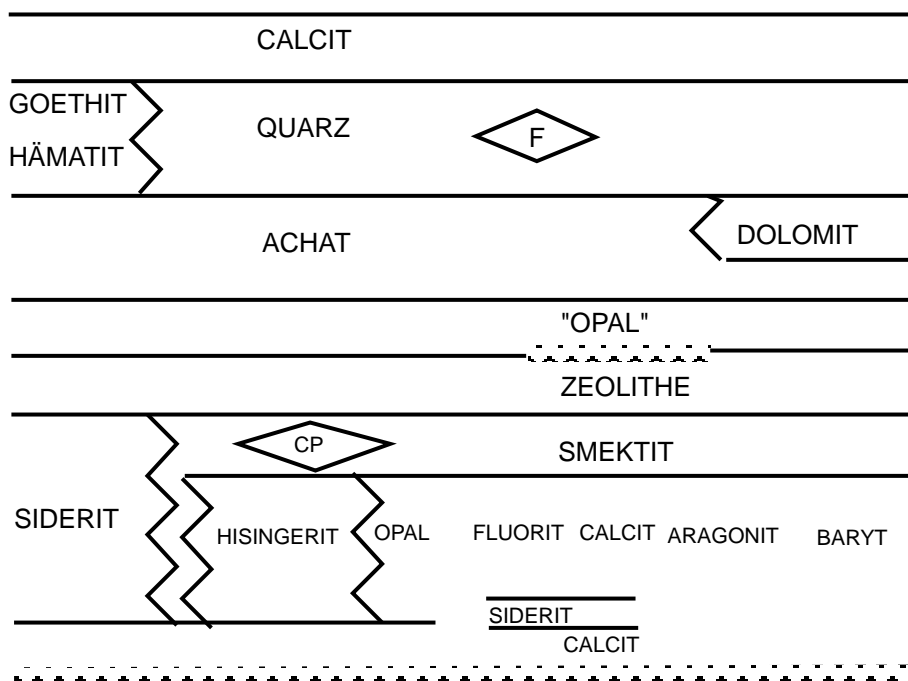


Abb. 46: Parageneseschema der Mineralisation im Gebiet um Freisen (nach Müller 1990)

## Beschreibung

Die Proben Fr 01 (Beschreibung bei LIPPOLT et al. 1998), Fr 04, Fr 07 und Fr-Goe 1 haben das für die Nadeleisenerze aus dem Gebiet um Freisen typische Aussehen. Etwa 0,5 - 1mm dicke Nadeln bilden größere Büschel auf Quarz (Abb 47). Bei Probe Fr-Goe 1 liegen zwei Büschel, die von Quarz getrennt sind nebeneinander vor. Die Länge der Nadeln liegt bei den Proben Fr 04, Fr 07 und Fr-Goe 1 bei etwa 1 cm. Probe Fr 01 besteht aus etwa etwa 3 cm langen Nadeln. Probe Fr-Goe 3 (Abb. 48a) besteht aus verschiedenen Lagen von Quarz. Schwarzer grobkristalliner Rauchquarz sitzt auf bläulichem Quarz, der ähnlich geformte Kristalle bildet. Darunter findet man noch eine etwa 2 cm mächtige Opalschicht. Auf den schwarzen Rauchquarz ist ein Rasen aus etwa 5 mm langen Goethitnadeln aufgewachsen. An einer Stelle befindet sich ein etwa 1 cm langes Büschel aus diesen Nadeln (Abb. 48b). Die Nadeln sind ihrerseits von feinkörnigem Quarz bewachsen.

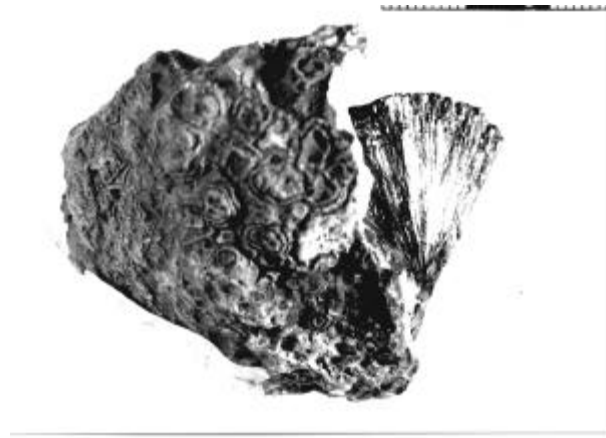


Abb. 47: Foto von Probe Fr 07. Rechts ist das Büschel aus Goethitnadeln zu erkennen.

Die Aufbereitung der Präparate folgte nach dem üblichen Schema: Abschlagen der Goethitpartien mit dem Meisel, Zerkleinern, Sieben, Schlämmen im Ultraschallbad, magnetisches Anreichern und Handauslesen unter dem Binokular. Die Präparate machen unter dem Binokular einen sehr sauberen Eindruck. Man erkennt schwarzglänzende, nadelförmige Kristalle, die am Rand bräunlich durchscheinend sein können.

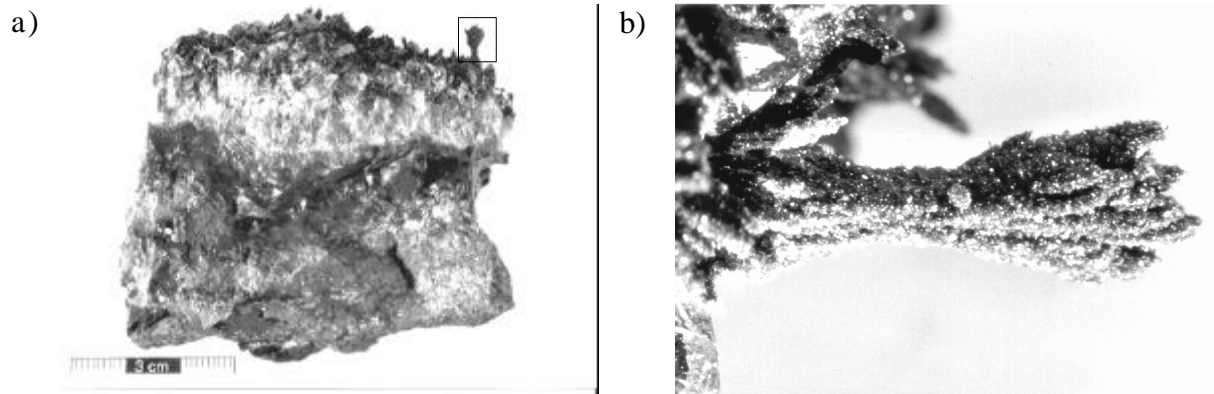


Abb. 48: Fotos der Goethitprobe Fr-Goe 3. Abb 48b zeigt die Ausschnittsvergrößerung des in a) markierten Nadeleisenerz-Büschels.

### 3.2.2.2 Messungen und Messergebnisse

#### A Diffusionsmessungen

Am Präparat Fr 01B 250 - 400  $\mu\text{m}$  wurde eine Stufenentgasung durchgeführt. Aufgrund der geringen  $^4\text{He}$ -Konzentrationen wurde jeder Schritt an einem anderen Aliquot gemessen. Dies hat als weiteren Vorteil, dass die einzelnen Messwerte nicht voneinander abhängen. Nachteilig ist aber, dass sich mögliche Inhomogenitäten in der Helium-Verteilung bemerkbar machen.

Zusätzlich zur Vakuumentgasung wurden noch die Diffusionskoeffizienten bei zwei Temperaturen unter Atmosphärendruck bestimmt. Dazu wurden Aliquote der Präparate in einem Ofen getempert und anschließend die in der Probe verbliebene  $^4\text{He}$ -Konzentration bestimmt. Die Berechnung der Diffusionskonstanten erfolgte nach den Gleichungen (4) (Abschnitt 2.1.5.1).

Abb. 49 zeigt das Arrhenius-Diagramm des Präparats Fr 01B 250 - 400  $\mu\text{m}$ . Die Punkte bei Temperaturen unterhalb von 260 EC bilden eine Gerade. Aus dem Achsenabschnitt bzw. der Steigung dieser Geraden kann man die Diffusionsparameter  $\log(D_0/a^2) = 12,5 \pm 0,2 \log(1/s)$  und  $E_a = 178 \pm 17 \text{ kJ/mol}$  bestimmen. Die nach DODSON (1973) berechneten Schließtemperaturen liegen bei etwa 75 EC.

Geht man von den unter Vakuumbedingungen bestimmten Diffusionseigenschaften aus, so ist dem Nadeleisenerzpräparat von Freisen mäßige  $^4\text{He}$ -Retentivität nachgewiesen.

Die Diffusionskoeffizienten, die bei Atmosphärendruck bestimmt wurden, liegen vier bis fünf Größenordnungen unterhalb der Vakuum-Diffusionskoeffizienten. Legt man eine Parallele zur

Arrheniusgerade im Vakuum durch die Atmosphärenmesspunkte, so kann man aus ihren Parametern eine Schließtemperatur von etwa 140 EC berechnen.

Durch die Messungen unter Atmosphärendruck ist gezeigt, dass unter höheren Drücken mit einer größeren Retentivität zu rechnen ist. Ähnlich wie bei den OH-Gruppen haltigen Mineralen Biotit und Hornblende (vgl. GABER et al. 1988) unterscheiden sich die Entgasungseigenschaften im Vakuum und unter höheren Drücken. Um über die  $^4\text{He}$ -Retentivität von Nadeleisenerz zu entscheiden, sollten aus diesem Grund hydrothermale Entgasungsexperimente bei Drücken durchgeführt werden, denen die Proben in der Natur ausgesetzt sind.

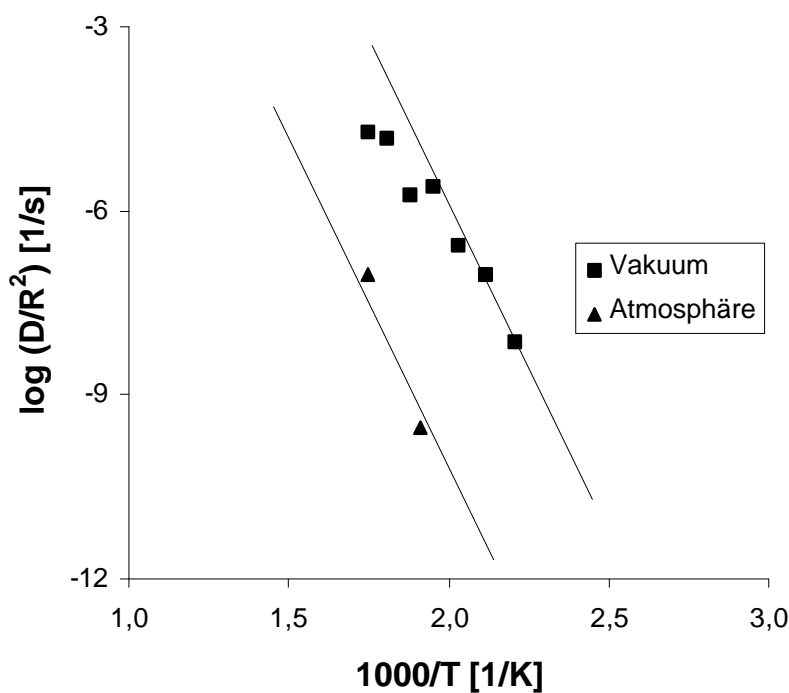


Abb:

Abb.49: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Nadeleisenerz-Probe Fr 01B. Die Punkte 1 - 4 definieren eine Gerade. Die unter Atmosphären-Bedingungen bestimmten Punkte liegen deutlich unter der Vakuum-Arrhenius-Gerade. Die gestrichelte Gerade wurde parallel zur Vakuum-Gerade gezeichnet.

## B Ergebnisse der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen

An den oben beschriebenen Nadeleisenerzproben wurden die U-, Th- und <sup>4</sup>He-Konzentrationen bestimmt und daraus die Helium-Indizes berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Messergebnisse der Nadeleisenerz-Proben von Freisen

Probe	Siebfraktion	<sup>4</sup> He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	Helium-Index [Ma]
Fr 01A	250 - 400	10,1 ± 0,3	0,58 ± 0,01	0,5 ± 0,05	120 ± 4
Fr 01B	250 - 400	11,3 ± 0,4	0,64 ± 0,01	< 0,1	142 ± 5
Fr 04	315 - 500	7,6 ± 0,2	0,22 ± 0,01	< 0,1	252 ± 27
Fr 07	315 - 500	4,7 ± 0,2	0,21 ± 0,01	< 0,1	173 ± 20
Fr-Goe 1A	100 - 500	8,4 ± 0,2	0,16 ± 0,01	< 0,1	392 ± 52
Fr-Goe 3	100 - 500	356 ± 19	2,21 ± 0,02	< 0,8	1130 ± 90

Die Urankonzentrationen liegen mit einer Ausnahme alle unter 1 ppm. Nur Probe Fr-Goe 3 hat mit etwa 2,2 ppm einen höheren Urangehalt. Die Thoriumkonzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze, so dass nur obere Grenzwerte für den Thoriumgehalt angegeben werden können. Die relativ hohe obere Schranke für die Thoriumkonzentration von Probe Fr-Goe 3 ist dadurch begründet, dass für die Thoriumbestimmung nur noch wenig Material zur Verfügung stand.

Die aus den einzelnen Konzentrationen berechneten Helium-Indizes streuen zwischen 120 und 1130 Ma. Mögliche Gründe für diese Streuung werden im nächsten Abschnitt besprochen.

Auch im <sup>4</sup>He/(U + 0,234 · Th)-Korrelationsdiagramm (Abb. 50) weisen die Punkte eine große Streuung auf. Selbst wenn man Probe Fr-Goe 3 weglässt, kann man den Punkten keine Isochrone zuweisen.

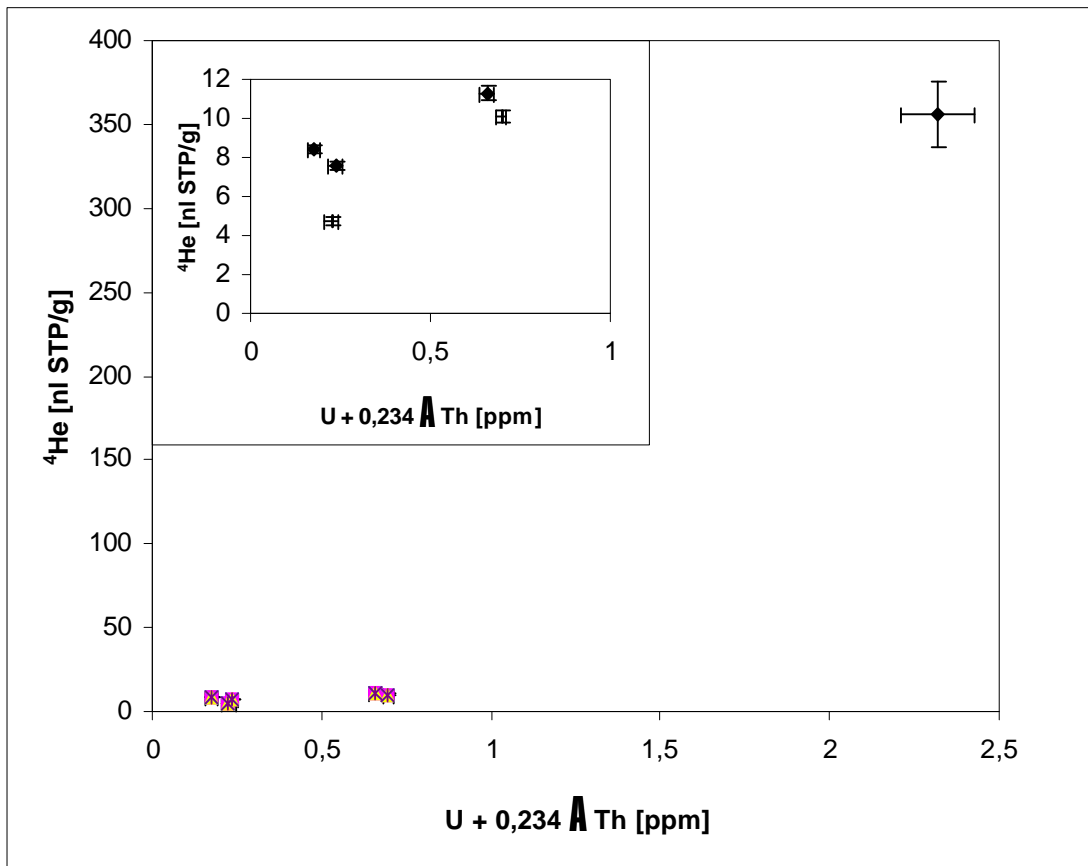


Abb. 50:  ${}^4\text{He}/(\text{U} + 0,234 \text{ Th})$ -Diagramm der Nadeleisenerz-Proben von Freisen. Im Diagramm sind die uranarmen Proben vergrößert herausgezeichnet. Die Punkte zeigen eine breite Streuung und definieren somit keine Isochrone.

### 3.2.2.3 Diskussion

Wie bereits erwähnt, zeigen die Helium-Indizes eine breite Streuung. Zwei der sechs Helium-Indizes liegen deutlich über dem durch die Bildung des magmatischen Nebengesteins vorgegebenen Maximalalter von etwa 290 Ma. Mögliche Ursachen für zu hohe Helium-Indizes sind gegeben durch die Aufnahme von gewöhnlichem Helium bei der Bildung, durch Eindiffusion von Helium aus einer heliumreichen Umgebung, durch  $\alpha$ -Strahleneinschuss aus einer uranreichen Umgebung sowie durch Verlust von Uran bzw. Thorium aus der Probe.

Gewöhnliches Helium ist zwar bisher bei den Goethitproben nicht nachgewiesen worden, kann aber nicht ausgeschlossen werden. Auch rezent gebildeten Goethite zeigen gewöhnliches Helium nur in geringen Mengen an (Abschnitt 3.4). Aufgrund der niedrigen Konzentration an radioaktiven Nukliden in den Nadeleisenerzen kann jedoch bereits ein geringer Beitrag von

gewöhnlichem Helium einen großen Effekt machen. Falls die übrigen Ursachen für die zu großen Helium-Indizes ausgeschlossen werden können, wäre der Einbau von gewöhnlichem Helium zumindest in einen Teil der Nadeleisenerze als wahrscheinlich anzunehmen.

Die Aufnahme von Helium durch Diffusion aus der Umgebung ist eher unwahrscheinlich. Es müsste ein Heliumkonzentrationsgradient von außerhalb der Kristalle nach innen vorliegen. Diffusion aus anderen Mineralen in die Goethitkristalle kann nahezu ausgeschlossen werden, da die Diffusionskoeffizienten der Korngrenzendiffusion weitaus größer sind als die Diffusionskoeffizienten innerhalb des Goethits, d. h. das Helium würde über die Korngrenzen aus dem Mineralverband entweichen. Eine weitere Möglichkeit liegt darin, dass Helium gasförmig in den Gasblasen, in denen sich das Nadeleisenerz gebildet hat, eingeschlossen ist. Wegen der relativ langsamen Diffusion in Nadeleisenerz müsste aber das Helium schnell in weniger retentive Minerale wie z. B. Quarz eindiffundieren.

"-Strahleneinschuss aus einer uranreichen Umgebung d. h. aus dem Nebengestein ist als Ursache für die erhöhten Indizes unwahrscheinlich. Die Kristallnadeln, die selbst schon relativ groß sind, bilden bei den meisten Proben größere büschelförmige Aggregate, in denen fast keine anderen Minerale vorkommen. Lediglich Probe Fr-Goe 3 wird von einzel stehenden Goethitnadeln aufgebaut. Diese sind aber frei auf den Quarz aufgewachsen, haben also nur eine kleine gemeinsame Grenzfläche mit anderen Mineralen. Das Uran kann also lediglich auf den Grenzflächen der Goethitkristalle sitzen. Bei der Aufbereitung könnte es dann verloren gegangen sein. Dieser Effekt ist nicht zu vernachlässigen, da bisher keine Erkenntnisse vorliegen, wo im Nadeleisenerz das Uran sitzt. Auf denselben Effekt führen Lippolt et al. (1982) zu hohe Helium-Indizes bei der Datierung von Bleiglanz zurück. Eine Möglichkeit das Uran im Erz zu lokalisieren bietet die Autoradiographie. Bei den geringen Uranmengen (Ausnahme: Fr-Goe 3) müssten aber sehr lange Belichtungszeiten einkalkuliert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Lokalisierung sind induzierte Spaltspuren.

Verluste der radioaktiven Elemente durch Herauslösen können weitestgehend ausgeschlossen werden. Thorium ist aufgrund seiner geringen Löslichkeit relativ immobil, so dass höchstens Uran herausgelöst werden kann. Dabei müssten aber auch die Kristalle angegriffen werden, was bei den vorliegenden Proben nicht der Fall ist.

Die zu hohen Altersindizes sind also wahrscheinlich durch den Einbau von gewöhnlichem Helium und/oder durch  $\alpha$ -Strahleneinschuss von oberflächlich gebundenem Nukliden der Zerfallsreihen zu erklären. Welche dieser beiden Ursachen den größeren Effekt hervorruft, kann derzeit nicht beurteilt werden.

Der Erhöhung der Helium-Indizes durch die oben beschriebenen Ursachen könnten zudem auch von Heliumverlusten durch Diffusion überlagert sein. MÜLLER (1990) vermutet für die Nadeleisenerze ein ähnliches Alter wie für den Hämatit, für den BÄHR (1987) einen Helium-Index von  $220 \pm 30$  Ma bestimmte. Auch K/Ar-Alter von Adular aus dem Saar-Nahe-Gebiet liegen bei etwa 220 Ma (MERTZ et al. 1990). Drei der an Nadeleisenerz von Freisen bestimmten Helium-Indizes liegen darunter. Sind diese Nadeleisenerze tatsächlich kogenetisch mit dem Hämatit, so ist bei ihnen von Heliumverlust durch Diffusion auszugehen. Die Stufenentgasung an der Probe Fr 01B zeigt, dass das Nadeleisenerz nicht ganz so günstige Diffusionseigenschaften aufweist wie Hämatit. Allerdings zeigen die unter Atmosphärendruck gemachten Messungen, dass die Vakuumergebnisse nicht ohne weiteres auf natürliche Verhältnisse übertragen werden können. Die tatsächlichen Diffusionseigenschaften von Nadeleisenerz könnten besser sein. Auch hier besteht noch Klärungsbedarf.

Die vorangehende Diskussion hat gezeigt, dass die Streuung der Helium-Indizes durch die Überlagerung von Indexerhöhung durch  $\alpha$ -Strahleneinschuss bzw. gewöhnliches Helium und Indexerniedrigung durch Diffusionsverluste erklärt werden kann.

#### **3.2.2.4 Fazit der Nadeleisenerzuntersuchung**

Am Beispiel von Nadeleisenerzen aus der Umgebung von Freisen wurde deren Eignung als  $(U+Th)/^4He$ -Chronometer eingehender geprüft. Aufgrund der Ergebnisse muss zum gegenwärtigen Zeitpunkt angenommen werden, dass Nadeleisenerz kein geeignetes Mineral für die erfolgreiche Anwendung der  $(U+Th)/^4He$ -Methode ist. Zum einen treten bei einem Teil der Proben zu hohe Helium-Indizes auf, die entweder durch den Einbau von gewöhnlichem Helium bei ihrer Bildung oder durch  $\alpha$ -Strahleneinschuss von auf Korngrenzen sitzenden  $\alpha$ -Strahlern erklärt werden können. Zum anderen können Heliumverluste durch Diffusion zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden.



Allerdings müssen diese Effekte nicht bei allen Nadeleisenerzen auftreten. Die relativ niedrigen Helium-Indizes der Proben Fr 01 und Fr 07 zeigen, dass bei ihnen Exzess-Helium wenn überhaupt nur in geringem Maß auftritt.

Zukünftige Datierungsversuche an Nadeleisenerzen sollten daher immer an mehreren kogenetischen Proben eines Gebiets vorgenommen werden. Die daran ermittelten Helium-Indizes sollten untereinander konkordant sein. In diesem Fall sollte auch das Isochronen-Diagramm zur Interpretation beitragen.

Darüber hinaus sind weitere systematische Messungen an Nadeleisenerz unerlässlich. Durch Autoradiographie oder induzierte Spaltspuren muss festgestellt werden, wo sich das Uran innerhalb der Goethitkristalle befindet. Weitere Diffusionsmessungen unter Atmosphärendruck und unter hydrothermalen Bedingungen sollten die  $^4\text{He}$ -Entgasungseigenschaften von Nadeleisenerz präzisieren.

### **3.2.3 Untersuchungen an Braunem Glaskopf von Thüringen (Schmalkaldener Revier)**

#### **(Episodität der Entstehung von Braunen-Glaskopf-Vorkommen)**

Brauner Glaskopf ist die kollomorphe Erscheinungsform des Goethits. Aufgrund seiner braunen Strichfarbe und seines schwarzbraunen Aussehens trägt er diesen Namen. Trotz der erfolgreichen Datierungen von LIPPOLT et al. (1998), wonach die ermittelten Helium-Indizes größenordnungsmäßig mit jüngeren Phasen der Gebirgshebung zusammenfallen, blieben viele Fragen bezüglich der Genauigkeit offen. Aus diesem Grund wurden von fünf Proben von der Hohen Klinge im Thüringer Wald die Helium-Indizes ermittelt und an einem Bergzabern-Präparat (BzP 1, 100 - 200 µm) eine Stufenentgasung durchgeführt.

#### **3.2.3.1 Herkunft und Beschreibung der Proben**

##### **Herkunft**

Die Proben wurden von Sammlern erworben. Ihre genaue Herkunft ist deswegen nicht bekannt. Die für die Stufenentgasung verwendete Probe entstammt dem Petronella-Gang bei Bad Bergzabern im Pfälzer Wald. Das Vorkommen ist an die westlichen Randstörungen des Oberrheingrabens geknüpft (REIS 1914, ERMANN 1958).

Nach HELD & GÜNTHER (1993) erfolgte die primäre Erzbildung des Ganges im Zuge der Rheingrabenbildung im frühen Miozän. Danach folgte eine Phase der sekundären Erzbildung durch oberflächennahe Verwitterungslösungen, bei denen vor allem Goethit neben Hämatit und Manganomelanen gebildet wurde (HEIDTKE & SCHNORRER-KÖHLER 1986). BUCHNER et al. (1979) postulierten einen genetischen Zusammenhang mit den eisen- und manganführenden Erzgängen des Neuenbürger Reviers auf der anderen Seite des Oberrheingrabens.

Die  $(U+Th)/^4He$ -Datierungen an zwei Siebfraktionen einer Braunen Glaskopf-Probe ergaben Helium-Indizes von  $3,6 \pm 0,2$  bzw.  $4,6 \pm 0,2$  Ma (Tab. 21).

Die übrigen untersuchten Proben stammen aus der Grube Hohe Klinge im Schmalkaldener Revier im südwestlichen Thüringer Wald (Abb. 51). Dort treten im Bereich zweier herzynisch streichender Störungen (Klinger Störung, Stahlberg-Störung) Eisenerz-Baryt-Erzgänge auf.

An der Klinger Störung wird die Lagerstättenbildung durch eine jungvaristische Ankeritmineralisation eingeleitet. Bedeutender ist aber die saxonische Siderit- (Calcit-) Baryt-

Folgegruppe, welche 2 - 10 m mächtige Gänge im Zechstein-Dolomit bildet (vgl. REH & SCHRÖDER 1974, MAEDLER & MEINEL 1995). Der Siderit ist heute fast vollständig in Limonit umgewandelt.

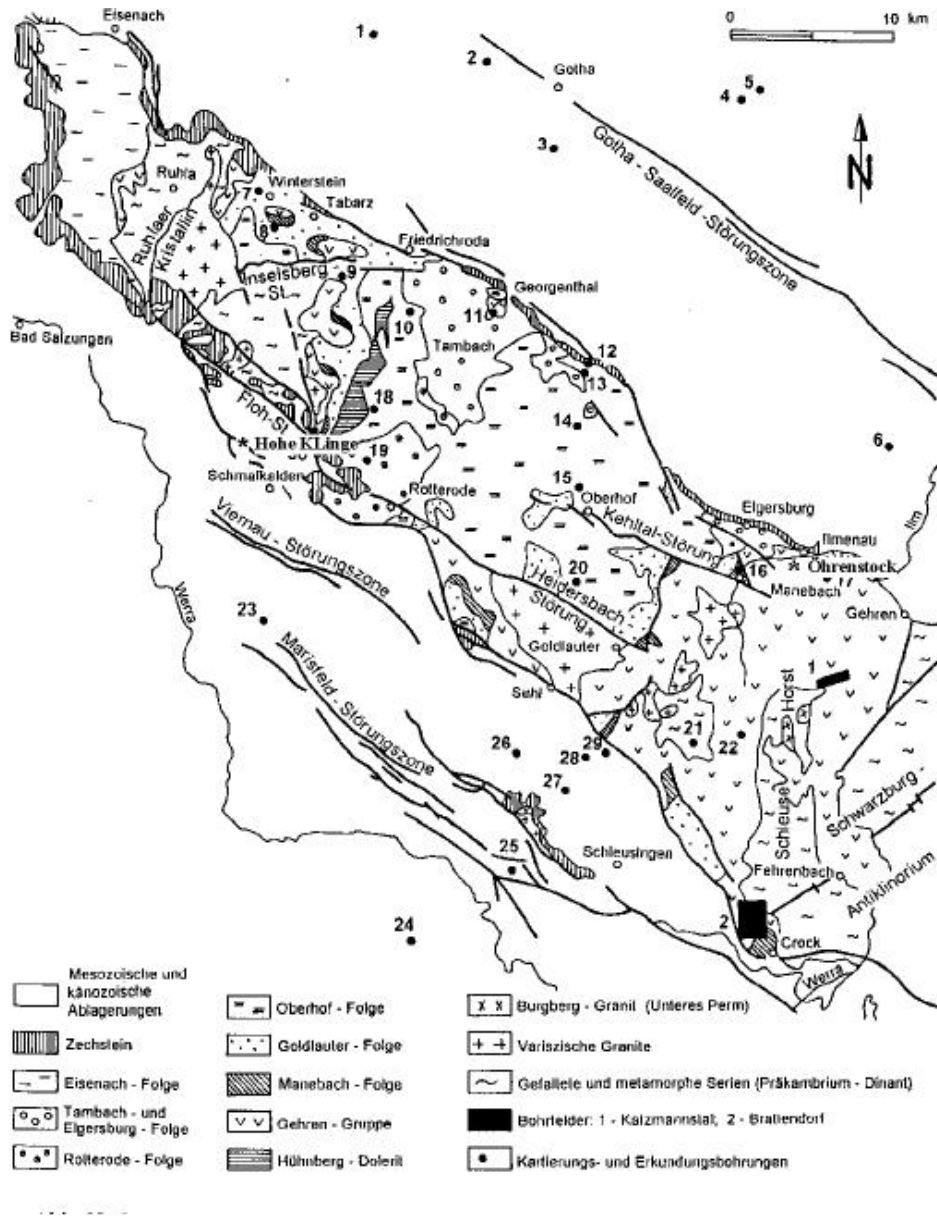


Abb. 51: Übersichtskarte des Thüringer Waldes. Eingezeichnet ist die geographische Lage der Hohen Klinge sowie des Manganerz-Revierts Öhrenstock bei Ilmenau.

Nach MEINEL (1993) erfolgte die Mineralisation als Folge der Mischung salzreicher Tiefenwässer mit oxidischen Oberflächenwässern.

Aufgrund tektonischer Überlegungen postulierte RÖHRER (1924) einen genetischen Zusammenhang mit den Eisen-Manganlagerstätten des Neuenbürger Reviers. LIPPOLT et al. (1998) stellten einen zeitlichen Zusammenhang zwischen der Limonitbildung und der Hebung der Thüringer Walds her. Nach STEINHAEUER & UNGER (1974) bzw. GRUMBT & LÜTZNER (1983) wurde der Thüringer Wald im Tertiär mehrfach episodisch gehoben. Hebungsphasen sollen im Oligozän, im mittleren Miozän, an der Wende Miozän - Pliozän sowie an der Wende unteres - oberes Pliozän stattgefunden haben.

In den Bereich dieser Hebungsphasen fällt auch der Basaltvulkanismus am Rand der nahegelegenen Rhön und die Hauptphase der Subrosion im zwischen Rhön und Thüringer Wald gelegenen Werra-Kali-Gebiet. K/Ar-Datierungen von LIPPOLT (1982) an Vulkaniten der Rhön ergaben für die Hauptphase des Vulkanismus ein Alter zwischen 22 und 18 Ma und eine Nachphase zwischen 14 und 11 Ma. RÖSLER et al. (1977) (ref. in KOCH & VOGEL 1980) bestimmten an umgewandelten Salzen des Werra-Kali-Gebiets K/Ar-Alter zwischen 25 und 18 Ma.

### **Beschreibung**

Bei allen Proben handelt es sich um Braunen Glaskopf mit dessen typischem Aussehen. Probe Bzp 1 besteht aus einer etwa 5 mm dicken Glaskopfschale auf Buntsandstein. Die Proben von der Hohen Klinge bestehen aus bis zu 3 cm mächtigen Partien von Braunem Glaskopf, die zum Teil aus mehreren Schalen bestehen. Bei Probe HK 3 ist auf den Braunen Glaskopf eine etwa 3 mm mächtige Schale von Rotem Glaskopf aufgewachsen. Diese wurde für eine Vergleichsdatierung getrennt vom Braunen Glaskopf aufbereitet. Eine genauere Beschreibung, aus wie vielen Glaskopfschalen die einzelnen Proben aufgebaut sind, liefert die Tab. 23. In Abb. 52 a-d sind Fotografien einiger der gemessenen Braunen Glasköpfe abgebildet.

Die Herstellung der Messpräparate erfolgte nach dem üblichen Verfahren. Die Präparatekörner weisen das für Braunen Glaskopf typische nadlig-splittrige Aussehen auf. Schon unter dem Binokular ist zu erkennen, dass die Körner aus vielen Fasern aufgebaut sind.

Tab. 23 Beschreibung der Proben von Braunem Glaskopf (Bergzabern (BzP), Hohe Klinge (HK))

Probe	Beschreibung
BzP 1	etwa 5 mm mächtige Glaskopfschale auf Buntsandstein, die Oberfläche ist schwarz-glänzend und weist kleine Bläschen auf
HK 1	etwa 6 cm mächtiger Brauner Glaskopf aus mehreren Schalen, darauf aufgewachsen etwa 1cm mächtiger Roter Glaskopf
HK 2	etwa 1 cm mächtiger Brauner Glaskopf, die Oberfläche ist schwarz-glänzend und relativ glatt
HK 3	etwa 4 mm mächtiger Roter Glaskopf ist auf einen etwa 6cm mächtigen Braunen Glaskopf mit unterschiedlichen Wachstumsrichtungen aufgewachsen
HK 4	etwa 1 cm mächtiger Brauner Glaskopf mit schwarz-glänzender Oberfläche auf Nebengestein, die Oberfläche weist kleine Stalaktiten auf
HK 5	aus mehreren Schalen bestehender Brauner Glaskopf mit unregelmäßiger Oberfläche, da sich immer wieder neuer Brauner Glaskopf mit eigener Wachstumsrichtung gebildet hat
HK 6	aus mehreren Schalen aufgebauter Brauner Glaskopf, Glaskopfschalen sind auch in mm mächtigen Schalen in Drusen des Nebengesteins sichtbar

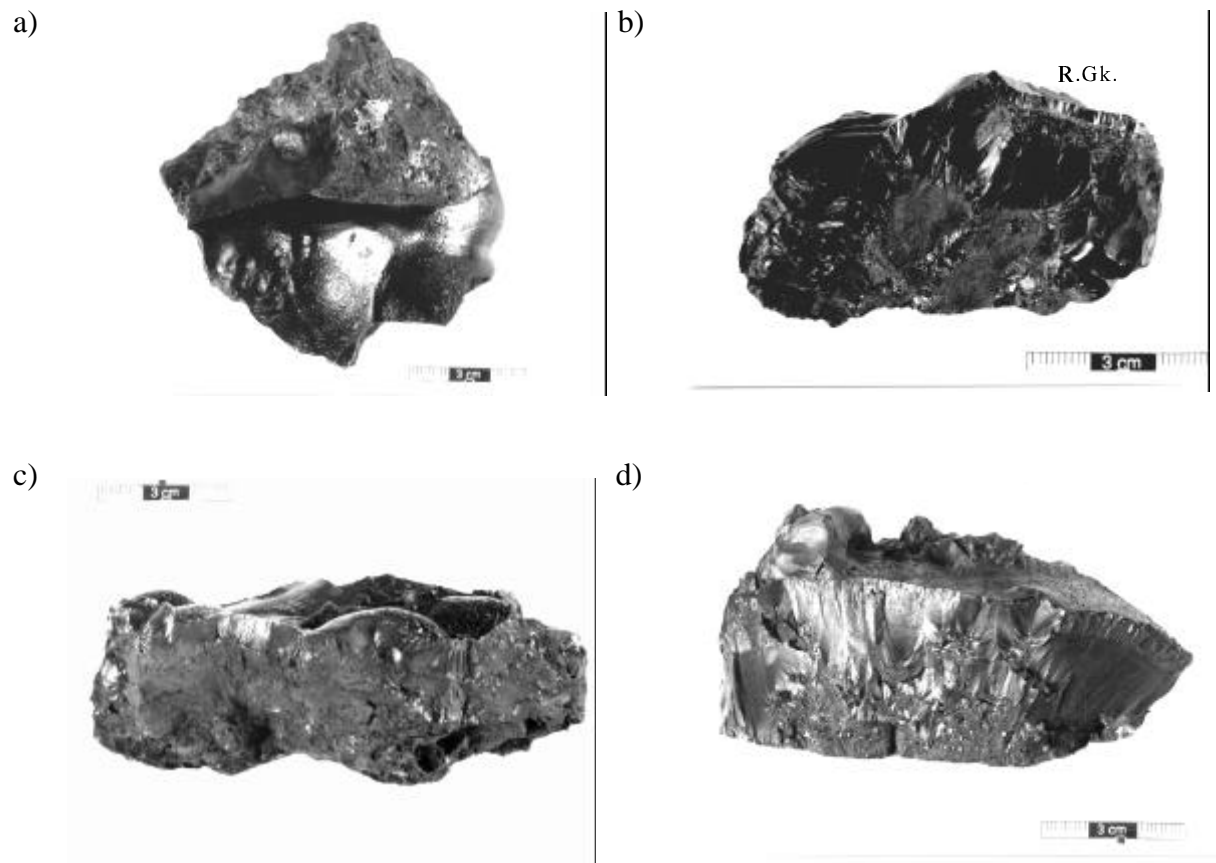


Abb. 52: Fotos der Proben a) HK 2, b) HK 3, c) HK 4 und d) HK 5 als typische Beispiele für Braune Glasköpfe von der Hohen Klinge. Bei Probe HK 3 ist oben rechts eine Schale mit Rotem Glaskopf.

### 3.2.3.2 Messungen und Messergebnisse

#### A Diffusionsuntersuchungen

Am Präparat BzP 1 (100 - 200  $\mu\text{m}$ ) wurde eine Stufenentgasung durchgeführt. Wie bei der Stufenentgasung des Nadeleisenpräparats Fr 01B wurden die einzelnen fraktionellen Gasverluste bei den verschiedenen Temperaturen an jeweils verschiedenen Aliquoten bestimmt. Bei zwei Temperaturen wurde das Entgasungsverhalten unter Atmosphärendruck untersucht. Abb. 53 zeigt das aus den fraktionellen Gasverlusten ermittelte Arrheniusdiagramm.

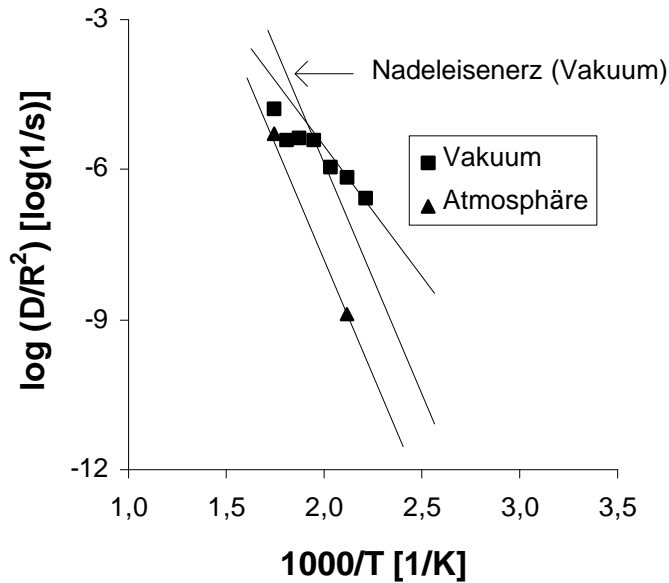


Abb. 53: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Braunen-Glaskopf-Probe BzP 1 (100 - 200  $\mu\text{m}$ ). Die ersten vier Punkte bilden eine Gerade. Die unter Atmosphären-Bedingungen bestimmten Messpunkte (Dreiecke) liegen unterhalb der Vakuum-Punkte etwa parallel zur Nadeleisenerz-Gerade.

Die Punkte unterhalb von etwa 250 EC bilden eine Gerade. Danach macht die Kurve einen Knick. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden erhält man die Diffusionsparameter  $E_a = 81 \pm 11 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\log(D_0/a^2) = 2,8 \pm 0,2 \log(1/s)$ . Die daraus nach Dodson berechnete Schließtemperatur liegt im negativen Bereich der Celsius-Skala.

Der Braune Glaskopf von Bad Bergzabern zeigt also unter Vakuumbedingungen keine für die (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Methode geeignete  $^4\text{He}$ -Entgasungseigenschaften. Aufgrund dieser Messungen kann man ihn nicht als  $^4\text{He}$ -retentiv ansehen.

Allerdings liegen die unter Atmosphärendruck bestimmten Diffusionskoeffizienten deutlich unterhalb der bei gleicher Temperatur im Vakuum bestimmten Diffusionskoeffizienten. Legte man durch diese beiden Punkte eine Gerade, so erhielte man eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 180 kJ/mol. Der Logarithmus des Frequenzfaktors läge bei etwa  $12 \log(1/s)$ . Mit diesen Diffusionsparametern würde die Dodsonsche Schließtemperatur bei etwa 80 EC liegen. Allerdings ist es gewagt, die beiden Punkte zu einer Arrheniusgerade zu verbinden, da man nicht weiß, ob die Kurve dazwischen einen Knick macht. Es zeigt jedoch, dass der Braune Glaskopf unter Atmosphärenbedingungen ein für die (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Methode günstigeres Entgasungsverhalten aufweist. Ähnliche Ergebnisse erhielt man auch bei anderen OH-Gruppen

haltigen Mineralen wie Biotit und Hornblende (z. B. GABER et al. 1988) und der vorher besprochenen Goethitvarietät Nadeleisenerz (Abschnitt 3.2.2.4). Um Erkenntnisse über das  $^4\text{He}$ -Entgasungsverhalten unter natürlichen Bedingungen zu gewinnen, sollten in Zukunft auf jeden Fall hydrothermale Entgasungsexperimente an Braunem Glaskopf durchgeführt werden.

## B (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Untersuchungen

Um weitere Erkenntnisse über das (U+Th)/ $^4\text{He}$ -System in Braunem Glaskopf zu gewinnen wurden an fünf Brauner-Glaskopf-Präparaten sowie zwei Roter-Glaskopf-Präparaten von der Hohen Klinge am Südwestrand des Thüringer Walds die U-, Th- und  $^4\text{He}$ -Konzentrationen bestimmt und daraus die Helium-Indizes berechnet. Das Roter Glaskopf-Präparat HK 3b stammt von dem selben Handstück wie Präparat HK 3a. Es sollte etwas jünger bis gleich alt wie dieses sein.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 24 zusammengefasst.

Tab. 24: Messergebnisse der Proben von der Hohen Klinge

Probe	Varietät	Helium-konzentration [nl/g]	Uran-konzentration [ppm]	Thorium-konzentration [ppm]	He-Index [Ma]
HK 1-I*	R. Gk.	$0,15 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,1$	$20 \pm 10$
HK 1-II*	Br. Gk.	$6,9 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,4$
HK 2	Br. Gk.	$2,3 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$
HK 3a	Br. Gk.	$15,8 \pm 0,6$	$7,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,6$
HK 3b	R. Gk.	$24,1 \pm 0,8$	$10,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$18,8 \pm 0,5$
HK 4	Br. Gk.	$3,6 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$
HK 5	Br. Gk.	$3,5 \pm 1,2$	$7,5 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$3,8 \pm 1,3$
HK 6	Br. Gk.	$3,1 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$

\*LIPPOLT et al. (1998)

Die Urankonzentrationen liegen im Bereich zwischen 4,5 und 7,5 ppm. Lediglich das Roter-Glaskopf-Präparat HK 3b weist einen etwas höheren Uran-Gehalt von 10 ppm auf. Das von



Lippolt et al. (1998) untersuchte Roter-Glasköpf-Präparat HK 1-I hat eine sehr kleine Urankonzentration von 0,03 ppm. Die Thorium-Gehalte sind gering. Sie liegen zwischen 0,1 und 0,4 ppm. Die Heliumkonzentrationen liegen zwischen 2 und 16 nl STP/g für die Braunen Glasköpfe und bei 24 nl STP/g für den Roten Glaskopf. Der große Fehler bei den Präparaten HK 1-I und HK 5 kommt durch Inhomogenitäten in der Heliumverteilung zustande. Bei den drei Heliumkonzentrationsmessungen an dieser Probe HK 5 wurden Helium-Gehalte von 2,0, 3,8 bzw. 4,8 nl STP/g bestimmt. Das Handstück weist mehrere Wachstumszonen auf, die leider nicht voneinander getrennt werden konnten. Dies könnte die Inhomogenitäten erklären. WERNICKE (1991) hat bei Roten Glasköpfen in den verschiedenen Wachstumszonen häufig unterschiedliche Urankonzentrationen festgestellt.

Die aus den Konzentrationen berechneten Helium-Indizes bilden zwei Gruppen. Für die Präparate HK 2, HK 4, HK 5 und HK 6 wurden Modellalter von etwa 4 Ma bestimmt. Das gewichtete Mittel liegt bei  $4,1 \pm 0,4$  Ma. Die Helium-Indizes der beiden Präparate von Probe HK 3 liegen bei etwa 18 Ma, wobei der Rote Glaskopf, Präparat HK 3b, mit  $18,8 \pm 0,5$  Ma etwas älter erscheint als der Braune Glaskopf, Präparat HK 3a, mit  $17,3 \pm 0,6$  Ma. Zwischen die beiden Altersgruppen fällt der von LIPPOLT et al. (1998) datierte Braune Glaskopf HK 1-II mit  $12,1 \pm 0,4$  Ma. Der Rote Glaskopf HK 1-I weist einen Helium-Index von  $20 \pm 10$  Ma auf. Wegen seines großen Fehlers aufgrund von Inhomogenitäten wird er in die weitere Diskussion nicht mehr einbezogen.

Abb. 54 zeigt das Korrelationsdiagramm der Präparate, deren Messung einen Helium-Index von etwa 4 Ma ergaben. Außer Präparat HK 5, welches einen großen Fehler bei der Heliumkonzentration aufweist, liegen die Punkte auf einer Isochronen. Auch der Punkt von Präparat HK 5 liegt sehr nahe an dieser. Aus der Steigung ergibt sich ein Isochronen-Index von  $3,9 \pm 1,3$  Ma.

In Abb. 55 sind die Werte der übrigen Proben eingetragen. Legt man durch die Punkte der Präparate HK 3a und HK 3b eine Gerade, so berechnet man aus deren Steigung einen Helium-Index von  $21,4 \pm 2,7$  Ma. Der Achsenabschnitt zeigt mit  $-4 \pm 3$  nl STP/g leichte Heliumverluste aus der Braunen-Glaskopf-Probe an. Der Punkt des von LIPPOLT et al. (1998) gemessenen Präparats HK 1-I liegt unterhalb dieser Geraden.

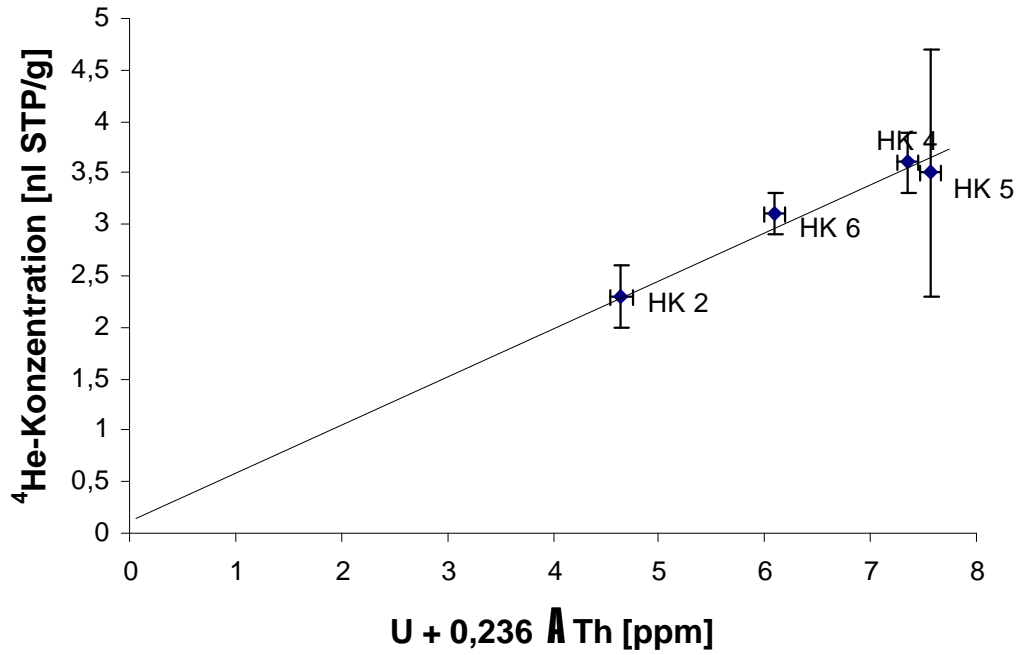


Abb. 54:  $^4\text{He}/(\text{U} + 0,236 \text{ Th})$ -Korrelationsdiagramm der Braunen-Glaskopf-Proben HK 2, HK 4, HK 5 und HK 6 von der Hohen Klinge. Die Messpunkte bilden eine Isochrone mit dem Alterswert  $3,9 \pm 1,3 \text{ Ma}$ .

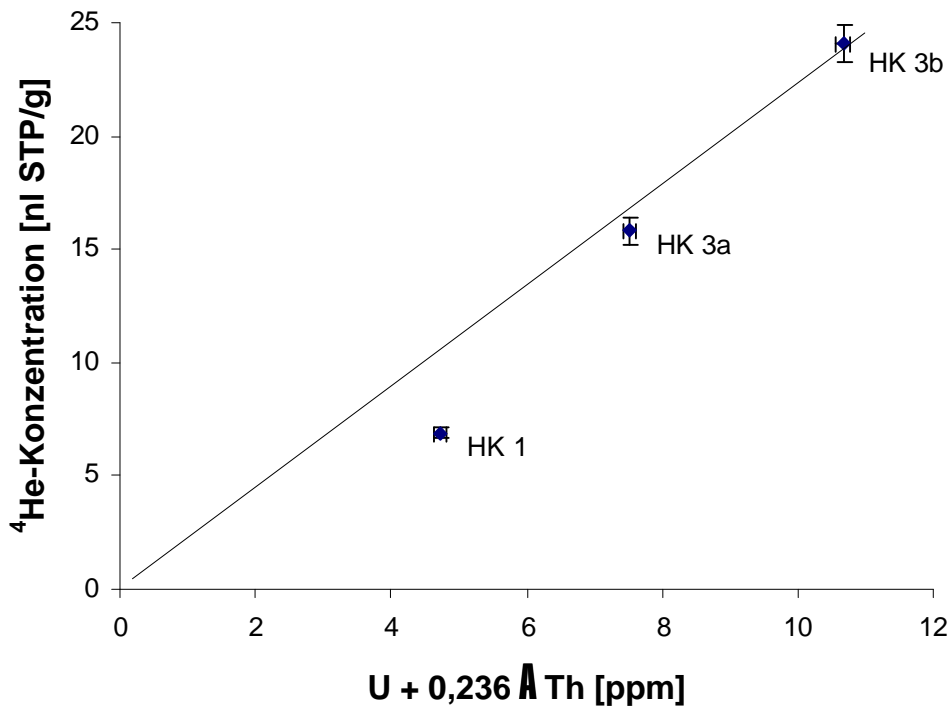


Abb. 55:  $^4\text{He}/(\text{U} + 0,236 \text{ Th})$ -Korrelationsdiagramm für die älteren Glaskopf-Proben von der Hohen Klinge. Die Punkte der Proben HK 3a und HK 1-II liegen unterhalb einer Geraden HK 3b-Nullpunkt und zeigen somit möglicherweise Heliumverluste an.

### 3.2.3.3 Diskussion der Messergebnisse

Die ermittelten Helium-Indizes deuten zwei, möglicherweise auch drei verschiedene Bildungsphasen des Braunen Glaskopfs an. Es muss jedoch noch geklärt werden, ob die ermittelten Modellalter signifikant sind. Nach LIPPOLT et al. (1998) muss geklärt werden, ob das System durch gewöhnliches Helium oder durch ein bei der Bildung der Glasköpfe vorhandenes radioaktives Ungleichgewicht gestört ist. Ferner sollte sichergestellt sein, dass keine Heliumverluste durch Diffusion aufgetreten sind. Aufgrund der Glaskopfeigenschaften der Proben und ihrer Größe können  $\alpha$ -Strahlenverluste ausgeschlossen werden. In den folgenden Unterabschnitten soll diskutiert werden, in welchem Maße die oben genannten Faktoren die Helium-Indizes beeinflussen. Im Anschluss daran folgt die Interpretation der Messergebnisse.

#### A Radioaktives Ungleichgewicht

Wie in Abschnitt 2.1.5.4 beschrieben, geht man bei der Berechnung der Helium-Indizes davon aus, dass die Nuklide der Zerfallsreihen in sekulärem radioaktivem Gleichgewicht eingebaut wurden. Abweichungen vom radioaktiven Gleichgewicht sind bei der  $^{238}\text{U}$ -Reihe besonders bei den relativ langlebigen Zwischennukliden  $^{234}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}$  zu erwarten. Aufgrund des geringen Anteils an der Heliumproduktion sind Effekte bei der  $^{235}\text{U}$ - bzw.  $^{232}\text{Th}$ -Reihe vernachlässigbar. Die Gesamthoriumkonzentrationen der Proben liegen unterhalb von 0,4 ppm, die Gesamturankonzentrationen im Bereich von 7 ppm. Geht man davon aus, dass das Th/U-Verhältnis der Lösung, aus dem der Glaskopf gebildet wurde, bei 3 (Mittleres Th/U-Verhältnis der Erdkruste) lag, so wäre der Einbau von Thorium gegenüber Uran um einen Faktor 50 diskriminiert. Überträgt man dies auf sämtliche Isotope des Thorium, so kann man davon ausgehen, dass gegenüber dem radioaktiven Gleichgewicht zu wenig Thorium eingebaut wurde. LUDWIG (1977) hat die prozentuale Abweichung von  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ -Altern vom wahren Alter unter der Annahme berechnet, dass bei der Bildung keine Zwischennuklide außer  $^{234}\text{U}$  eingebaut wurden (Abb. 3, Abschnitt 2.1.5.4). Danach liegen die Abweichungen vom wahren Alter bei 4 Ma bei etwa 3 %, wenn außer  $^{238}\text{U}$  kein anderes Nuklid dieser Zerfallsreihe eingebaut wurde. Im U/He-System ist die Abweichung nach Boschmann (1986) etwas größer. Sie liegt bei etwa 8 %. Man kann also davon ausgehen, dass die Fehler, die durch die Annahme von radioaktivem Gleichgewicht für die Proben HK 2, HK 4, HK 5 und HK 6 gemacht werden, kleiner als 8 %

sind. Bei den älteren Proben sind die Fehler, die sich durch initiale radioaktive Ungleichgewichte ergeben, noch kleiner.

## **B      Gewöhnliches Helium**

Besonders bei diesen jungen Proben, bei denen noch nicht viel radiogenes Helium gebildet wurde, besteht die Gefahr, dass die Helium-Indizes durch den Einbau von gewöhnlichem Helium erhöht sind. Bereits kleine Mengen von Helium, das bei der Bildung eingebaut wurde, können eine große Alterserhöhung hervorrufen.

An rezent gebildetem Braunem Glaskopf von Gamsheim/Rheingrabenrand wurde eine Heliumkonzentration von  $0,2 \pm 0,1$  nl STP/g gemessen (Abschnitt 3.4). Dies würde bei den Proben, für die Helium-Indizes im Bereich von 4 Ma bestimmt wurden, einen Anteil von 5 - 10 % ausmachen. Noch schlechter sieht die Situation aus, wenn man die Heliumkonzentration des amorphen Eisenhydroxids aus einem Moor in Niedersachsen zugrunde legt. Der Anteil der daran gemessenen Heliumkonzentration liegt im Bereich von 30 - 100 % des an den jungen Braunen-Glaskopf-Proben gemessenen Helium-Gehalts.

Dieser Fall ist relativ unwahrscheinlich. Die Punkte der Proben HK 2, HK 4, HK 5 und HK 6 bilden im Korrelationsdiagramm eine gut definierte Isochrone, d. h. die Helium-Konzentrationen sind mit den Uran-Gehalten korreliert. Gewöhnliches Helium in dieser Größenordnung müsste im Achsenabschnitt der Isochrone deutlich zu erkennen sein. Dieser ist mit  $0,1 \pm 1$  nl STP/g nicht signifikant von Null verschieden. Trotzdem ist der Einbau von gewöhnlichem Helium in der Größenordnung von 5 - 10 % des Gesamtheliums nicht auszuschließen. Bei den anderen Proben sollte dieser Anteil vernachlässigbar sein.

## C Heliumverluste

Nach der im Vakuum durchgeführten Stufenentgasung kann der Braune Glaskopf das gebildete Helium nicht über geologische Zeiträume behalten. Allerdings deuten die Entgasungsexperimente unter Atmosphärenbedingungen an, dass Brauner Glaskopf unter natürlichen Bedingungen  $^4\text{He}$ -retentiver sein könnte als es die Vakuumexperimente vorhersagen. Aussagen über die  $^4\text{He}$ -Retentivität von Braunem Glaskopf können somit erst nach Entgasungsexperimenten unter natürlichen Bedingungen gemacht werden.

Einen Anhaltspunkt für das Diffusionsverhalten von Braunem Glaskopf liefert Probe HK 3, bei der Roter und Brauner Glaskopf kogenetisch nebeneinander vorkommen. Vergleicht man die Helium-Indizes der beiden Teilproben, so stellt man fest, dass der Braune Glaskopf etwa 8 % jünger erscheint, d. h. etwa 8 % seines radiogenen Heliums verloren haben könnte. Geht man davon aus, dass der Rote Glaskopf sein gesamtes Helium behalten hat, so kann man für den Braunen Glaskopf einen über die 19 Ma gemittelten Diffusionskoeffizienten berechnen, der etwa bei  $(D/a) = 2 \cdot 10^{-18} \text{ 1/s}$  liegt. Legt man dies für die jüngeren Proben zu Grunde, so haben diese Heliumverluste in der Größenordnung von 4 %.

### 3.2.3.4 Interpretation der Ergebnisse

Die vorangehende Diskussion hat gezeigt, dass die für die Braunen Glasköpfe erzielten Helium-Indizes mit Unsicherheiten in der Größenordnung von 10 % behaftet sind. Dabei zielen die verschiedenen Störfaktoren in unterschiedliche Richtungen, so dass sie sich unter Umständen gegenseitig aufheben können.

Legt man die ermittelten Helium-Indizes zugrunde, so gruppieren sich die Modellalter um drei Werte. Die Proben HK 2, HK 4, HK 5 und HK 6 weisen ein Modellalter von  $4,1 \pm 0,4 \text{ Ma}$  auf, Probe HK 1 ist etwa  $12,1 \pm 1,2 \text{ Ma}$  alt. Probe HK 3 wurde vor etwa  $18,7 \pm 1,9 \text{ Ma}$  gebildet. Man kann also von mindestens drei Bildungsphasen ausgehen.

LIPPOLT et al. (1998) haben versucht die an Braunem Glaskopf gemessenen Helium-Indizes mit Hebungphasen der sie enthaltenden Gebirge zu parallelisieren. Hebungphasen des Thüringer Waldes, aus dem diese Proben stammen, werden von GRUMBT & LÜTZNER (1983) im Oligozän (35 - 25 Ma), im mittleren Miozän (19 - 13 Ma), an der Wende Miozän - Pliozän (- 7 Ma) und an der Wende unteres Pliozän-oberes Pliozän (- 5 Ma) gesehen. In diese Bereiche fallen auch

die ermittelten Helium-Indizes.

Die beiden älteren U/He-Alter fallen auch in die Zeit des Rhön-Vulkanismus (LIPPOLT 1982) und in die Zeit verstärkter Salzumbildung im Werra-Kali-Gebiet (RÖSLER et al. 1977). Ein Zusammenhang zwischen der Hebung des Thüringer Waldes und der Goethitbildung liegt nahe. RÖHRER (1924) hat aufgrund tektonischer Ähnlichkeiten einen genetischen Zusammenhang mit den Eisen- und Manganlagerstätten des Neuenbürger Reviers postuliert. LIPPOLT et al. (1998) bestimmten für Braunen Glaskopf von dort Helium-Indizes von 10 bzw. 3 Ma (Tab. 21). Wie bei den Daten von der Hohen Klinge zeigen diese ebenfalls mindestens zwei Goethitbildungsphasen an. Diese sind jedoch geringfügig jünger als die für die Thüringer Wald-Proben gemessenen Modellalter. Es könnten aber noch mehr Goethitbildungsphasen vorliegen bzw. könnte es in beiden Gebieten kontinuierlich im Miozän zur Bildung von Braunem Glaskopf gekommen sein. Trotzdem bleibt der von RÖHRER (1924) angenommene Zusammenhang zwischen diesen weit auseinandergelegenen Gebieten rein hypothetisch.

### **3.2.3.5 Fazit der Braunen-Glaskopf-Untersuchung**

An sechs Braunen Glaskopf-Proben wurden Helium-Indizes bestimmt. Es ergaben sich drei unterschiedliche Modellalter. Vier Proben haben ein Alter von etwa 4 Ma, eine Probe ein Alter von etwa 12 Ma und eine weitere Probe, von der sowohl Roter als auch Brauner Glaskopf untersucht wurde, einen Alterswert von etwa 18 Ma.

Vakuum-<sup>4</sup>He-Diffusionsmessungen weisen Braunen Glaskopf als unretentiv aus; Messungen bei Atmosphärendruck weisen wie diejenigen an Nadeleisenerz auf Schließtemperaturen um 80 EC hin.

Aufgrund theoretischer Überlegungen, in die auch Daten von Vergleichsmessungen einfließen, konnte deutlich gemacht werden, dass Altersverfälschungen durch gewöhnliches Helium, initiale radioaktive Ungleichgewichte und Diffusionsverluste kleiner als 10 % sind. Damit ist gezeigt, dass sich Brauner Glaskopf zur Datierung von relativ jungen Mineralisations-Ereignissen eignet, wenn man sich mit diesen Ungenauigkeiten zufrieden geben kann.

Ältere Braune Glasköpfe könnten möglicherweise schlechtere Ergebnisse aufweisen, da die Verluste durch <sup>4</sup>He-Diffusion mit der Zeit anwachsen.

### **3.2.4 Das Datierungspotenzial limonitischer Eisenerze**

Die Nadeleisenerz und die Brauner-Glaskopf-Studie zeigen gemeinsam, dass Eisenhydroxide unter Vorbehalten für Datierungen herangezogen werden können. Exzess-Helium und  $4\text{He}$ -Verluste müssen aber in jedem Falle durch systematische Messungen ausgeschlossen werden.

### **3.3 Lateritische Eisenerze (Westaustraliens)**

#### **(Einstellung und Erhaltung des U/He-Systems in Verwitterungsbildungen)**

Aufgrund ihrer Entstehung durch Verwitterung wurden Laterite lange Zeit als Indikatoren für feuchttropische Klimaverhältnisse angesehen (z.B. TWIDALE et al. 1976, MCGOWRAN 1979, DAMMER et al. 1999). Eine Möglichkeit, die Bildung von Lateriten mit der  $(U+Th)/^4He$ -Methode zu datieren, eröffnet sich im Vorhandensein von Hämatit, Goethit und Maghemit in den Eisenkrusten (Ferricrete). Im Folgenden werden Pilotmessungen zur Datierbarkeit von Lateriten der Darling Range (östl. von Perth/Australien) beschrieben.

#### **3.3.1. Bisherige Datierungen an Lateriten**

Laterite können je nach Alter mit den K/Ar- und Rb/Sr-Methoden unter Verwendung von Ton- und Mn-Mineralen oder mit radioaktiven Ungleichgewichtsmethoden chronometrisch bearbeitet werden. Ergebnisse bisheriger Datierungen an Lateriten lassen sich in zwei Kategorien einordnen:

Rb/Sr-Messungen an Kaolinit eines Verwitterungsprofils in Burkina Faso ergaben Alterswerte in der Größenordnung von 150 Ma (CLAUER & CHAUDHURI 1995). Laser- $^{40}Ar/^{39}Ar$ - und K/Ar-Datierungen an Kryptomelanen aus brasilianischen (VASCONCELOS et al. 1994, RUFFET et al. 1996) bzw. australischen (DAMMER et al. 1996, 1999) Verwitterungsprofilen ergaben Alter zwischen 10 und 60 Ma bzw. 0 und 60 Ma.

Im Gegensatz dazu wurden mit der U-Ungleichgewichtsmethode an Gesamtgesteinsproben bzw. an Eisen-Mangan-Oxiden ausschließlich quartäre Alter gemessen (vgl. DEQUINCEY et al. 1999). Ähnlich niedrige Alter wurden mit der  $^{10}Be$ -Methode an Quarz erzielt (BROWN et al. 1994, COLIN et al. 1998). SCHMITT & EMBLETON (1976) datierten Laterite unter Verwendung paläomagnetischer Messungen am Nebengestein.

Alle diese Methoden haben mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Ihre größten Einschränkungen liegen in ihren begrenzten Anwendungsbereichen. So können mit den radioaktiven Ungleichgewichtsmethoden nur Alter bis zu 1 Ma gemessen werden. Dagegen ist die K/Ar-Methode wegen des großen Ar-Anteils in der Atmosphäre zu jungen Altern hin begrenzt. Eine weitere Datierungsmethode für Laterite wäre also sehr willkommen.



### 3.3.2 Herkunft und Beschreibung der Proben von Perth (WA)

#### 3.3.2.1 Genesevorstellungen

Der Begriff "Laterit" (lat. later = Ziegel) wurde von Buchanan (1807) eingeführt, um oberflächennahe, natürlich harte Materialien zu beschreiben, die als Ziegelsteine benutzt wurden. In jüngerer Zeit sind zwei Definitionen für Laterit üblich:

Viele Wissenschaftler benutzen den Begriff "Laterit", um eisen- oder aluminiumreiche Verwitterungsprodukte zu bezeichnen, die im Allgemeinen unter tropischen Bedingungen entstehen und die entweder hart sind oder durch abwechselndes Trocknen und Anfeuchten hart werden (z.B. Pendleton 1936, Kellog 1949).

Millot (1964) und Schellmann (1983, 1986) fassen den Begriff weiter. Für sie umfasst der Begriff alle Arten tropischer Verwitterungsprodukte.

Bocquier et al. (1984) unterscheiden in typischen Laterit-Profilen von unten nach oben die drei Zonen (siehe Abb. 56): Alterations-Zone, Klümpchen-Zone, Weich-Zone.

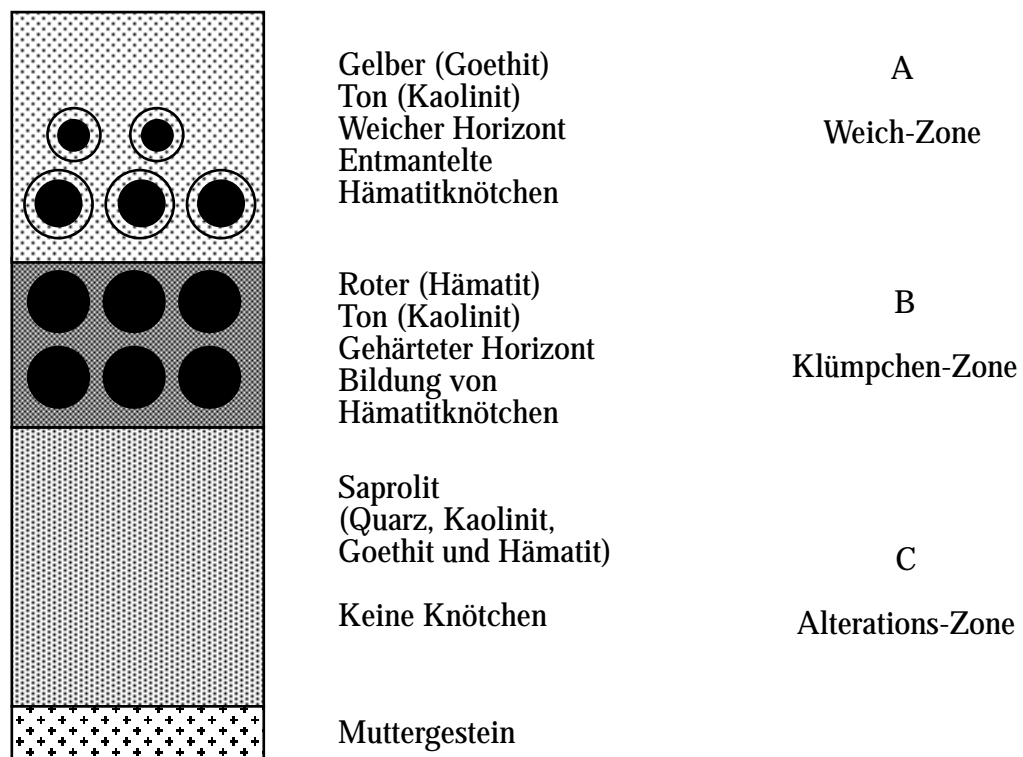


Abb. 56: Typisches Lateritprofil (aus: Bocquier et al. 1984)

Die Entstehung dieser Profile wird durch Verwitterung des Gesteins von oben nach unten erklärt (z. B. McFarlane 1983, siehe auch Abb. 57). Die Verwitterungsfront schreitet von oben nach unten fort und die jeweils untergelagerte Zone bildet das Ausgangsgestein für die nächste Verwitterungsstufe.

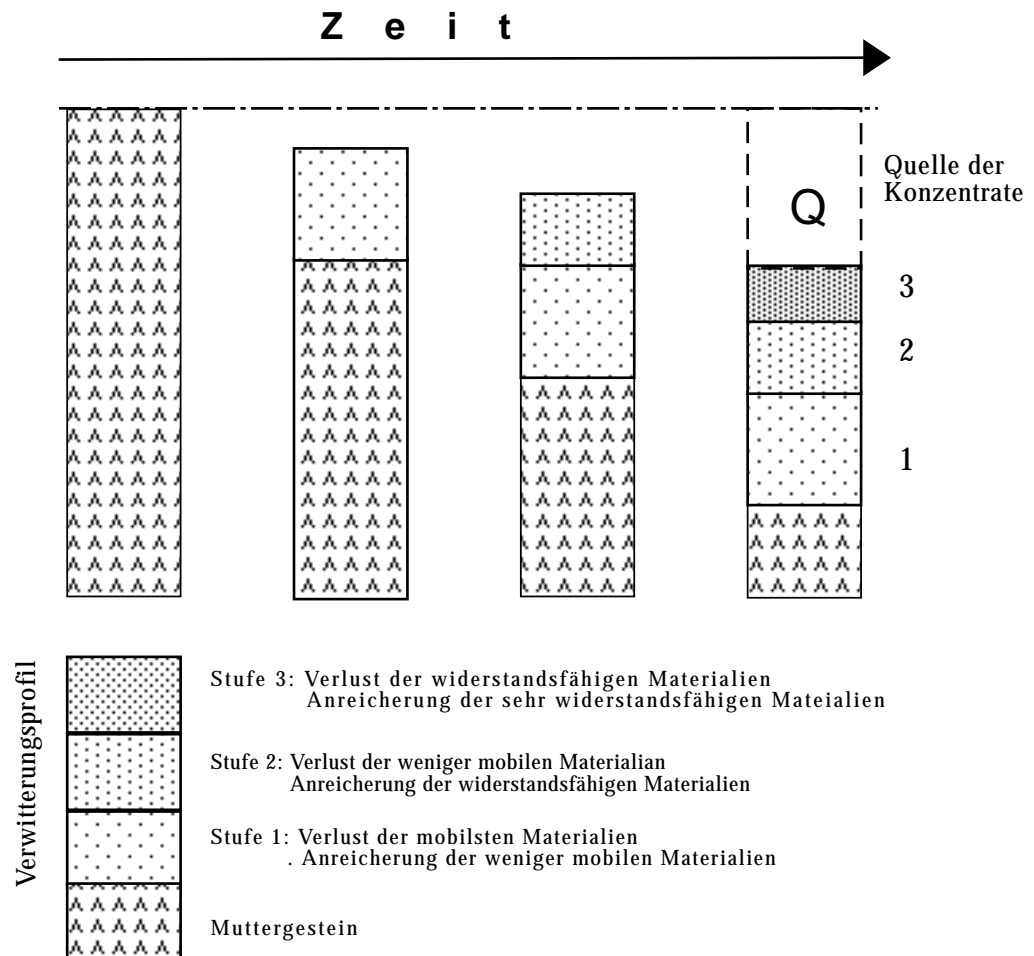


Abb. 57: Laterit-Entwicklungsmodell (nach McFarlane 1983). Die Verwitterungsfront schreitet von oben nach unten voran.

Die Klümpchen-Zone, aus der die hier untersuchten Proben kommen, weist im allgemeinen gehärtete Anreicherungen von Eisen und Aluminium auf (Eisenkruste, Bauxit). Bourman et al. (1987) untersuchten Eisenkrusten von Südaustralien und unterschieden prinzipiell eisenimpregniertes Grundgestein, eisenimpregnierte Sedimente und komplexe Eisenkrusten. Zu den komplexen Eisenkrusten zählen sie pisolitische (kugelförmige), knotenförmige, plättchenförmige und wurmförmige Verkrustungen.

Die von ihnen untersuchten Pisolithe (kugelförmig, Durchmesser etwa 0,5 - 1 cm) bestehen vor allem aus Hämatit, Maghemit und Quarz.

Im Gegensatz dazu bestehen die etwas größerern und unförmigeren Eisenanreicherungen des knotenförmigen Typs (Durchmesser etwa 2 cm) aus Hämatit, Goethit, Quarz Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und Schichtsilikaten. Bis zu 20 mol-% des Eisens im Goethit können durch Aluminium ersetzt sein.

Nach verbreiteter Ansicht spiegeln Laterite aufgrund ihrer Verwitterungsgenese je nach ihrer Ausbildung die Klimaverhältnisse seit ihrer Bildung wider (z. B. TARDY & ROQUIN, 1992). Eisenkrusten (ferricretes) bilden sich demnach beim Übergang von feuchttropischen zu semiariden Witterungsbedingungen (z. B. TWIDALE et al. 1976, MCGOWRAN 1979). Nach TARDY & ROQUIN (1992) ist für die Ausbildung von Eisenkrusten ein saisonales tropisches Klima mit Niederschlägen zwischen 1300 und 1700 mm nötig. Allerdings sehen diese Autoren noch andere Faktoren, die die Bildung von Lateritprofilen beeinflussen. Nach McFarlane (1983) spielen bei der Bildung von Lateriten eine Vielzahl von zum Teil miteinander korrelierten Prozesse eine Rolle. So wird die Aktivität der Wässer durch die Porosität des Bodens und des Gesteins beeinflusst. Durch stärkeren Pflanzenbewuchs und Humusbildung ändert sich die Acidität der Wässer und die Bodenerosion wird gehemmt. Die Aktivität von Termiten führt zu einer Auflockerung des Bodens und zu mechanischem Transport etc.

### **3.3.2.2 Proben und Altersvorstellungen**

#### **Fundpunkte**

Die Proben stammen vom Darling Plateau etwa 50 km nordöstlich von Perth (Abb. 58). Sie wurden von R. Pidgeon in einem Umkreis von etwa 1 km am Rande der Straße von Perth nach Toodyay am Fuß des Morangup Hill genommen. Die Koordinaten für den Mittelpunkt des Probennahmegebietes sind  $31^{\circ}\text{E } 41' \text{ Süd}$  und  $116^{\circ}\text{E } 17' \text{ Ost}$ . Der durchschnittliche Niederschlag in diesem Gebiet liegt zwischen 500 und 760 mm/a.

Östlich der Darling-Verwerfung steht in einem etwa 20 km Streifen Laterit an. Er überlagert die archaischen Gesteine des Yilgarn-Kraton. Im Gebiet der Probennahme handelt es sich bei den archaischen Muttergesteinen vermutlich um Granitoide (DAVY 1979). Der Laterit ist im Allgemeinen massiv und zementiert und teilweise pisolitisch oder blasenförmig (WILDE & LOW 1978).

## Altersvorstellungen

Laterite im Westen Australiens sind nach verbreiteter Ansicht im Tertiär entstanden (z. B. TWIDALE et al. 1976, MCGOWRAN 1979). Nach PLAYFORD et al. (1976) hat aber zumindest ein Teil der Laterite quartäre Bildungsalter, da im Perth-Basin pleistozäne Sedimente lateritisiert sind.

SCHMITT & EMBLETON (1976) stellten bei paläomagnetischen Untersuchungen an unterschiedlich alten Gesteinen des Perth-Basins fest, dass diese alle zum selben Zeitpunkt (spätes Oligozän-frühes Miozän) überprägt worden sind. Sie führten diese Überprägung auf chemische Prozesse zurück, bei der unter anderem Hämatit neugebildet worden ist, der den Träger der Magnetisierung darstellt. Die chemische Überprägung sei durch dieselben Verwitterungsprozesse bedingt, durch die auch die Laterite auf dem Darling-Plateau entstanden sind.

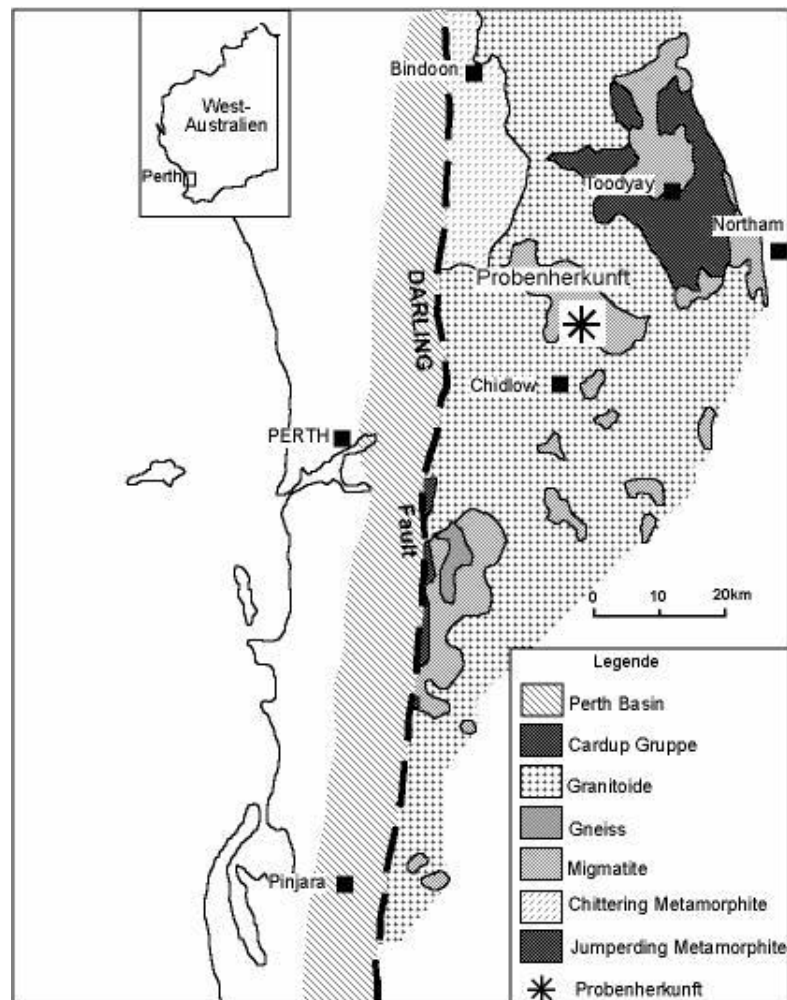


Abb. 58: Übersichtskarte der Umgebung von Perth (nach Davy 1979).

BIRD & CHIVAS (1989a) untersuchten Tonminerale, vorwiegend Kaolinit, aus verschiedenen Verwitterungsprofilen in ganz Australien. Aufgrund der  $^{18}\text{O}$ -Werte teilen sie die Laterite in drei Altersbereiche ein. Die gemessenen Laterite von Westaustralien fallen in den Bereich Postmitteltertiär.

An Alunit, der nach BIRD & CHIVAS (1989b) am Ende einer Verwitterungsperiode entsteht, bestimmten BIRD et al. (1990) K/Ar-Alter. Sie erhielten für Alunit von Kanawona, Südwestaustralien ein Alter von  $4,9 \pm 0,1$  Ma, für Alunit von Wonyulgunna Hill im zentralen Westaustralien  $61 \pm 1,0$  Ma.

DAMMER et al. (1999) bestimmten an zahlreichen K-Mn-Oxiden Westaustraliens K/Ar- und  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter. Aufgrund ihrer Daten geben sie für den Westen Australiens folgende Verwitterungsperioden an: 52 - 48 Ma, 44 - 43 Ma, 40 - 39 Ma, 35 Ma, 30 - 29 Ma und 7 Ma. Für eine Probe von Mundijong bei Perth erhielten sie ein Alter von  $1,4 \pm 1,4$  Ma. Dies erklären sie damit, dass in diesem Küstengebiet aufgrund des gegenüber den anderen Gebieten höheren durchschnittlichen Niederschlags von 1000 mm/a bis heute Verwitterungsprozesse aktiv sind.

### **Beschreibung der Proben**

Die vier Proben SA 1, SA 2A, SA 3, SA 7 (Abb. 59 a-d) wurden aufgrund ihrer Textur in die Kategorien des CSIRO-Atlas über Laterittexturen eingeteilt.

Demnach handelt es sich bei Probe SA 1 (Abb. 6a) um pisolitische Hartkruste (Duricrust). Sie besteht aus ovalen rot-braun bis schwarzen, massiven Pisolithen aus Hämatit und Maghemit, die von einem dünnen rot-braunen, goethitreichen Überzug ummantelt sind. Eingebettet sind die Pisolithe in eine orange goethitreiche Matrix mit einigen Poren, die zum Teil mit Kaolinit gefüllt sind.

Bei Probe SA 2A (Abb. 6b) handelt es sich um knötchenförmige Hartkruste. Etwa 0,5 - 3 cm große, unförmige, rotbraune Knötchen sind in eine orange, gibbsitreiche Matrix eingebettet. Diese enthält zudem einige unförmige Poren, die zum Teil mit Kaolinit gefüllt sind.

SA 3 (Abb. 6c) ist eine "Misch"hartkruste, in der sowohl massive, rot-braun bis schwarze Hämatitpisolithe mit Goethitüberzügen als auch unförmige Goethit-Hämatit-Knötchen vorkommen. Die inhomogene Matrix dieser Probe besteht aus Goethit und Gibbsit.

Probe SA 7 ist eine massive Hartkruste. Sie besteht aus einer inhomogenen braun bis rot-braunen Matrix aus Hämatit, Goethit und Kaolinit mit einer Vielzahl von unförmigen Poren, die von einer hellgelben Kaolinit-Schicht umgeben sind. Am oberen Rand der Probe ist

pisolitische Hartkruste (ähnlich wie Probe SA 1) erkennbar.

Die Proben wurden grob zerkleinert, und danach die Pisolithe per Handauslese angereichert. Anschließend wurden die pisolithreichen Fraktionen im Handmörser weiter zerkleinert und gesiebt. Die 315 - 500  $\mu\text{m}$ -Fraktionen wurden im Ultraschallbad geschlämmt. Die magnetischen Körner der Proben SA 1, SA 3 und SA 7 wurden mit dem Handmagneten angereichert. Aufgrund ihres stark ferromagnetischen Verhaltens kann man vermuten, dass die Präparate einen großen Maghemitanteil aufweisen. Das Körnerpräparat von Probe SA 2A war weniger ferromagnetisch als die anderen drei Proben. Eine Anreicherung mit dem Handmagneten war deshalb nicht möglich. Die magnetische Anreicherung erfolgte deshalb mit dem Frantz-Magnetscheider. Zum Abschluss wurden durch Handauslese unter dem Binokular alle Körner herausgelesen, die sichtbare Verwachsungen aufwiesen.

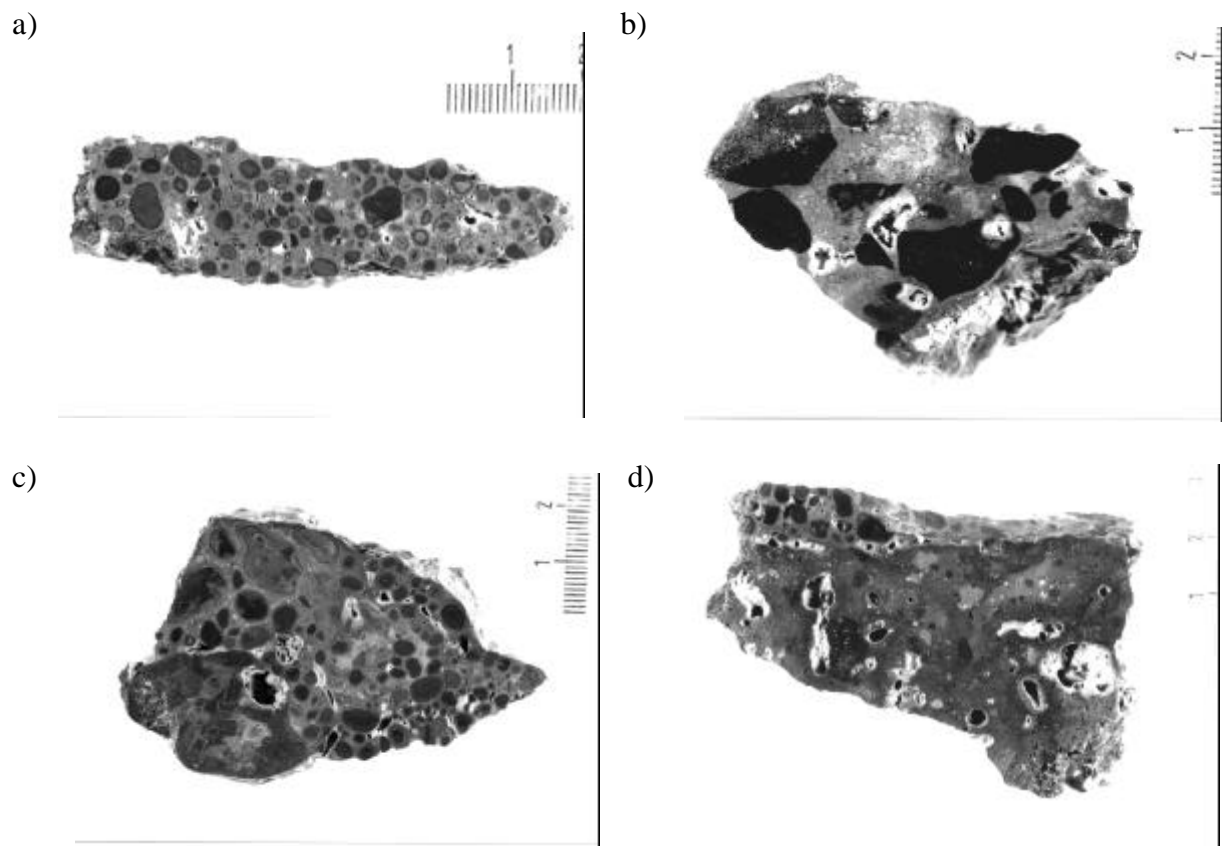


Abb. 54: Fotos der Lateritproben a) SA 1, b) SA 2A, c) SA 3 und d) SA 7

### 3.3.3 Messungen und Messergebnisse

#### 3.3.3.1 Durchgeführte Messungen

In Tab. 25 sind die gemessenen  $^4\text{He}$ -, U- und Th-Konzentrationen eingetragen.

Tab 25: Ergebnisse der Helium- Uran- und Thoriumkonzentrationsbestimmungen an Eisenerzpräparaten aus Lateriten von NE Perth und die daraus berechneten He-Indizes

Probe	vermutetes Haupt-mineral	$^4\text{He}$ -Konzentration [nl/g STP]	Uran-Konzentration [ppm]	Thorium-Konzentration [ppm]	Th/U	Helium-Index [Ma]
SA 1	Maghemit	$5,1 \pm 0,5$	$1,45 \pm 0,02$	$11,6 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,6$
SA 2A	Hämatit	$8,1 \pm 0,2$	$1,72 \pm 0,02$	$30 \pm 1$	$17,4 \pm 0,6$	$7,5 \pm 0,4$
SA 3	Maghemit	$5 \pm 1$	$1,61 \pm 0,02$	$12,3 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,3$	$9,1 \pm 1,8$
SA 7	Maghemit	$7,9 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,02$	$21,4 \pm 0,7$	$15,3 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,7$

Die Heliumkonzentrationen der vier Präparate liegen zwischen 5 und 8 nl STP/g. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um den Mittelwert jeweils zweier Messungen an Aliquoten. Die im Vergleich zum analytischen Fehler einer Messung (-3 %) großen Standardabweichungen sind vermutlich auf inhomogene Verteilungen des Heliums innerhalb der Präparate zurückzuführen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Messwerte aufgrund der Verunreinigung des Spikes gegen Ende des Messprogramms eine größere Ungenauigkeit aufweisen (vgl. Abschnitt 2.3.3.1).

Die Urankonzentrationen liegen zwischen 1,4 und 1,7 ppm, während die Thoriumkonzentrationen sehr hoch sind (11 - 30 ppm).

Drei der aus den Elementkonzentrationen berechneten Helium-Indizes (Proben SA 1, SA 3 und SA 7) liegen konkordant zwischen 9 und 10 Ma. Der gewichtete Mittelwert daraus ist  $9,8 \pm 1,1$  Ma. Bei den drei Präparaten handelt es sich um diejenigen, die stark ferromagnetisch waren. Für Probe SA 2, das vermutlich vor allem aus Hämatit besteht, errechnet sich ein Helium-Index von  $7,5 \pm 0,4$  Ma.

Im  $^4\text{He}/(\text{U} + 0,236 \cdot \text{Th})$ -Korrelationsdiagramm (Abb. 59) liegen die drei Proben, die einen

Helium-Index von  $9,8 \pm 1,1$  Ma geliefert haben auf einer schlecht definierten Isochrone. Der Achsenabschnitt liegt bei  $-0,3 \pm 1,7$  nl STP/g. Aus der Steigung errechnet sich ein He-Index von  $10,3 \pm 2,6$  Ma.

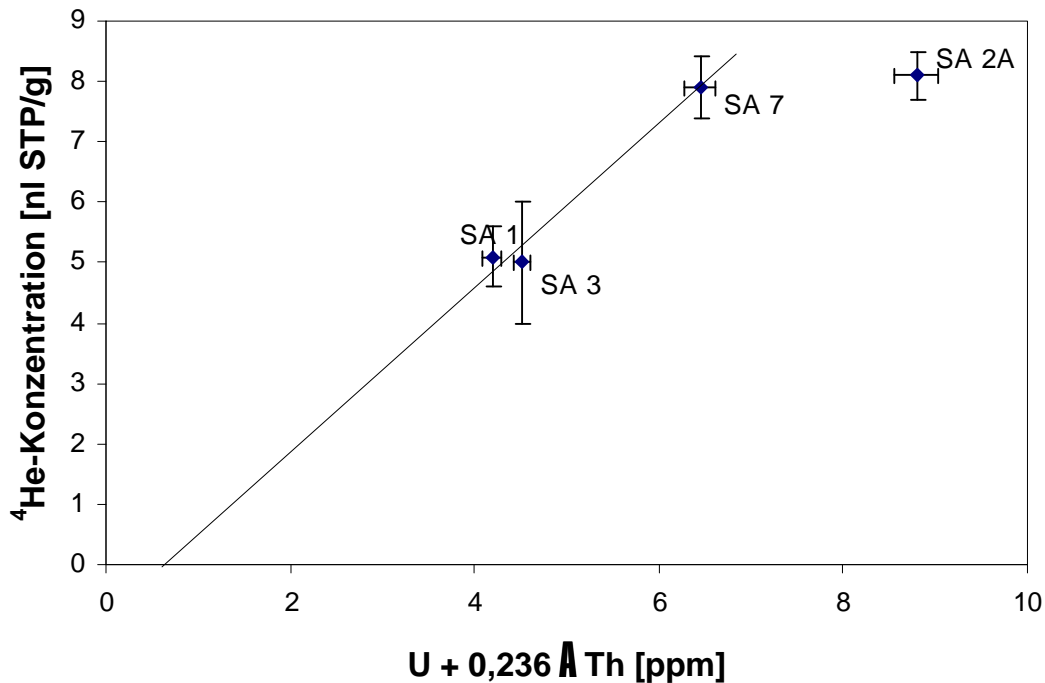


Abb. 59:  $^4\text{He}/(\text{U}+0,236 \text{ Th})$ -Korrelationsdiagramm. Die Messpunkte der Proben SA 1, SA 3 und SA 7 bilden eine Isochrone mit einem He-Index von  $10,3 \pm 2,6$  Ma und einem Achsenabschnitt von  $-0,4 \pm 1,7$  nl STP/g.

### 3.3.3.2 Diskussion der Messergebnisse

Wichtigste Fehlerquellen sind bei den Lateriten wohl der Verlust von Uran, radioaktive Ungleichgewichte und der Beitrag von gewöhnlichem Helium, der bei diesen jungen Proben einen großen prozentualen Anteil des gemessenen Heliums ausmachen kann. Diese Unsicherheiten, die alle zu einer Erhöhung der Indizes führen, sollen in den folgenden Unterabschnitten diskutiert werden. Im Anschluss daran folgt eine Interpretation der Messergebnisse.



## **A Uranverlust**

Uran kommt in der Natur meist in den Oxidationsstufen IV und VI vor. Vor allem im sechswertigen Zustand ist Uran als Uranyl-Ion  $\text{UO}^{2+}$  sehr löslich. Aus diesem Grund ist eine Uranmobilisation im Verwitterungsprofil wahrscheinlich. Das weniger mobile Thorium wird in den Bereichen, in denen sich die widerstandsfähigen Stoffe akkumulieren, relativ zu Uran angereichert. Die Frage ist nun, ob und in welchem Maß Uran nach der Bildung der Pisolithe und Eisenknötchen aus diesen herausgelöst wird.

BERNAT et al. (1990) stellten innerhalb eines Lateritprofils aus dem Goyoum-Gebiet/Kamerun eine Zunahme des Th/U-Verhältnisses von unten nach oben fest. Daraus folgerten sie, dass Thorium gegenüber Uran relativ angereichert ist, d. h. Uran durch Herauslösen verloren gegangen ist. Die einzelnen Zonen bildeten somit für Uran kein geschlossenes System.

DEQUINCEY et al. (1999) haben an einem Lateritprofil vom Goyoum Deng-Deng Plateau/Kamerun festgestellt, dass die  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse innerhalb einer Zone des Profils von unten nach oben gegen eins streben, d. h. dass sie säkulares radioaktives Gleichgewicht anstreben. Dies erklären sie damit, dass in den geochemisch aktiven Zonen zwischen zwei Einheiten des Lateritprofils für Uran kein geschlossenes System besteht. Die einzelnen Einheiten des Lateritprofils für sich genommen bilden dagegen für Uran ein geschlossenes System.

Im Fall der hier untersuchten Laterite aus den Darling Ranges/Südwestaustralien kann man davon ausgehen, dass sie aufgrund des semiariden Klimas, das seit dem späten Tertiär dort vorherrscht (z. B. DAMMER et al. 1999, MCGOWRAN 1979) weniger chemischen Verwitterungsprozessen ausgesetzt waren. Somit ist es wahrscheinlich, dass die einzelnen Zonen des Lateritprofils und die Pisolithe für Uran geschlossene Systeme bildeten.

## **B Radioaktive Anfangs-Ungleichgewichte**

In vielen jungen Lateriten wurden radioaktive Ungleichgewichte festgestellt (z. B. BERNAT et al. 1990, MATHIEU et al. 1995, DEQUINCEY et al. 1999). Die gemessenen  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse streuen zwischen 0,8 und 1,2. Für die  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse geben BERNAT et al. (1990) Werte zwischen 0,6 und 1,3 an. MATHIEU et al. (1995) ermittelten

dagegen Werte zwischen 1,1 und 3,4. Mit die größten  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse erhielten sie bei Messungen an zwei Eisenknötchen ( $3,14 \pm 0,53$  bzw.  $2,09 \pm 0,53$ ). Diese haben auch das größte Th/U-Verhältnis von 125 bzw. 55, während das Muttergestein des Laterits ein Th/U-Verhältnis von etwa 3 hat. Dies legt nahe, dass zusammen mit dem gesamten Thorium auch  $^{230}\text{Th}$  relativ angereichert worden ist.

Die untersuchten Laterite haben Th/U-Verhältnisse zwischen 7 und 18. Nimmt man für die Berechnung des Fraktionierungsfaktors  $f = (\text{Th}/\text{U})_{\text{Mineral}}/(\text{Th}/\text{U})_{\text{Nebengestein}}$  als Th/U-Verhältnis des Nebengesteins einen Wert von 3,5 (typischer Wert für Gesteine der Erdkruste) an, so erhält man für  $f$  Werte zwischen 2 und 5. Bei einem Alter von 10 Ma und einem Fraktionierungsfaktor  $f = 10$  liegt der relative Exzessanteil von  $^{206}\text{Pb}$  im Diagramm von Schärer (1984) (Abb. 4, Abschnitt 2.1.5.4) bei etwa 10 %. Bei  $f = 5$  ist er kleiner als 5 %. Für das aus  $^{238}\text{U}$  gebildete Helium gilt dasselbe. Im Gegensatz zur U/Pb-Methode kann man allerdings nicht unterscheiden, aus welchem Mutternuklid das  $^4\text{He}$  gebildet wurde. Bei den untersuchten Lateriten wurde der größere Teil des Heliums von der  $^{232}\text{Th}$ -Reihe gebildet, d. h. der Fehler durch Exzess- $^{230}\text{Th}$  aus der  $^{238}\text{U}$ -Reihe ist noch kleiner.

Die Argumentation hat gezeigt, dass der Fehler durch ein initiales radioaktives Ungleichgewicht kleiner als 5 % ist.

## **C      Gewöhnliches Helium**

Wegen des jungen Alters der Laterite ist noch nicht viel radiogenes Helium gebildet worden. Deshalb kann ein Grundbeitrag an initialem  $^4\text{He}$  eine große Rolle spielen. Allerdings wurden Verfälschungen von Helium-Indizes bei Eisenoxiden bzw. -hydroxiden bisher nicht beobachtet. Das rezent gebildete Eisenerz von Gamsheim/Schwarzwald hat etwa  $0,2 \pm 0,1$  nl STP/g  $^4\text{He}$  eingebaut, wovon noch ein Teil radiogen gebildet sein könnte (Abschnitt 3.4). Dies würde einen Anteil von weniger als 5 % des gemessenen Heliums ausmachen.

Ein weiterer Beitrag zur Helium-Konzentration könnte durch Einschlüsse von älteren thorium- bzw. uranreichen Fremdmineralen wie z. B. Monazit hervorgerufen worden sein. Dagegen spricht, dass zumindest drei der vier Präparate ein konkordantes Alter ergeben. Es müssten bei diesen Proben also ähnliche Einschlussmengen vorhanden sein.

## D <sup>4</sup>He-Verlust und Diffusion

In der vorangehenden Diskussion konnte gezeigt werden, dass Verfälschungen der Messergebnisse durch Uranverlust und radioaktive Ungleichgewichte eine untergeordnete Rolle spielen. Die durch diese Prozesse hervorgerufenen Fehler, in den genannten Fällen Index-Erhöhungen, liegen unter 10 %.

<sup>4</sup>He-Verluste durch Diffusion und <sup>238</sup>U-Verluste wurden bisher nicht angesprochen. Die Pisolithe haben Durchmesser von 0,5 - 1 cm und sind vorwiegend aus Hämatit, Maghemit und Quarz aufgebaut. Der Lösungsrückstand in heißer HCl beträgt für die Proben 4 - 8 Gew.-%. Man kann damit abschätzen, dass der <sup>238</sup>U-Verlust in der selben Größenordnung liegt (vgl. Abschnitt 3.1.2), also etwa 10 % nicht übersteigt.

Diffusionsverluste sind ebenfalls nicht in größerer Höhe zu erwarten, da die Laterite in ihrer gesamten Geschichte oberflächennah gelagert haben und sie deshalb Temperaturen ausgesetzt waren, bei denen Hämatit <sup>4</sup>He-retentiv ist. Allerdings ist über das Diffusionsverhalten von Maghemit bisher nichts bekannt, so dass hier noch eine Unsicherheit besteht.

### 3.3.3.3 Interpretation der Messergebnisse

Die gemessenen <sup>4</sup>He-Indizes von  $9,8 \pm 1,1$  Ma (gewichtetes Mittel der Helium-Indizes dreier Proben) und  $7,5 \pm 0,4$  Ma (Probe SA 2A) geben innerhalb einer Unsicherheit von etwa 10 % die Bildungsalter der Laterite an. Eine weitere Unsicherheit liegt in der möglicherweise inhomogenen Verteilung der radioaktiven und radiogenen Nuklide innerhalb der Proben. Aus diesem Grund ist eine Entscheidung, ob Probe SA 2A tatsächlich später gebildet wurde als die drei übrigen Proben, nicht möglich.

BIRD et al. (1990) haben für Alunite von Kanowa (Kalgoorlie Region) ein K/Ar-Alter von etwa 5 Ma bestimmt. Nach BIRD & CHIVAS (1989) verweisen <sup>18</sup>O-Werte von Kaoliniten aus Saproliten im südlichen Yilgarn-Kraton auf ein spät-tertiäres Alter. Nach DAMMER et al. (1999) waren vor 52 - 48 Ma, 44 - 43 Ma, 40 - 39 Ma, 35 Ma, 30 - 29 Ma und 7 Ma Zeiten starker Verwitterung.

Die spätmiozänen He-Indizes der hier gemessenen Laterite lassen sich also sehr gut in die Klimageschichte Westaustraliens einfügen. Im späten Miozän haben in den Darling Ranges Bedingungen vorgelegen, welche die Ausbildung von Eisenkrusten begünstigten.

### 3.3.4 Fazit der Laterit-Untersuchung

Die Messungen haben gezeigt, dass man mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode die Bildung von Pisolithen in Lateriten datieren kann. Damit ist eine weitere Methode gegeben, Zeiten verstärkter chemischer Verwitterung zu bestimmen und Rückschlüsse über das Paläoklima zu gewinnen.

Sehr junge Laterite aus aktiven Verwitterungsgebieten, in denen sich noch kein radioaktives Gleichgewicht eingestellt hat, können allerdings nicht ohne Weiteres mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode datiert werden. Aus diesem Grund sollte bei zukünftigen Messungen überprüft werden, ob radioaktives Gleichgewicht vorliegt.

Als weiteres sollte geklärt werden, ob Maghemit, der vermutlich in den Proben hier vorliegt, ausreichend <sup>4</sup>He-retentiv ist und ob die Pisolithe für Uran tatsächlich ein geschlossenes System bilden.

An jungen Lateriten könnte durch <sup>4</sup>He-Konzentrationsbestimmungen festgestellt werden, ob diese dazu neigen, gewöhnliches Helium einzubauen.

### **3.4 Eisenerze rezenten Alters und/oder mit geringer $^{222}\text{Rn}$ -Strahlerkonzentration (Gewöhnliches Helium in Eisenoxiden bzw. -hydroxiden)**

Eine wichtige Voraussetzung für die Eignung einer isotopischen Datierungsmethode ist, dass die Konzentration des Tochternuklids im Mineral bei dessen Bildung genau bekannt ist. Anfängliche Konzentrationen dieses Tochternuklids führen besonders bei jungen Proben und solchen mit einer geringen Konzentration der radioaktiven Mutterelemente zu einer Erhöhung des Alterswerts. Eine Möglichkeit festzustellen, inwieweit ein Mineral dazu neigt, das jeweilige Tochternuklid einzubauen, liegt in der Datierung rezent gebildeter Proben dieser Mineralart bzw. solcher Proben, die sehr wenig radioaktive Mutternuklide eingebaut haben. Dieser Ansatz wurde anhand einiger Proben verfolgt.

#### **3.4.1 Herkunft und Beschreibung der Proben**

Probe Ga 1 ist ein in einem Baggersee bei Achern, Schwarzwald gebildeter Brauner Glaskopf. Er ist von einer dünnen tonartigen Schicht überzogen. Der Braune Glaskopf hat eine Dicke von etwa 2 mm. Das Alter der Probe sollte jünger als die Anlage des Baggersees vor etwa 30 Jahren sein.

Bei Probe NS 1 handelt es sich um Körner amorphen Eisenhydroxids, die in torfigem Material aus einem Moor in Niedersachsen etwa 25 km nördlich von Hannover stammen. Diese Probe sollte jünger als etwa 1000 Jahre sein.

Probe Ram-Hem 1 ist ein sehr dünn auf Granit abgeschiedener Spekularit. Sie stammt aus der Ramsau in Kärnten, Österreich. Das Alter der Probe sollte jünger als 75 Ma sein.

Zwei weitere Proben wurden von N. Mankopf (unveröffentlicht) gemessen. Bei diesen handelt es sich um Spekularit vom Nickenicher Sattel, Eifel bzw. vom Vesuv, Italien. Ihr Alter sollte jeweils kleiner als 300 ka sein.

#### **3.4.2 Messergebnisse**

Die gemessenen Uran-, Thorium und Heliumkonzentrationen sind in Tab. 26 zusammengefasst.

Tab. 26: Messergebnisse der "Nullheliumproben"

Probe	<sup>4</sup> He-Konz. [nl STP/g]	U-Konz. [ppm]	Th-Konz.	Helium- Index [Ma]	Erw. Alter [Ma]	<sup>4</sup> He- Überschuss [nl STP/g]
Ga 1 (Br. Gk)	0,2 ± 0,1	6,35 ± 0,07		0,2 ± 0,15	< 0,0001	0,2
Ram-Hem 1 (Spek.)	2,4 ± 0,3	0,05 ± 0,01	< 0,08	282 ± 83	< 70	1,8
NS 1 (amorph)	1,7 ± 0,4	0,40 ± 0,01	2,2 ± 0,1	19 ± 3	< 0,1	1,7
Ni-Hem 1 (Spek.)	0,13	0,12	< 0,1	8	< 0,3	0,12
Vesuv (Spek)	0,02	0,25	0,25	0,42	< 0,1	0,01

Drei der fünf Proben zeigen eine sehr geringe <sup>4</sup>He-Konzentration, während die beiden anderen Proben Exzesshelium in der Größenordnung von 1,7 nl STP/g aufweisen.

### 3.4.3 Fazit

Bei Proben mit sehr niedrigem Helium-Gehalt sollte davon ausgegangen werden, dass der Helium-Index durch gewöhnliches Helium erhöht sein kann. Allerdings kann man die gemessenen Werte nicht verallgemeinern. Es kann durchaus Proben geben, die gar keines oder viel mehr gewöhnliches Helium eingebaut haben.

### 3.5 Manganerze

#### (Prüfung der physikalischen und chemischen Datierungsvoraussetzungen)

Oxidische Manganerze kommen häufig in der Nähe von oxidischen Eisenerzen vor (z. B. FAISI 1951). Die Manganerze der Kryptomelan-Hollandit-Gruppe haben sich als brauchbares K/Ar-Chronometer erwiesen (vgl. SEGEV et al. 1991, VASCONCELOS et al. 1994, LIPPOLT & HAUTMANN 1995, etc.).

KIRCHHEIMER (1953) bzw. WIMMENAUER (1955) beschrieben uranhaltigen Kryptomelan aus dem Gangrevier von Eisenbach. Dies und die Erfahrung von LIPPOLT & WEIGEL (1987), dass Ar-retentive Minerale tendenziell auch günstige  $^4\text{He}$ -Diffusionseigenschaften aufweisen, warfen die Frage auf, ob Minerale der Kryptomelan-Hollandit-Gruppe mit der (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Methode datierbar sind.

LIPPOLT & HAUTMANN (1995) präsentierten erste  $^4\text{He}$ -Diffusionsmessungen und (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Datierungen an Hollandit. Diese Messungen ergaben folgende Ergebnisse:

- Die Proben enthielten ausreichend Uran für (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Datierungen.
- Die Schließtemperatur für  $^4\text{He}$  war bei etwa 250 EC.
- Die Helium-Indizes lagen signifikant unter den K/Ar-Altern.

Minerale der Kryptomelan-Hollandit-Gruppe treten häufig als Produkte von Verwitterungsprozessen auf, weswegen in diesen Fällen nur jüngere Umbildungen datiert werden können. Während Manganomelane gut mit der K/Ar-Methode bearbeitet werden können und U/He-Datierungen nur dann wichtig sind, wenn sie andere Altersinformationen liefern, fehlen bisher verlässliche Datierungsmethoden für die Manganminerale Braunit, Hausmannit und Pyrolusit. Diese haben nicht genug Kalium, um mit der K/Ar-Methode datiert zu werden. Es lag daher nahe, nachdem Testmessungen das Vorhandensein von  $^4\text{He}$  aufgezeigt hatten, die Eignung dieser Minerale für (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Datierungen genauer zu untersuchen. Dazu gehören die Feststellung der Gehalte an radioaktiven Substanzen und  $^4\text{He}$ -Diffusionsuntersuchungen. Zuerst werden die Ergebnisse von LIPPOLT & HAUTMANN (1995) kritisch betrachtet. Anschließend folgt eine kurze Beschreibung der untersuchten Probenlokalisationen bevor abschließend getrennt für die drei Mineralarten die Ergebnisse präsentiert werden.

### 3.5.1 Bisherige U/He-Ergebnisse an Manganomelanen

Die LIPPOLT & HAUTMANN (1995) Studie, die mit K/Ar-Datierungen an präkambrischem Hollandit bzw. Kryptomelan von drei Lagerstätten in Schweden, Indien und Marokko befasst war, enthält U/He-Datierungen als Nebenergebnisse. Bei der Ar-Messung an Hollandit von Ultevis (Schweden) waren Messprobleme aufgetreten, da bei der Ar-Entgasung auch sehr viel  $^4\text{He}$  freigesetzt wurde. Aus diesem Grund wurden an vier der fünf Proben (U+Th)/  $\text{He}^4$ -Datierungen und an einer der Proben (L1) eine Stufenentgasung durchgeführt.

In Tab. 27 sind die Ergebnisse der Datierungen zusammengefasst.

Tab. 27: Ergebnisse der (U+Th)/ $^4\text{He}$ -, K/Ar- und  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierungen an Manganomelanen (LIPPOLT & HAUTMANN 1995)

Probe	K/Ar-Alter [Ma]	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter [Ma]	U-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	He-Index/ Ar-Alter
Ultevis L 1	1816 ± 36	1855 ± 55 (t)	1652	957 ± 30	0,5
Sitapar L 2	938 ± 17	953 ± 10 (t) 953 ± 8 (p)	1,2	865 ± 63	0,9
Sitapar L 3	842 ± 15	920 ± 7 (t) 948 ± 1 (p)	2,0	378 ± 17	0,4
Bachkoun	668 ± 57	675 ± 6 (t)	13,2	313 ± 10	0,5

(t) = Totalalter, (p) = Plateaualter

Die Helium-Indizes erwiesen sich als deutlich niedriger als die K/Ar-Alter. Eine definitive Ursache für die zu jungen He-Indizes wurde von diesen Autoren nicht angegeben. Die aus Stufenentgasung an der Probe L 1 abgeleiteten Diffusionsparameter  $E_a$  und  $\log D_0$  liegen bei  $134,4 \pm 2,5$  kJ/mol bzw.  $-2,4 \pm 0,2 \log (\text{cm}^2/\text{s})$ .

Für die Berechnung von  $D_0$  wurde eine mittlere charakteristische Diffusionslänge von  $75 \mu\text{m}$  angenommen. Bei der Berechnung der Schließtemperatur nach DODSON (1973) von 245 EC wurde mit diesen Modellkugeln mit dem Durchmesser von 1cm weitergerechnet.

Rechnet man dagegen wieder auf Diffusionslängen von  $75 \mu\text{m}$  zurück, so ergibt sich eine kleinere Schließtemperatur von etwa 150 EC. Dies liegt im Bereich der Schließtemperaturen, die für Hämatit angegeben werden (z. B. Bähr et al. 1994). Für diese können über Zeiträume in der



Größenordnung von 2 Ga kontinuierliche Diffusionsverluste von bis zu 50 % wahrscheinlich gemacht werden. Die zu niedrigen He-Indizes der präkambrischen Manganerze lassen sich somit ebenfalls durch Diffusionsverluste bei niedrigen Temperaturen erklären. Die unterschiedlichen He-Indizes der beiden Proben von Sitapar sind möglicherweise eine Folge von unterschiedlichen Korngrößen.

Bei jüngeren Proben könnte man ähnlich wie bei Hämatit mit niedrigeren prozentualen Helium-Verlusten rechnen, so dass  $(U+Th)/^4He$ -Datierungen an Mineralen der Hollandit-Kryptomelan-Gruppe durchaus sinnvoll sein können.

### **3.5.2 Braunite, Hausmannite, Pyrolusite (aus Deutschland, Schweden)**

#### **3.5.2.1 Herkunft der untersuchten Proben**

Da die Proben der verschiedenen Mineralarten zum Teil aus den selben Gebieten stammen, werden die Lagerstätten vor den Messergebnissen für die einzelnen Manganminerale besprochen.

**Ilmenau:** Das Ganggebiet um Ilmenau im nordöstlichen Thüringer Wald (siehe Abb. 46, Abschnitt 3.2.3.1) ist in zwei Gangbezirke unterteilt, das Arlesberger Revier und das Öhrenstocker Feld (z. B. SCHMIDT 1990, HAAKE & SCHIEMENZ 1991). In beiden Gebieten kommen zahlreiche Gänge mit Hämatit, Manganerzen, Baryt, Calcit und Fluorit vor, wobei die Manganerzvorkommen relativ selbständige Gangschwärme darstellen. Das Nebengestein der Gänge bilden permische Vulkanite. Da im oberpermisch-mesozoischen Deckgebirge keine Eisen- und Manganerzgänge zu finden sind (FRANZKE & SCHIEMENZ 1980, MICHAEL 1983), stellen FRANZKE et al. (1996) ihre primäre Bildung zeitlich ins späte Unterperm. Sie seien räumlich, zeitlich und genetisch an den permischen Vulkanitkomplex gebunden.

Sie stellen für das Gebiet um Ilmenau die in Tab. 28 dargestellte Paragenese auf.

Die Bildung der Baryt-, Calcit- und Fluorit-Gänge stellten FRANZKE et al. (1996) aufgrund von K/Ar-Datierungen an Illiten aus Alterationszonen, die die Gänge begleiten, in den saxonischen Mineralisationszyklus. Im einzelnen erhielten sie drei Gruppen von Alterswerten: 228 - 225 Ma, 154 - 134 Ma und 123 - 102 Ma. Anhand von Flüssigkeitseinschlüssen in Fluorit bestimmten LOOS et al. (1981) Bildungstemperaturen im Bereich von 80 - 150 EC.

Tab. 28: Paragenetische Abfolger der hydrothermalen Mineralisation des nordöstlichen Thüringer Waldes nach FRANZKE et al (1996).

MINERALISATIONSZYKLUS	ABFOLGE
<p>“SAXONISCH” (MESOZOISCH)</p>	<p>Quarz - Anhydrit</p> <p><b>3. MESOZOISCHE ALTERATION</b> (topomineralische Co-Ni-Cu-As -"Rückenvererzungen")</p> <p>Baryt - Fluorit 2</p> <p><b>2. MESOZOISCHE ALTERATION</b></p> <p>Fluorit 1 (± Sulfide) Karbonate</p> <p><b>1. MESOZOISCHE ALTERATION</b></p>
<p>“JUNGVARISCISCH” (INTRA-PERMISCH)</p>	<p>Ankerit (Schmalkalden)</p> <p>Mn/Fe-Oxide, Schwarzcalcit</p> <p>Quarz - Hämatit (Baryt)</p>
<p><b>OBERES STEFAN BIS UNTERPERM</b></p>	<p>Vulkanotektonik und an den Vulkanismus gebundene Alteration</p>

**Ilfeld:** Die Manganlagerstätten bei Ilfeld im südlichen Mittelteil des Harz enthalten hervorragend schöne Manganitkristalle (z. B. SIEMROTH 1990). Sie weisen eine große Ähnlichkeit mit den Eisen- und Manganlagerstätten von Ilmenau auf (SANSONI 1971). Sie werden ebenfalls als niedrig-thermale Bildungen im Spätstadium des Permischen Vulkanismus angesehen. Als Gemeinsamkeiten mit den Ilmenauer Gängen sieht SANSONI:

- kurze und zahlreiche Gänge geringerer Mächtigkeit
- einfache Paragenese, oftmals nahezu monomineralischer Bestand
- geringe Teufenerstreckung
- nahezu stöchiometrische-ideal zusammengesetzte Minerale
- grobe Verwachsungen

Als Manganminerale treten vor allem Manganit, Hausmannit, Braunit und Pyrolusit vor. Gangarten sind Baryt, Quarz und Calcit.

**Gremmelsbach:** Die Ortschaft Gremmelsbach liegt etwa 4 km nördlich von Triberg im Mittleren Schwarzwald. Etwa 800 m nördlich davon durchsetzen zahlreiche bis mehrere cm mächtige Manganerztrümchen den Triberger-Granit. Nach KIRCHHEIMER (1953) bzw.

BLIEDTNER & MARTIN (1986) führen sie vor allem Braunit und Pyrolusit sowie untergeordnet Manganomelane. Als einzige Gangart tritt Baryt auf.

**Krettnich:** Die Ortschaft Krettnich liegt Wadern im Saarland. Hier ging im 19. Jahrhundert Bergbau auf gangartig auftretenden Brauneisenstein um. Der Gang streicht grob in E-W-Richtung und steht praktisch senkrecht. Nach MÜLLER (1998) ist die Hauptgangart Calcit und das Haupterz Manganit. Daneben treten noch Quarz, Manganomelane und einige Pb-Mn-Mineralen auf. Nebengestein ist ein Konglomerat aus bunten Schiefern, quarzitischen Sandsteinen, Rhyoliten und Mandelsteinen.

MÜLLER (1998) hat die Paragenese Calcit, Quarz + Calcit, Kryptomelan, Quarz aufgestellt. K/Ar-Datierungen an Kryptomelan lieferten Hinweise auf zwei Kryptomelangenenerationen: eine primäre etwa 295 Ma alte Mineralisation und eine junge etwa 10 Ma alte Verwitterungsbildung (S. Hautmann, pers. Mitteilung).

**Långban (und Jakobsberg):** Långban liegt nördlich von Filipstad in Mittelschweden. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich in erster Linie auf die Manganlagerstätten von Långban, können aber im großen und ganzen auf die etwa 10 km westlich davon gelegenen Lagerstätten von Jakobsberg übertragen werden.

Die Lagerstätte befindet sich in einer proterozoischen vulkanosedimentären superkrustalen Sequenz, dem sogenannten Leptitkomplex. Innerhalb dieses Komplexes erstreckt sich ein etwa 1 x 3 km großer Dolomitmarmorkörper. Hierin sitzen in Form von acht bis neun größeren, unregelmäßigen Körpern Fe- und Mn-Erze. Die Fe- und Mn-Mineralisationen treten zwar benachbart aber voneinander getrennt auf. Haupterzminerale sind Hausmannit und Braunit.

Die Primärminerale sind nach ÅBERG & CHARALAMPIDES (1988) exhalativ-sedimentär gebildet worden. K/Ar-Alter von Hornblende liegen bei 1800 Ma (S. Hautmann, pers. Mitteilung).

Anhand von Spaltspurendaten an Apatit, Titanit und Zirkon haben LARSON et al. (1999) gezeigt, dass große Teile Mittel- und Südschwedens während des Sveconorwegischen Orogens vor etwa 900 Ma sowie während des Kaledonischen Orogens vor etwa 400 Ma von einer bis zu 8 km dicken Sedimentschicht bedeckt waren. Diese führte zu Temperaturerhöhungen, welche das Ausheilen der Spaltspuren in den oben genannten Mineralen nach sich zogen. Diese Beobachtung ist wichtig für die Beurteilung von Isotopen-Daten von Mineralen mit niedrigen Schließtemperaturen.

### 3.5.2.2 Beschreibung der Proben und Präparate

#### Die Proben

Proben IM 3 und IM 5 (Ilmenau): Bei diesen Proben handelt es sich um ein derbes, grau-braun bis schwarzes Erz. In das Erz eingewachsen sind Partien von blättrigem Baryt. Auf Klüften findet man kleine Braunitkristalle.

Probe LB 1 (Långban): Hierbei handelt es sich um Braunit der fein dispers Marmor durchsetzt.

Proben IF 4 und IM 6 (Ilfeld bzw. Ilmenau): Ähnlich wie bei den Braunit-Proben von Ilmenau handelt es sich um ein derbes schwarz-graues Erz in das blättriger Baryt eingewachsen ist.

Bei Probe JB 1 (Jakobsberg, Schweden): Bei dieser Probe sind 1 - 2 mm große Hausmannit-Kristalle dispers im Marmor verteilt. Die Kristalle sind dabei weniger dicht angeordnet als bei der Braunit-Probe LB 1 von Långban, so dass das Handstück heller erscheint.

Bei den Proben Kr 145, IF 15 und GB 5 handelt es sich ausschließlich um Pyrolusitpseudomorphosen nach Manganit. Etwa 1 mm dicke Nadeln bilden radialstrahlige Büschel. Die Länge der Nadeln beträgt bis zu 1,5 cm

Die Aufbereitung der Proben erfolgte nach dem üblichen Verfahren: Brechen, Mörsern, Sieben, Schlämmen, Magnettrennung, Dichtentrennung und Handpicken. Anschließend wurden die Präparate in 20 %-iger Essigsäure 15 min. im Ultraschallbad gereinigt.

#### Die Präparate

Die Präparate der Braunite bestehen aus splittrigen, schwarzen Körnern. Bei den meisten Körnern handelt es sich um Aggregate aus kleineren Kristallen. Teilweise findet man auch idiomorphe, oktaederförmige Kristalle.

Die Hausmannit-Präparaten bestehen ebenfalls aus splittrigen, schwarzen Körnern, die aus Aggregaten kleinerer Kristalle bilden. In manchen Fällen treten glatte Kristallflächen auf, die eine parallele Streifung aufweisen, wie sie z. B. von SCHMIDT (1996) beschrieben wird. Auch Zwillingbildung ist bei einigen Körnern zu beobachten. Das Präparat von Jakobsberg weist einen höheren Anteil an Körnern mit glatten Kristallflächen auf als die Proben aus Deutschland.

Die Präparate IF 4a (315 - 500  $\mu\text{m}$ ) und IF 4b (100 - 200  $\mu\text{m}$ ) unterscheiden sich nur durch die Korngröße.

Die Pyrolusit-Präparate bestehen aus nadeligen Körnern, die man als Manganitkristalle

ansprechen könnte. Diese Nadeln kann man in der Hand zerreiben. Es handelt sich also bei den Nadeln nicht um Kristalle sondern um Aggregate winzig kleiner Kristallite.

Ein Röntgendiffraktogramm der Probe Kr 145 zeigt, dass Manganit allenfalls noch reliktmäßig vorhanden ist. Der Hauptbestandteil ist Pyrolusit.

Für die beiden anderen Proben wurde keine Röntgenanalyse durchgeführt. Allerdings spricht die Weichheit des Erzes dafür, dass es sich um Pyrolusit handelt.

### **3.5.3 Messungen und Messergebnisse**

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die drei untersuchten Manganmineralarten getrennt dargestellt.

#### **3.5.3.1 Braunit ( $Mn_7SiO_{12}$ )**

Braunit tritt in fast allen hydrothermalen Manganlagerstätten auf. Erste Datierungsversuche an Braunit aus einem Rhyolitstock bei Sailauf (HAUTMANN et al. 1999) ergaben mesozoische Alterswerte, welche mit an Illit aus Alterationszonen dieses Rhyolitstocks gewonnenen K/Ar-Altern übereinstimmen. Die Eignung von Braunit als (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronometer soll mit den folgenden Analysen untersucht werden.

#### **A Diffusionsmessungen**

Zur Untersuchung des Entgasungsverhaltens von <sup>4</sup>He aus Braunit wurde an der Probe LB 1 eine Stufenentgasung durchgeführt. In Abb. 60 ist der differenzielle Gasverlust gegen die Temperatur aufgetragen (vgl. 2.1.7.2). Man kann deutlich zwei Entgasungsmaxima bei etwa 500 EC und 800 EC erkennen. Dies ein Indiz, dass Helium mit zwei verschiedenen Aktivierungsenergien entgast (z. B. GERLING et al. 1963, LEVSKII 1963).

Abb. 61 zeigt das aus den einzelnen fraktionellen Gasverlusten berechnete Arrhenius-Diagramm.

Die Punkte 4 - 6 bilden eine Gerade (Gerade 1). Die Punkte 1 - 3 liegen deutlich darunter. Allerdings ist bei diesen Entgasungsschritten, bei denen die Heliummenge in der Nähe der Leeraufschlussmenge, also der Nachweisgrenze lagen, der Fehler sehr groß. Innerhalb der

Fehler bilden auch die Punkte 4 - 11 eine Gerade (Gerade 2). Bei Punkt 12 (etwa 500 EC) hat die Kurve einen Knick und die Aktivierungsenergie wird scheinbar sogar leicht negativ. Ab Punkt 15 steigt die Kurve wieder stärker an und hat bei Punkt 18 (etwa 800 EC) einen weiteren Knick. Die in Abb. 60 auftretenden Maxima des differentiellen fraktionellen Gasverlustes bei 500EC und 800 EC weisen darauf hin, dass im Arrheniusdiagramm bei diesen Temperaturen ein Abknicken der Arrhenius-Kurve zu erwarten ist. Es ist daher zu vermuten, dass Gerade 2 die tatsächlichen Diffusionsparameter angibt. Trotzdem sind die aus Gerade 1 berechneten Diffusionsparameter danebengestellt.

Verwendet man Gerade 1 zur Berechnung der Diffusionsparameter, so erhält man  $E_a = 141 \pm 8$  kJ/mol und  $\log (D_0/a^2) = 4,3 \pm 0,1 \log (1/s)$ . Bei Verwendung von Gerade 2 liegt die Aktivierungsenergie  $E_a$  bei  $120 \pm 5$  kJ/mol und  $\log (D_0/a^2)$  bei  $2,3 \pm 0,2 \log (1/s)$ . Die aus diesen Parametern bei Annahme einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 10 und 100 K/Ma berechneten Schließtemperaturen liegen zwischen 105 EC und 125 EC für Gerade 1 bzw. 85 EC und 105 EC für Gerade 2.

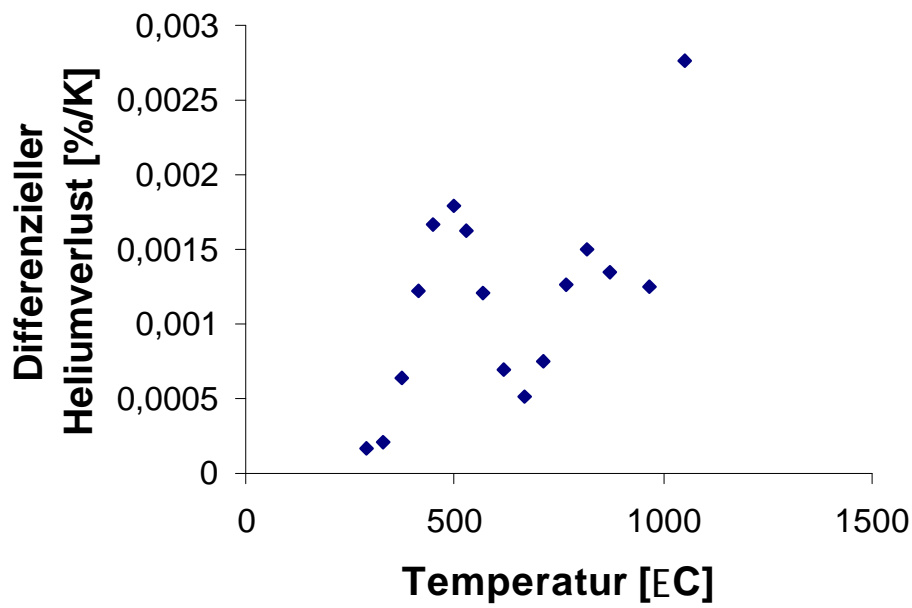


Abb. 60: Differenzieller Heliumverlust der Braunit-Probe LB 1 als Funktion der Temperatur

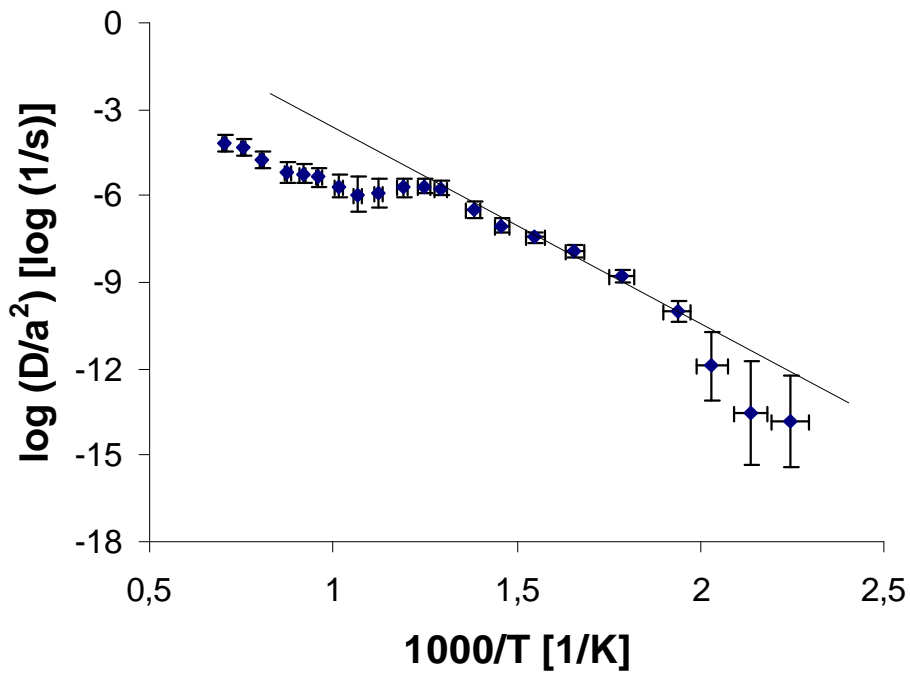


Abb. 61: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Braunit-Probe LB 1.

## B (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen

Die Ergebnisse der Uran-, Thorium- und Helium-Analysen sowie die daraus berechneten Helium-Indizes sind in Tab. 29 zusammengefasst.

Tab. 29: U/He-Messergebnisse der Braunit-Proben vom Thüringer Wald (IM) und Långban/Schweden

Probe	Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	<sup>4</sup> He- Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th- Konzentration [ppm]	Helium- Index [Ma]
LB 1	200 - 315	196 $\pm$ 7	1,26 $\pm$ 0,02	< 0,15	1130 $\pm$ 50
IM 3	315 - 500	83 $\pm$ 3	4,21 $\pm$ 0,02	nicht gemessen	161 $\pm$ 6
IM 5	100 - 200	195 $\pm$ 7	8,85 $\pm$ 0,03	0,2 $\pm$ 0,1	178 $\pm$ 10

Die Uran-Gehalte der Braunit-Proben liegen zwischen 1,3 und 9 ppm. An Brauniten aus dem Rhyolit bei Sailauf/Spessart konnten jedoch auch Urankonzentrationen in der Größenordnung von 100 ppm nachgewiesen werden.

Die Thoriumkonzentrationen sind sehr klein. Für Probe IM 3 konnte mangels ausreichendem Material kein Thorium-Gehalt bestimmt werden. Für die Berechnung des Helium-Index wurde eine Thoriumkonzentration von 0,1  $\pm$  0,1 ppm angenommen.

Für den Braunit von Långban wurde ein Helium-Index von 1130 Ma berechnet. Die Helium-Indizes der Ilmenau-Proben liegen zwischen 160 und 180 Ma.

## C Diskussion

Die Helium-Indizes sind jünger als die jeweiligen Erwartungswerte für Bildungsalter. Wichtigste Ursachen für zu niedrige Heliumindizes sind  $\alpha$ -Strahlenverluste und Diffusionsverluste.  $\alpha$ -Strahlenverluste sind aufgrund des kompakten Vorkommens des Braunit in den Proben vernachlässigbar, so dass die folgende Diskussion lediglich Diffusionsverluste behandelt.

Der Helium-Index der Probe LB 1 liegt mit 1,1 Ga signifikant unter dem erwarteten Alterswert von 1,8 Ga. Aufgrund der Spaltspuren-Daten von LARSON et al. (1999) kann man wegen der



ähnlichen Schließtemperaturen davon ausgehen, dass der Helium-Index von Probe LB 1 während der sedimentären Bedeckungen ebenfalls beeinträchtigt war. Allerdings ist der Helium-Index signifikant höher als die Spaltspurenalter. Dies könnte zum einen daran liegen, dass die Bedeckung in Långban geringer war und die Temperaturen entsprechend niedriger.

Geht man davon aus, dass über den langen Zeitraum von 1,8 Ga etwa ein Drittel des Heliums diffusiv verloren ging, so kann man aus dem Diagramm von NICOLAYSEN (1957) einen Verlustparameter  $d^2 = 8a^2/D$  von etwa 16,7 abschätzen. Legt man konstante Temperaturen, d. h. einen konstanten Diffusionskoeffizienten zu Grunde, so hat dieser den Wert  $D/a^2 = 3 \cdot 10^{-19}$  1/s. Durch Extrapolation der Arrheniusgeraden erreicht man diesen Wert bei Temperaturen zwischen 30 und 45 EC. Daraus folgt, ähnlich wie für die Manganomelane von Ultevis und für die Hämatite von Hamersley, dass bereits bei niedrigen Temperaturen mit einem diffusiven Heliumverlust in der Größenordnung von 33 % gerechnet werden muss.

Datierungen solch alter Proben mit Lagerung in der Kruste nach der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode können also lediglich ein Mindestalter liefern. Außerdem kann man keine Aussage darüber machen, inwieweit die Probe von späteren episodischen Temperaturerhöhungen betroffen wurde.

Bei mesozoischen Proben sind die Heliumverluste dagegen geringer, d. h. die gegenüber dem Erwartungswert von 290 - 280 Ma zu niedrigen Helium-Indizes sind also nicht allein durch kontinuierliche Diffusionsverluste zu erklären. Die Heliumverluste sollten nach dem Diagramm von WRAGE (1960) etwa bei 20 % liegen.

Man kann also ein episodisches mesozoisches Ereignis als Ursache erwägen, welches die Helium-Indizes zurückgestellt hat. FRANZKE et al. (1996) postulierten mindestens drei mesozoische hydrothermale Mineralbildungsphasen im Gebiet von Ilmenau. Die Helium-Indizes könnten während einer dieser Phasen, bei denen die fluide Temperaturen zwischen 80 und 150 EC erreicht haben, zurückgestellt worden sein. Mit den Helium-Indizes vereinbar wäre eine komplette Rückstellung während der ersten Phase vor 225 - 223 Ma und ein anschließender kontinuierlicher Heliumverlust sowie teilweise Rückstellungen während einer der folgenden Hydrothermalphasen.

Ob Braunit zu diesem Zeitpunkt umgebildet oder neu gebildet wurde, kann aus den Daten nicht gefolgert werden.

### 3.5.3.2 Fazit zur Braunit-Evaluation

Braunit ist für Datierungen mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode wegen der Empfindlichkeit seines U/He-Systems gegen erhöhte Temperaturen nur bedingt geeignet. Erste Messungen an Braunit von Sailauf (HAUTMANN et al. 1999) und Ilmenau (diese Arbeit) zeigen, dass mit Braunit episodische primäre und sekundäre hydrothermale Mineralbildungsphasen annähernd genau datiert werden können. Ob während dieser Phasen der Braunit gebildet wurde, kann aufgrund der Daten nicht geschlossen werden. Die Literatur legt nahe, dass die eigentliche Braunitbildung älter sein könnte.

Aus der Differenz der beiden Ilmenau-Braunit-Indizes folgt, dass Diffusionsverluste in der Größenordnung 10 - 20 % bei der Altersbestimmung in Kauf genommen werden müssen. In Fällen, in denen keine anderen datierbaren Minerale vorhanden sind, reicht diese Genauigkeit zumindest für Altersabschätzungen episodischer Ereignisse aus.

Bei präkambrischem Braunit liegen die Diffusionsverluste aufgrund der langen Zeiten bei weit größeren Werten, d. h. es können lediglich Mindestalter angegeben werden.

### 3.5.3.3 Hausmannit (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Häufig tritt zusammen mit Braunit auch Hausmannit auf. Bei Eignung von Hausmannit als (U+Th)/<sup>4</sup>He-Chronometermineral wären somit Datierungen von Mineralphasen möglich, was methodisch als vorteilhaft angesehen wird.

## A Diffusionsmessungen

An der Probe JB 1 vom Jakobsberg wurde eine Stufenentgasung durchgeführt. Abb. 62 zeigt den differenziellen Gasverlust (vgl. 2.1.7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

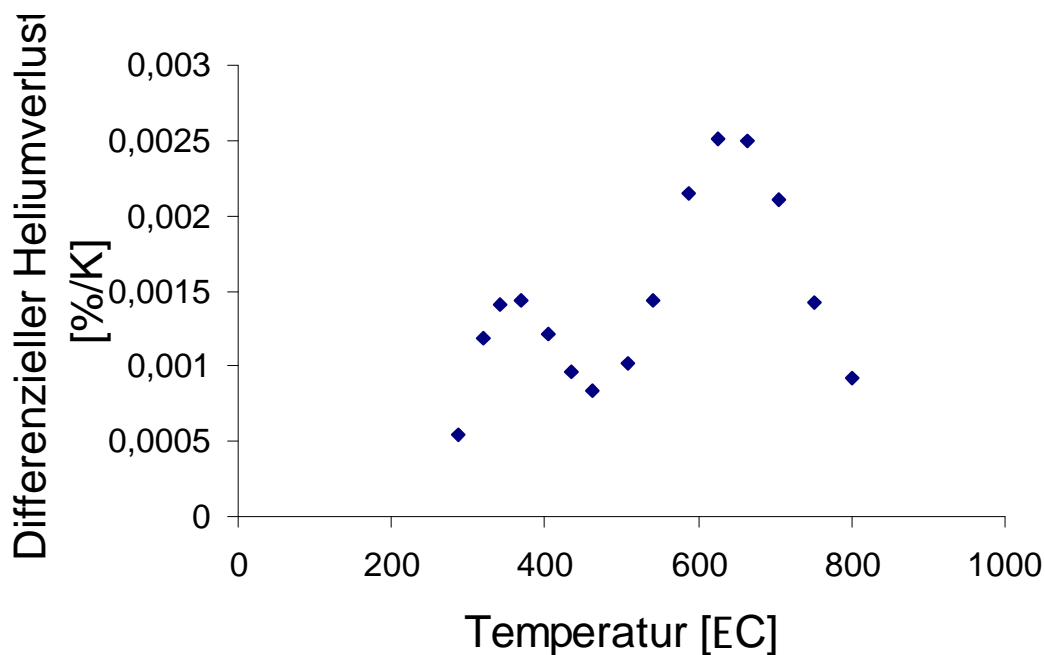


Abb. 62: Differenzieller Heliumverlust der Hausmannit-Probe JB 1 in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie schon beim Braunit sind auch hier zwei Entgasungsmaxima zu erkennen. Diese liegen allerdings etwa 120 EC tiefer bei Temperaturen von etwa 380 EC bzw. 680 EC.

Abb. 63 zeigt das Arrhenius-Diagramm dieser Probe. Die ersten sieben Punkte, die bei Temperaturen bis 380 EC gemessen wurden, liegen auf einer Geraden. Oberhalb dieser Temperatur flacht die Kurve ab. Im Bereich zwischen 550 und 700 EC verläuft die Kurve wieder steiler, bis sie oberhalb von 700 EC erneut abknickt.

Aus der Geraden, die durch die ersten acht Punkte definiert ist, wurden die Diffusionsparameter  $E_a = 158 \pm 6$  kJ/mol und  $\log(D_0/a^2) = 6,5 \pm 0,2$  log(1/s) bestimmt. Die daraus berechnete Schließtemperatur liegt zwischen 109 und 127 EC, wenn man Abkühlraten zwischen 10 und 100 K/Ma annimmt.

Dies liegt in etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der Braunit-Probe LB 1, wenn man bei dieser Gerade 1 zugrunde legt. Im Vergleich zu den aus Gerade 2 der Braunit-Diffusionsstudie gewonnenen ungünstigeren Parametern liegen sowohl Aktivierungsenergie als auch Frequenzfaktor und Schließtemperatur signifikant höher.

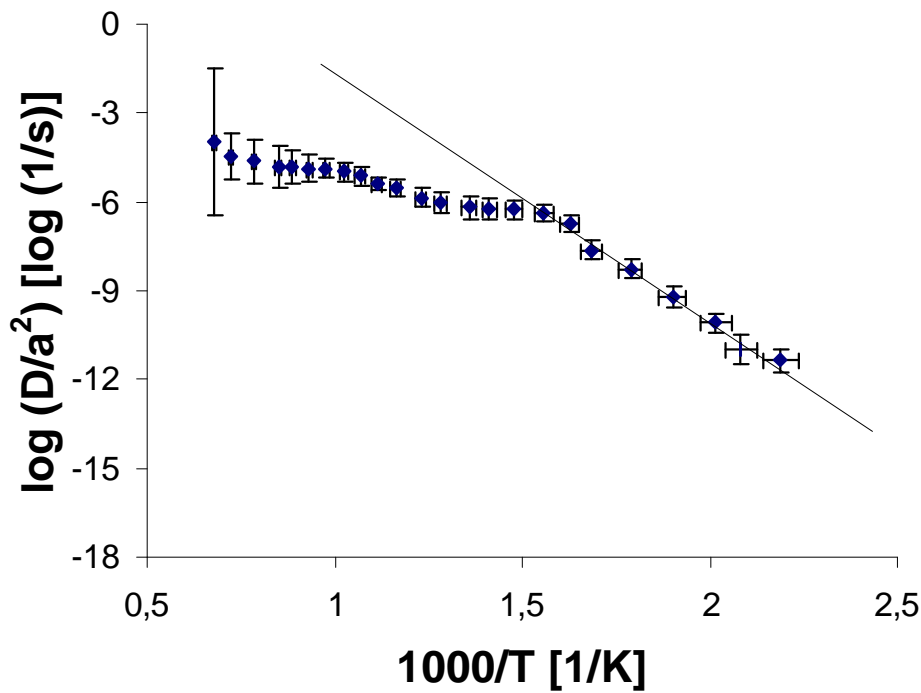


Abb. 63: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Hausmannit-Probe JB 1

## B (U+Th) $^4\text{He}$ -Bestimmungen

Die Ergebnisse der Uran-, Thorium- und Heliumbestimmungen, sowie die aus den Konzentrationen ermittelten Helium-Indizes sind in Tab. 30 zusammengefasst.

Tab. 30: U/He-Messergebnisse der Hausmannit-Proben vom Thüringer Wald (T), Harz (H) und aus Schweden (S)

Probe	Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	$^4\text{He}$ - Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th- Konzentration [ppm]	Helium- Index [Ma]
JB 1 (S)	315 - 500	$190 \pm 7$	$2,87 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,04$	$502 \pm 20$
IM 6 (T)	315 - 500	$28,9 \pm 1,3$	$1,92 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,05$	$122 \pm 6$
IF 4 (H)	100 - 200	$20,8 \pm 0,9$	$1,61 \pm 0,02$	< 0,1	$104 \pm 5$
	315 - 500	$19,1 \pm 0,6$	$1,61 \pm 0,02$	< 0,1	$96 \pm 4$

Die Urankonzentrationen liegen zwischen 1,6 und 2,9 ppm. An Hausmannit von Sailauf, einer Lagerstätte, in der auch Uranminerale vorkommen, wurden dagegen auch schon Uran-Gehalte von 80 ppm festgestellt. Die Thoriumkonzentrationen liegen mit einer Ausnahme in der Nähe oder unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich Probe JB 1 hat einen nennenswerten Thoriumanteil. Uran- und Thorium von Probe IF 4 wurden nur an der Kornfraktion 315 - 500 µm bestimmt.

## **C Diskussion**

Der Helium-Index von Probe JB 1 ist viel niedriger als das erwartete Alter dieser Probe von 1,8 Ga. Er ist auch sehr viel niedriger als der Helium-Index der etwa gleich alten Probe LB 1 von Långban. Der Heliumverlust liegt bei etwa 73 %.

Die Stufenentgasung hat gezeigt, dass Hausmannit eine größere Aktivierungsenergie aufweist als Braunit. Nach dem Diagramm von NICOLAYSEN liegt der Parameter  $d$  bei etwa 1,9. Daraus leitet sich eine Diffusionskonstante von  $D/a^2 = 3,9 @ 10^{-19}$  ab, welche auf der Arrheniusgerade bei etwa 60 EC liegt. Daraus folgt, dass Diffusionsverluste in der Größenordnung von 72 % über diesen langen Zeitraum nicht unwahrscheinlich sind.

Zudem könnte der Helium-Index noch durch Temperaturerhöhungen durch die von LARSON et al. (1999) postulierte Sedimentbedeckung zurückgestellt worden sein.

Auch bei den mesozoischen Helium-Indizes der Proben von Ilmenau und Ilfeld muss man mit Heliumverlusten rechnen. Sie sollten bei der Ilmenau-Probe IM 6 etwa in derselben Größenordnung liegen wie bei den Braunit-Proben von Ilmenau, da das Diffusionsverhalten im Bereich niedriger Temperaturen ähnlich ist. Probe IM 6 weist einen Heliumindex von etwa 120 Ma auf. Der Mittelwert der beiden Helium-Indizes der Braunit-Proben von dort liegt bei 170 Ma. Diese Diskrepanz ist nur dadurch zu erklären, dass der Hausmannit durch ein weiteres thermisches Ereignis stärker beeinflusst wurde als der Braunit.

Von Ilfeld steht leider kein Braunit zum Vergleich zur Verfügung. Der Helium-Index liegt mit etwa 100 Ma weit unter dem erwarteten Alter von 290 Ma. Es ist aber wahrscheinlich, dass im Harz ebenso wie z. B. im Thüringer Wald mit hydrothermalen Aktivitäten im Mesozoikum gerechnet werden muss. Dies bestätigen auch Helium-Indizes und K/Ar-Alter an Hämatit bzw. Adular aus dem westlichen Harz (HAGEDORN 1992). Es ist daher wahrscheinlich, dass der Helium-Index in dieser Zeit episodisch zurückgestellt wurde. Vermutlich ging Helium aber

auch kontinuierlich diffusiv verloren.

#### **3.5.3.4 Fazit der Hausmannit-Evaluation**

Hausmannit zeigt bei tiefen Temperaturen ein ähnliches Diffusionsverhalten wie Braunit. Aufgrund der größeren Aktivierungsenergie ist er aber im Bereich mittlerer Temperaturen empfindlicher, so dass die Helium-Indizes von gemeinsam mit Braunit vorkommendem Hausmannit durchaus tiefer liegen können. Auch bei relativ niedrigen Temperaturen muss zudem mit kontinuierlichen Diffusionsverlusten gerechnet werden, so dass ein zu datierendes thermisches Ereignis nur annähernd zeitlich eingegrenzt werden kann.

#### **3.5.3.5 Pyrolusit (MnO<sub>2</sub>)**

Pyrolusit kommt häufig als Pseudomorphosen nach Manganit vor (z. B. FRENZEL 1980). In einigen Gebieten sind alle als Manganit angesprochenen Manganminerale bereits überwiegend in Pyrolusit umgewandelt (SCHMIDT 1990). Eine Datierung kann also höchstens den Zeitpunkt dieser Umwandlung bestimmen. Allerdings handelt es sich dabei um einen über einen längeren Zeitraum andauernden Vorgang, der teilweise noch andauert, was reliktsicher Manganit belegt. Anhand einer Stufenentgasung und drei Versuchsdatierungen soll im Folgenden überprüft werden, ob sich Pyrolusit als (U+Th)<sup>4</sup>He-Chronometermineral eignet.

#### **A <sup>4</sup>He-Diffusionsmessung**

Um das Entgasungsverhalten von <sup>4</sup>He aus Pyrolusit zu untersuchen wurde eine Stufenentgasung an der Probe GB 5 durchgeführt. Der differenzielle <sup>4</sup>He-Verlust (vgl. 2.1.7) ist in Abb. 64 gegen die Temperatur aufgetragen.

Man kann ein Entgasungsmaximum bei einer Temperatur von etwa 550 EC erkennen. Ein zweites Maximum ist gegen Ende der Entgasung zu beobachten. Dies hängt wahrscheinlich mit der Umwandlung von Pyrolusit zusammen.

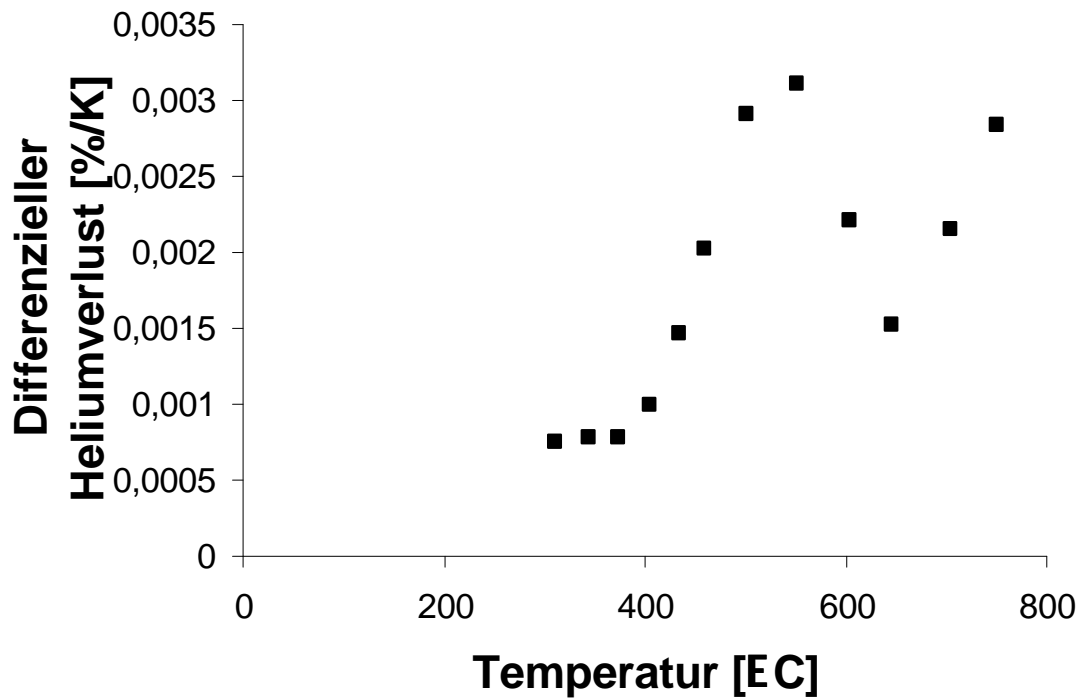


Abb. 64: Differenzieller  $^4\text{He}$ -Verlust der Pyrolusit-Probe GB 5 in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 65 zeigt das Arrhenius-Diagramm von Probe GB 5. Die ersten acht Punkte definieren eine Gerade. Aus dieser Geraden kann man  $E_a = 93 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  und  $\log(D_0/a^2) = 1,3 \pm 0,1 \log(1/s)$  ableiten. Die daraus berechnete Schließtemperatur liegt zwischen 24 und 42 EC bei Abkühlgeschwindigkeiten von 10 - 100 K/Ma.

Diese relativ schlechten Retentivitätseigenschaften von Pyrolusit sind wahrscheinlich durch sein Auftreten als kleine Kristallite bedingt.

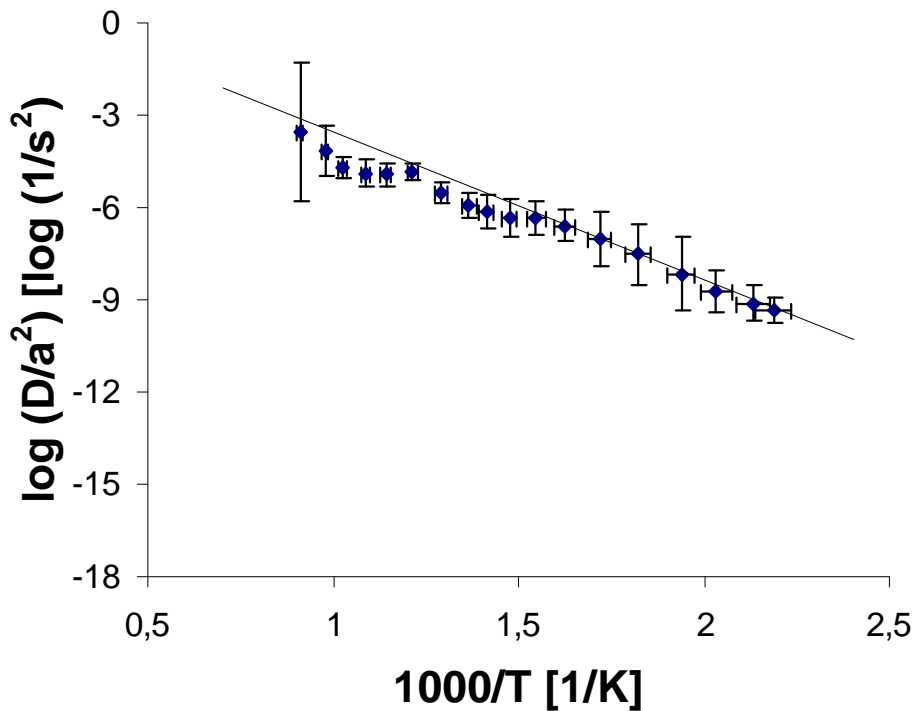


Abb. 65: Arrhenius-Diagramm für  $^4\text{He}$  der Pyrolusit-Probe GB 5

## B (U+Th)/ $^4\text{He}$ -Bestimmungen

Die Ergebnisse der Uran-, Thorium- und Heliumbestimmungen an den Pyrolusitproben sind in Tab. 31 zusammengefasst.

Die Urankonzentrationen liegen zwischen 9 und 16 ppm, die Thoriumkonzentrationen zwischen 0,2 und 1,6 ppm. Daraus lassen sich für die Proben Kr 145, GB 5 bzw. IF 15 Helium-Indizes von 74, 27 bzw. 9 Ma berechnen.



Tab. 31: U/He-Messergebnisse der Pyrolusit-Proben aus Saarland (S), Schwarzwald (SW) und Harz (H)

Probe	Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	$^4\text{He}$ - Konzentration [nl STP/g]	U- Konzentration [ppm]	Th- Konzentration [ppm]	Helium- Index [Ma]
Kr 145 (S)	> 500	82,2 $\pm$ 2,4	9,1 $\pm$ 0,1	0,2 $\pm$ 0,1	74 $\pm$ 3
GB 5 (SW)	> 500	38,7 $\pm$ 1,2	11,7 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	27 $\pm$ 1
IF 15 (H)	> 500	18,3 $\pm$ 0,9	15,9 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,1	9,3 $\pm$ 0,4

## C Diskussion

Die gemessenen Helium-Indizes sind alle wesentlich niedriger als die für Primärerze erwarteten 290 - 280 Ma. Nach verbreiteter Ansicht (z. B. SANSONI 1971, REH & SCHRÖDER 1974, FRANZKE et al. 1996) sind die primären Manganminerale in den deutschen Mittelgebirgen zeitlich, örtlich und genetisch an den jeweiligen Magmatismus gebunden, in denen sie vorkommen, d. h. der Manganit der drei Lagerstätten, der später umgewandelt wurde und jetzt als Pyrolusit vorliegt, wurde präoberpermisch gebildet.

Wann die Manganit-Pyrolusit-Umwandlung stattgefunden hat, ist nicht bekannt. Somit könnten die Helium-Indizes den Zeitpunkt der Umwandlung angeben.

Die Stufenentgasung an der Probe GB 5 zeigt, dass diese Probe auf keinen Fall  $^4\text{He}$ -retentiv ist. Das könnte auch für die beiden anderen Pyrolusit-Proben zutreffen.

### 3.5.3.6 Fazit zur Pyrolusit-Evaluation

Falls man diese Ergebnisse verallgemeinern darf, ist davon auszugehen, dass Pyrolusit nicht als  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$ -Chronometermineral geeignet ist.

### 3.5.4 Zusammenfassung der Manganergebnisse

An den Manganmineralen Braunit, Hausmannit und Pyrolusit wurden anhand von Stufenentgasungen einzelner Proben die Diffusionseigenschaften untersucht. Dabei ergaben sich die in Tab. 32 zusammengefassten Ergebnisse.

Tab. 32: Ergebnisse der Stufenentgasungen der Manganerze

Mineral/Probe	$E_a$ [kJ/mol]	$\log(D_0/a^2)$ [log (1/s)]	$\log(D_{20}/a^2)$ [log (1/s)]	$T_c$ bei 10 EC/Ma [EC]	$T_c$ bei 100 EC/Ma [EC]
Hollandit <sup>1</sup>	$134 \pm 3$	$1,8 \pm 0,2$	$-22,1 \pm 0,3$	137	161
Braunit	$141 \pm 8$	$4,3 \pm 0,1$	$-20,8 \pm 0,3$	105	125
	$120 \pm 5$	$2,3 \pm 0,2$	$-19,1 \pm 0,4$	85	106
Hausmannit	$158 \pm 6$	$6,5 \pm 0,2$	$-21,7 \pm 0,3$	108	127
Pyrolusit	$93 \pm 2$	$1,3 \pm 0,1$	$-15,3 \pm 0,2$	24	42

<sup>1</sup>Lippolt & Hautmann (1995)

Danach ist von diesen Mineralen Hollandit am besten für die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode geeignet. Da Hollandit aufgrund seines Kalium-Gehalts auch mit der K/Ar-Methode datiert werden kann, bietet er somit den Vorteil, zwei Altersinformationen liefern zu können.

Braunit und Hausmannit zeigen mäßige Diffusionseigenschaften. In Fällen, in denen keine anderen datierbaren Minerale vorhanden sind, kann man mit (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungen an diesen Mineralen ungefähre Alterswerte abschätzen.

Pyrolusit ist aufgrund seines Entgasungsverhaltens und der Testdatierungen für die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode nicht geeignet.

Aus geologischer Sicht kann man sagen, dass durch die Datierungen möglicherweise zwei der drei von FRANZKE et al. (1996) postulierten Hydrothermalphasen in der Umgebung von Ilmenau mit weiteren Daten belegt werden.

Auch für den Harz wird eine mesozoische Überprägung durch die Helium-Indizes der Hausmannite von Ilfeld wahrscheinlich gemacht.

Die Datierung der schwedischen Manganerze ergaben hinsichtlich ihres Entstehungszeitraums zu junge Helium-Indizes. Bei präkambrischen Bildungsaltern ist eine genaue Datierung mit der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode nicht möglich.

Festzuhalten bleibt, dass eine weitere chronometrische Beschäftigung mit Hausmannit und Braunit durchaus sinnvoll wäre. Es sollten nun systematische Untersuchungen an Proben eines einzelnen Vorkommens folgen. Auch sollten die übrigen Faktoren, die das (U+Th)/<sup>4</sup>He-System beeinflussen können, untersucht werden.

#### 4. Zusammenschau und Ausblick

Nachdem die  $(U+Th)/^4He$ -Methode in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts in den Schatten der neueren Datierungsmethoden, insbesondere der K/Ar-Methode, geraten war, ist sie in den letzten zwanzig Jahren wieder Gegenstand einer größeren Anzahl von Studien geworden. Besonders in Fällen, in denen andere Methoden nicht angewendet werden können, sei es, weil keine datierbaren Minerale vorhanden sind, wie im Falle der epigenetischen Ganglagerstätten (vgl. LIPPOLT 1984), oder weil für thermochronometrische Studien der Einsatz zusätzlicher Methoden wünschenswert ist (vgl. FARLEY et al. 1996), wurde in jüngster Zeit versucht, mit Hilfe der  $(U+Th)/^4He$ -Methode zum Ziel zu kommen.

Die  $(U+Th)/^4He$ -Methode ist wie die K/Ar-Methode eine Edelgas-Akkumulations-Methode. Es besteht deshalb Ähnlichkeit bei Stärken und Schwächen. Für eine Altersbestimmung müssen unter anderen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- Genau bekannte Anfangskonzentrationen von Helium und  $\alpha$ -Strahlern
- Rasches Erreichen der Abgeschlossenheit des  $(U+Th)/^4He$ -Systems

Die erste Bedingung wurde in dieser Studie für Eisenerze anhand von Datierungen rezent gebildeter Proben untersucht. Die Exzess-Konzentrationen eines Braunen Glaskopfes aus einem Baggersee bei Achern lag bei 0,15 nl STP/g. Für amorphes Eisenhydroxid aus einem Moor in Niedersachsen und Spekularit aus der Ramsau/Österreich konnten Exzess-Heliumkonzentrationen von etwa 1,7 nl STP/g festgestellt werden. Für Eisenerzproben, deren Heliumkonzentration in dieser Größenordnung liegt, muss daher mit erhöhten Helium-Indizes gerechnet werden. Initiale radioaktive Ungleichgewichte der Zerfallsreihen können bei jungen Proben einen falschen Alterswert verursachen. Nach etwa 5 Ma ist die Abweichung vom wahren Alter kleiner als 5 %.

Die zweite Bedingung wird bei der  $(U+Th)/^4He$ -Methode häufig wegen temperaturabhängiger Heliumverluste durch Diffusion verletzt (vgl. HURLEY 1954). Aber auch  $\alpha$ -Strahlenverluste sind häufig die Ursache für Helium-Verluste.

Es sollte daher stets durch begleitende Messungen sichergestellt werden, inwieweit Helium entweder durch  $\alpha$ -Strahlung oder durch Diffusion verloren gegangen sein könnte.

In den letzten zwanzig Jahren wurde gezeigt, dass sich Hämatit mit seinen Varietäten Roter Glaskopf und Spekularit für Datierungen mit der  $(U+Th)/^4He$ -Methode eignet (z. B. BOSCHMANN 1986, BÄHR 1987, WERNICKE 1991 etc.). Auch Limonit zeigte in einer ersten

Studie von LIPPOLT et al. (1998) vielversprechende Datierungsergebnisse.

Die vorliegende Dissertation ist darauf angelegt, einen Beitrag zur Lagerstättengeologie unter spezieller Berücksichtigung methodischer und regionaler Aspekte der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode zu erbringen. Das mannigfaltige Auftreten von Eisenerzen bot dazu ein reiches Angebot von Ansatzpunkten, aus denen ausgewählt werden musste. Zunächst schien es nötig, mit weiteren Spekulariten und Roten Glasköpfen aus dem Schwarzwald und den Vogesen zu arbeiten. Daraus entwickelte sich die Einsicht, dass die Anwendbarkeit auf die optisch etwas unscheinbare, aber wegen ihres Auftretens wichtige Hämativarietät Roteisenerz einer systematischen Überprüfung bedarf. Durch Konzentration auf Vorkommen einer einzigen Mine wurden über frühere Studien hinausgehend genauere Einsichten in die Aussagemöglichkeiten von aus gebänderten Eisenerzen entstandenen Reicherzen geprüft. In einem weiteren Teil der Arbeit wurden Antworten auf noch offene Fragen der Limonitdatierung gesucht. Das lenkte den Blick auf Eisenerze in Laterit. Laterite aus West-Australien (Darling Range NE von Perth) wurden datiert, um die Methode auf palaeoklimatisch bedingte Erzbildung anzuwenden.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Erweiterung der U/He-Methode auf die Mangenerze Braunit, Hausmannit und Pyrolusit.

## **4.1 Ergebnisse**

Zur Überprüfung der Datierbarkeit wurden neben begleitenden systematischen Messungen (Diffusion) Datierungen an mehreren Proben eines Gebiets durchgeführt. Dadurch ergaben sich neben den methodischen Ergebnissen auch Antworten auf lagerstätten-geologische Fragestellungen.

### **4.1.1 Methodische Ergebnisse**

- Die gute Datierbarkeit von Spekularit und Rotem Glaskopf konnte anhand weiterer Datierungen bestätigt werden (Schwarzwald, Vogesen). Roter Glaskopf und Spekularit eines Vorkommens im Brézouard-Granit weisen untereinander konkordante Helium-Indizes auf. Ein geringfügig jüngeres Alter des bei kühleren Temperaturen und damit später gebildeten Roten Glaskopfs deutet sich an. Der Betrag der Altersdifferenz ist aber sehr ungenau und nicht signifikant.

- Roteisenerz, bei dem sehr feinkörniger Hämatit zusammen mit Quarz oder Baryt vorkommt, weist systematische Heliumverluste durch  $\alpha$ -Strahlung auf. Diese Verluste können, wenn sie nicht zu groß sind, korrigiert werden. Hierzu muss anhand von Schliffbetrachtungen eine  $\alpha$ -Strahlenbilanz aufgestellt werden. Eine erste gute Näherung ergibt sich bereits, indem man die  $\alpha$ -Strahlenverluste über die Quarzanteile der Präparate korrigiert. Am besten sind Proben, bei denen möglichst große reine Hämatitpartien vorkommen.
- Bei den aus präkambrischen gebänderten Eisenerzen entstandenen Reicherzen aus Westaustralien wurden konkordante U/He-Indizes erzielt. Sie könnten jedoch durch  $^4\text{He}$ -Diffusionsverluste von etwa 50 % vermindert sein. Reicherze aus Brasilien, die nach ihrer Bildung im Verlaufe der letzten 1000 Ma metamorph überprägt wurden, wiesen ähnliche Helium-Indizes auf, wie K/Ar-Messungen an mit ihnen vorkommenden Kaliummineralen ergaben.
- Eine deutliche, durch Verletzung der Datierungsvoraussetzungen hervorgerufene Streuung wiesen Helium-Indizes an Nadeleisenerz von Freisen auf. An zwei Proben wurden deutliche Anteile von gewöhnlichem Helium festgestellt. Ob es sich dabei um eine allgemeine Eigenschaft von Nadeleisenerz handelt und welche weiteren Störfaktoren die Helium-Indizes dieser Proben beeinflussten, konnte nicht festgestellt werden.
- Eine Studie der  $^4\text{He}$ -Diffusion in Braunem Glaskopf im Vakuum wies diesem eine schlechte  $^4\text{He}$ -Retentivität nach. Unter Atmosphäre zeigt er jedoch ein deutlich günstigeres Diffusionsverhalten. Ein Brauner Glaskopf, der zusammen mit Rotem Glaskopf vorkommt, weist bei einem Modellalter von 18 Ma einen etwa 10 % kleineren Helium-Index als der Hämatit auf, was vermutlich auf Diffusionsverluste zurückzuführen ist. Verallgemeinert man diese Verlustrate auf andere Braune Glasköpfe, so erscheint ihre Datierung durchaus brauchbar für die Erforschung der spättertiären Erdgeschichte.
- Die Datierung von vier Laterit-Proben aus der Umgebung von Perth, Australien ergaben untereinander konkordante Alter. Eine der Proben ist geringfügig jünger. Die Helium-Indizes liegen in dem Bereich, der für diese Verwitterungsprodukte vermutet wird. Die  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$ -Methode scheint demnach geeignet zu sein, derartige Lateritbildungen zu datieren. Allerdings sollte dies noch durch weitere Messungen abgesichert werden.
- Braunit und Hausmannit weisen ähnliche  $^4\text{He}$ -Diffusionseigenschaften auf. Für Proben, die jünger als 300 Ma sind, ist nicht mit Diffusionsverlusten größer als 20 % zu rechnen. Falls andere datierbare Minerale fehlen, kann man mit der Datierung von Braunit und Hausmannit

Zeitmarken für die mit ihnen vorkommenden Minerale gewinnen.

- Pyrolusit ist aufgrund seiner schlechten  $^4\text{He}$ -Retentivität, die wahrscheinlich auf seine Feinkörnigkeit zurückzuführen ist, nicht als  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$ -Chronometer geeignet.

Für alle Manganerze gilt, dass im Rahmen dieser Arbeit nur Heliumverluste durch Diffusion als möglicher Störfaktor berücksichtigt wurden. Nachfolgende Arbeiten müssen noch nachweisen, dass andere Störfaktoren ausgeschlossen werden können.

Tab. 33 stellt diese Ergebnisse in einer Übersicht zusammen.

Tab. 33: Übersicht über die methodischen Ergebnisse der Arbeit

Probenart		Problem	Materialherkunft		Ergebnis
Mineral	Varietät		Gebiet	vermutetes Alter	
Eisenoxid	Roter Glaskopf	Konkordanz	Münstertal Brézouard Ranspach	Mesozoikum	konkordante Altersergebnisse kein signifikanter Altersunterschied zwischen Rotem Glaskopf und Spekularit
	Spekularit				
	Roteisenerz	"-Strahlenverluste Konkordanz	Münstertal Obersexau	Mesozoikum Spätvaristikum	geringe "-Strahlenverlust sind korrigierbar konkordante Altersergebnisse im Münstertal
	Reicherz	Konkordanz Anfangshelium <sup>4</sup> He-Verluste durch Diffusion	Hamersley/ Australien	Präkambrium	konkordante Altersergebnisse mögliche Heliumverluste durch kontinuierliche Diffusion
	Laterit	radioaktives Ungleichgewicht Konkordanz	Darling Range/ Australien	Tertiär	konkordante Altersergebnisse Fehler durch rad. Ungleichgewicht < 10 %
Eisenhydroxid	Nadeleisen	Konkordanz Diffusion	Freisen	Mesozoikum	Stark streuende Alterswerte Exzess-Helium
	Brauner Glas-kopf	Konkordanz Diffusion Vergleich mit Rotem Glaskopf	Schmal-kalden (Hohe Klinge)	Tertiär	Zwei Bildungsalter jeweils durch mehrere untereinander konkordante Altersergebnisse belegt 8 % kleinerer Alterswert von Braunem Glaskopf im Vergleich zu Rotem Glaskopf
Mn-Oxide	Braunit	Diffusion	Thüringer Wald Schweden	Oberperm Präkambrium	mäßige <sup>4</sup> He-Retentivität
	Hausmannit	Diffusion	Harz Thüringer Wald Schweden	Spätperm Präkambrium	mäßige <sup>4</sup> He-Retentivität
	Pyrolusit	Diffusion	Saarland Schwarz-wald Thüringer Wald	Spätperm	nicht <sup>4</sup> He-retentiv

#### 4.1.2 Lagerstätten-Geologische Ergebnisse

- Für die Vogesen konnte zum ersten Mal durch direkte isotopische Datierungen nachgewiesen werden, dass es auch hier während des Mesozoikums zu hydrothermalen Mineralbildungen gekommen ist. Bisher gab es bezüglich dieser Frage nur ein nebensächlich publiziertes Illit-Alter vom Brézouard-Massiv (CLAUER et al. 1996) und Hinweise aus palaeomagnetischen Messergebnissen (EDEL 1997).

Im Einzelnen wurden für Spekularit und Roten Glaskopf aus dem Brézouard-Granit Alter von  $171 \pm 6$  bzw.  $167 \pm 6$  Ma (1-F) bestimmt. Ob tatsächlich ein Altersunterschied vorliegt, ist ungelöst.

Für Spekularit von Ranspach wurden zwei unterschiedliche Alter bestimmt. Drei der vier Proben weisen ein mittleres Alter von  $181 \pm 5$  Ma bzw. ein Isochronen-Alter von  $175 \pm 7$  Ma auf. Die vierte Probe weist mit  $137 \pm 4$  Ma auf eine weitere spätjurassische Bildungsphase hin, welche auch aus den palaeomagnetischen Messungen von EDEL (1997) postuliert werden kann. Auf jeden Fall sollte diese jüngere Bildungsphase noch durch weitere Messungen bestätigt werden.

- Im Münstertal-Belchen-Gebiet des Südschwarzwalds konnten vier hydrothermale Phasen während des Mesozoikums nachgewiesen werden. Roteisenerz vom Hexenboden und Roter Glaskopf vom Nonnenmattweiher wurden zwischen 250 - 230 Ma gebildet. Die hämatitbedingte Rotfärbung der Verkieselungen fand zwischen 205 und 180 Ma statt. In diesem Zeitraum wurde auch ein Roter Glaskopf von Bad Sulzburg gebildet. Vor 172 - 158 Ma wurden Spekularit und Roter Glaskopf an der Sirnitz und Klufthämatit am Schlangenfelsen gebildet. Eine weitere Hydrothermalphase zwischen 132 und 124 Ma konnte an Rotem Glaskopf vom Nonnenmattweiher und an einer Spekularit-Probe von der Sirnitz nachgewiesen werden.

- Auch für den Hämatit-Baryt-Gang bei Obersexau/Brettental konnten mindestens zwei Bildungsphasen nachgewiesen werden. Einer permotriassischen Bildungsphase folgte eine weitere Hydrothermalphase im mittleren Jura. Ein dazwischenliegender Helium-Index (späte Trias - früher Jura) macht eine weitere Überprägungsphase wahrscheinlich. Es ist jedoch nicht zweifelsfrei nachzuweisen, ob es sich nicht um ein bloßes Mischungsalter handelt.

- Für die Reicherze von Hamersley, Australien kann ein Mindestalter von 1,1 Ga angegeben werden. Es hat aber auch vor mindestens 1,75 Ga bereits Reicherzbildung stattgefunden, was



- durch den Helium-Index einer der Proben belegt ist. Dieser könnte aber auch dadurch zustande kommen, dass diese Probe bei tieferen Temperaturen gelagert war als die anderen oder dass die Diffusionsweglängen innerhalb dieser Probe größer sind.
- Für Braunen Glaskopf von der Hohen Klinge, Thüringer Wald wurden Alterswerte von  $18,7 \pm 1,9$  Ma,  $12,4 \pm 1,4$  Ma und wiederholt  $4,1 \pm 0,4$  Ma gemessen. Diese Alterswerte fallen mit den von GRUMBT & LÜTZNER (1983) angegebenen Zeiten für verstärkte Hebungsphasen des Thüringer Waldes zusammen.
  - Für die Laterite aus der Darling Range NE von Perth, Australien ergaben sich Alterswerte von 10 Ma bzw. 7,5 Ma, welche mit Zeiten erhöhter Verwitterung innerhalb dieses Gebiets zusammenfallen.
  - Braunit von Långban, Schweden und Jakobsberg, Schweden wurde vor mindestens 1,1 Ga gebildet. Spaltspurenmessungen an Apatit weist auf erhöhte Temperaturen der derzeit in Mittelschweden anstehenden Gesteine hin. Diese könnten zu einer Rückstellung des Alterswerts geführt haben.
  - Hausmannit und Braunit von Ilmenauer-Revier, Thüringer Wald wurde vor etwa 120 Ma bzw. zwischen 180 und 160 Ma hydrothermal überprägt. Ob es tatsächlich zu Mineralneubildungen kam, oder ob lediglich die U/He-Uhr zurückgestellt wurde, konnte nicht geklärt werden. Helium-Verluste in der Größenordnung von 20 % können nicht ausgeschlossen werden, so dass die tatsächlichen Alter der Überprägung etwa 20 % höher liegen könnten.
  - Hausmannit von Ilfeld/Harz wurde vor etwa 100 Ma hydrothermal überprägt. Dieser Wert könnte wegen kontinuierlicher Heliumverluste durch Diffusion um bis zu 20 % zu niedrig sein.
  - Für aus Manganit entstandenen Pyrolusit von Krettnich/Saarland, Gremmelsbach/Schwarzwald und Ilfeld/Harz wurden Helium-Indizes von 74, 27 bzw. 10 Ma bestimmt. Diese sind aufgrund der unzureichenden  $^4\text{He}$ -Retentivität von Pyrolusit als Mindestalter der Umbildung aufzufassen.

Tab. 34 präsentiert diese Ergebnisse in einer Übersicht.

Tab. 34: Übersicht über die geologischen Ergebnisse

Zeit	Gebiet	Geologische Prozesse	Probenart	Altersbereich	Bedeutung
Tertiär	Darling Range/ Westaustralien	Lateritbildung	Hämatit, Maghemit	- 10 Ma	Klima
	Schmalkalden/ Thüringer Wald	Eisenmobilisierung im Zuge von Tektonik	Roter + Brauner Glaskopf	- 4 Ma, - 18 Ma	Hebungsphasen des Thüringer Waldes
Mesozoikum	Ilfeld/Harz	Temperaturer- höhung	Hausmannit	/ 100 Ma	Hydrothermal- tätigkeit
	Ilmenau/ Thüringer Wald	Temperaturer- höhung	Braunit, Hausmannit	/ 120 Ma, / 180 Ma	Hydrothermal- tätigkeit
	Vogesen (Brézouard, Ranspach)	Eisenerz- Gangbildung	Spekularit, Roter Glaskopf	- 170 -180 Ma	Mineralbildung
	Münstertal/ Schwarzwald	Eisenerz- Gangbildung	Spekularit, Roter Glaskopf, Roteisen	- 250 - 230 - 205 - 180 - 172 - 158 - 132 - 124	Mehrphasige Mineralbildung
Mesozoikum, Spätvaristikum	Obersexau/ Schwarzwald	Eisenerz- Gangbildung	Roteisen	- 290 Ma - 160 Ma	Mehrphasige Mineralbildung
Präkambrium	Schweden (Långban, Jakobsberg)	Erzbildung durch Metamorphose	Braunit, Hausmannit	\$ 1,1 Ga	Mindestalter, Verjüngung durch erhöhte Sediment- bedeckung
	Hamersley/ Westaustralien	Reicherzbildung	Hämatit	\$ 1,1 Ga, \$ 1,75 Ga	Mindestalter

## 4.2 Ausblick auf offene Fragen

Obwohl mit dieser Studie das Einsatzgebiet der (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode besser erkundet und erweitert werden konnte, mussten aufgrund des Zeitmangels und der an sich schon breitgefächerten Aufgabenstellung viele Fragen unbeantwortet bleiben. Eine wichtige Frage ist, inwieweit die Ergebnisse dieser Arbeit verallgemeinerbar sind. Diese Frage kann man durch systematisches Messen weiterer Proben beantworten. Insbesondere bei den Lateriten und bei Braunit und Hausmannit ist noch viel Arbeit nötig, um die vielversprechenden Ansätze dieser Studie zu verifizieren:

- An Lateriten sollte einerseits eine größere Zahl von Proben bearbeitet werden und andererseits Diffusionsmessungen durchgeführt werden, um Erkenntnisse über die <sup>4</sup>He-Retentivität zu gewinnen. Außerdem sollte eine Betrachtung der übrigen möglichen Störfaktoren, insbesondere der Mobilität von Uran in diesem Milieu, folgen.
- Auch für die Manganerze muss noch geklärt werden, inwieweit die Helium-Indizes durch andere Störfaktoren als Diffusion beeinflusst sein könnten.
- Für Limonit sollte anhand hydrothormaler Entgasungsversuche festgestellt werden, wie sie sich unter natürlichen Bedingungen verhalten.

Die vielversprechenden Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, sich weiter mit solchen Fragen zu befassen. Da die hier untersuchten Erze in vielen Lagerstätten vorkommen, besteht ein Bedarf an der Anwendung der Methode an vielen Orten. Die (U+Th)/<sup>4</sup>He-Methode kann ein wichtiges Arbeitsmittel der Lagerstättengeologie sein. Sie könnte Lücken schließen in Bereichen, in denen Datierungen mit anderen Methoden nicht möglich sind.

## 5. Literatur

- ÅBERG G. & CHARALMPIDES G. (1988) Evolution of the mineral deposits from Långban, Sweden, as recorded from strontium isotope data. *Geol. Foeren. Stockh. Foerh.* **110**, 329 - 334.
- ANDREWS J. N., GOLDBRUNNER J. E., DARLING W. G., HOOKER P. J., WILSON G. B., YOUNGMAN M. J., EICHINGER L., RAUERT W. & STICHLER W. (1985) A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study of groundwaters in the Molasse Basin of Upper Austria. *Earth Planet.Sci. Lett.* **73**, 317 - 332.
- ANDREWS J. N. & LEE D. J. (1979) Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *J. Hydrol.* **41**, 233 - 252.
- ATZBACH O., DREYER G. & STAPF K. R. G. (1974) Exkursionen in das Pfälzer Sattelgewölbe und seine Umgebung am 19. April 1974. *Jber. u. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **56**, 47 - 78.
- BÄHR R. (1987) Das (U+Th)/He-System von Hämatit als Chronometer für Mineralisationen. Dr. rer. nat. dissertation, Univ. Heidelberg.
- BÄHR R., LIPPOLT H. J. & WERNICKE R. S. (1994) Temperature-induced <sup>4</sup>He degassing of specularite and botryoidal hematite: a <sup>4</sup>He retentivity study. *J. Geophys. Res.* **99** (B9), 17695 - 17707.
- BANEEVA M. I. & BENDELIANI N. A. (1973) The system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at high pressures and extemperatures. *Geochem. Int.* **10**, 840 - 842.
- BARANY R. (1965) Heats of formation of goethite, ferrous vanadate, and manganese molybdate. *U.S. Bur. of Mines Rep. Invest.* **6618**.
- BARLEY M. E., PICKARD A. L., HAGEMANN S. G. & FOLKERT S. L. (1999) Hydrothermal origin for the 2 billion year old Mount Tom Price giant iron ore deposit, Hamersley Province, Western Australia. *Mineral. Depos.* **34**, 784 - 789.
- BARLEY M. E., PICKARD A. L. & SYLVESTER P. J. (1997) Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2.45 billion years ago. *Nature* **385**, 55 - 58.
- BARRER R. M. & VAUGHAN D. E. W. (1967) Solution and Diffusion of Helium and Neon in Tridymite and Cristobalite. *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2275 - 2290.
- BECQUERELL H. (1996) Sur les radiations invisibles par phosphorescence. *Compt. Rend.* **122**, 420.
- BENDER M. L. (1971) The reliability of He/U dates of corals. *EOS Transact.* **52**, 366.
- BENDER M. L. (1973) Helium-uranium dating of corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1229-1247.
- BENDER M. L., TAYLOR F. T. & MATHEWS R. K. (1973) Helium-uranium dating of corals from Middle Pleistocene Barbados reef tracts. *Quat. Res.* **3**, 142-146.
- BERNAT M., BOKILO J. -E. YIOU F., RAISBECK G. M. & MULLER J. -P. (1990) <sup>10</sup>Be and natural isotopes of U and Th in a laterite cover from Cameroon. *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation, 2nd Int. Symposium, Aix en Provence*, 347 -349
- BERNER R. A. (1969) Goethite stability and the origin of red beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 267 - 273.
- BIRD I. M. & CHIVAS A. R. (1989a) Stable-isotope geochronology of the Australian regolith. *Geochim. Cosmochim Acta* **53**, 3239 - 3256.
- BIRD I. M. & CHIVAS A. R. (1989b) An isotopic study of surficial alunite in Australia: 1.

- Hydrogen and sulphur isotopes. *Geochim. Cosmochim Acta* **53**, 3223 - 3237.
- BIRD I. M., CHIVAS A. R. & MC DOUGALL I. (1990) An isotopic study of surficial alunite in Australia. 2. Potassium-argon geochronology. *Chem. Geol.* **80**, 133 - 145.
- BLIEDTNER M. & MARTIN M. (1986) *Die Erz- und Minerallagerstätten des Mittleren Schwarzwaldes*. Geol. LA. Baden-Württ., Freiburg i. Br.
- BOCQUIER G., MULLER J. -P. & BOULANGÉ B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur mécanismes de leur différenciation. *Livre Jubilaire du Cinquantenaire de l'AFES*, 123 - 138.
- BONHOMME N. G., BAUBRON I. C. & JEBRAK M. (1987) Mineralogie, geochemie, terres rare et age K/Ar des argiles associées aux mineralisations filoniennes. *Chem. Geol.* **65**, 321 - 339.
- BONHOMME N. G., BUHMAN D. & BESNUS Y. (1983) Reliability of K-Ar dating of clays and silicifications associated with vein mineralisations in Western Europe. *Geol. Rundschau* **72**, 105 - 117.
- BOSCHMANN KÄTHLER W. (1986) Uran und Helium in Erzmineralien und die Frage ihrer Datierbarkeit. *Heidelberger geowiss. Abh.* **4**, Univ. Heidelberg.
- BOTTKE H. (1981) *Lagerstättenkunde des Eisens*. Glückauf Verlag, Essen.
- BOURMAN R. P., MILNES A. R. & OADES J. M. (1987) Investigation of ferricretes and related surficial materials in parts of southern and eastern Australia. *Z. Geomorph. Suppl.-Bd.* **64**, 1 - 24.
- BRAGG W. H. & KLEEMAN R. (1905) Alpha particles of radium, and their loss of range passing through various atoms and molecules. *Phil. Mag.* **10**, 318 - 334.
- BRANNAN J.C., PODOSEK F. A. & MCLIMANS R. K. (1992) A Permian Rb-Sr age for sphalerite from the Upper Mississippi zinc-lead district, Wisconsin. *Nature* **356**, 509 - 511.
- BROCKAMP O. & ZUTHER M. (1985) K/Ar-Datierungen zur Alterseinstufung lagerstättenbildender Prozesse. *Naturwiss.* **72**, 141 - 143.
- BROWN E. T., BOURLÈS D. L., COLIN F., SANFO Z., RAISBECK G. M. & YIOU F. (1994) The development of iron crust lateritic systems in Burkina Faso, West Africa examined with in-situ-produced cosmogenic nuclides. *Earth Planat. Sci. Lett.* **124**, 19 - 33.
- BUCHANAN F. (1807) *A journey from Madras through the countries of Mysore, Kanara and Malabar*. East India Company, London.
- BUCHNER F., STUCKE W., & WIESNER W. (1979) Ausgewählte Kapitel zur Oberrheingraben-Tektogenese. *Beitr. naturk. Forsch. SüdwDtl.* **38**, 17 - 51.
- CAIRNS-SMITH A. G. (1978) Precambrian solution geochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature* **276**, 807 - 808.
- CAMPANA B., HUGHES F. E., BURNS W. G., WHITCHER I. G. & MUCENIEKAS E. (1964) Discovery of the Hamersley iron deposits (Duck Creek-Mt. Pyron-Mt. Turner area). *Aust. Inst. Min. Metall. Proc.* **210**, 1 - 30.
- CARSLAW H. S. & JÄGER J.C. (1959) *Conduction of heat in solids*. Oxford Univ. Press.
- CLAUER N. (1979) Relationship between isotopic composition of strontium in newly formed continental clay minerals and their source material. *Chem. Geol.* **27**, 115 - 124.
- CLAUER N. & CHAUDHURI S. (1995) *Clays in crustal environment. Isotopic dating and tracing*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- 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 Miner.* **31**, 301 - 318.
- CLOUD P. E., JR. (1965) Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. *Science* **148**, 27 - 35.

- CLOUD P. E., JR. (1974) Palaeocological significance of the banded iron-formation. *Econ. Geol.* **68**, 1135 -1143.
- COLIN F. SANFO Z., BROWN E., BOURLÈS D. & EDOU MINKO A. (1997) Gold: a tracer of the dynamics of tropical laterites. *Geology* **25**, 81 - 84.
- CORDANI U. G., KAWASHITA K., MÜLLER G., QUADE, H. REIMER V. & ROESER H. (1980) Interpretação Tectônica e Petrológica de Dados Geocronológicos do Embasamento no Bordo Sudeste do Quadrilátero Ferrífero/MG. *An. Acad. Brasil. Ciênc.* **42**, 786 - 799.
- COSTA V., FERREIRA M. P., MACEDO R., REYNOLDS J. H. & ROWE M. W. (1973) Ages of volcanic rocks by K-Ar and U-He dating. *Fort. Min.* **50**, 61-63.
- DAMMER D., MCDUGALL I. & CHIVAS A. R. (1996) Isotopic dating of supergene manganese oxides from Groote Eylandt deposit, Northern Territory, Australia. *Econ. Geol.* **81**, 386 - 401.
- DAMMER D., MCDUGALL I. & CHIVAS A. R. (1999) Timing of weathering-induced alteration of manganese deposits in Western Australia: Evidence from K/Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating. *Econ. Geol.* **94**, 87 - 108.
- DAMON P. E. & KULP J. L. (1957) Determination of radiogenic helium in zircon by stable isotope dilution technique. *Trans. AGU* **38**, 945 - 953.
- DAMON P. E. & KULP J. L. (1958) Excess helium and argon in beryl and other minerals. *Am. Mineral.* **43**, 433 - 459.
- DAVY R. (1979) A study of laterite profiles in relation to bed rock in the Darling Range near Perth, W.A. *West. Aust. Geol. Surv. Rep.* **8**.
- DEER W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMAN J. (1962) *Rock-forming minerals: V. Non-silicates*. Longman, London.
- DEQUINCEY O., CHABAUX F., CLAUER N., LIEWIG N. & MULLER J. -P. (1999) Dating of weathering profiles by radioactive disequilibria: contribution of the study of authigenic mineral fractions. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes* **328**, 679 - 685.
- DIKONOV I., KHODAKOVSKY I., SCHOTT J. & SERGEEVA E. (1994) Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite ("FeOOH) up to 500 K. *Eur. J. Mineral.* **6**, 967 - 983.
- DODSON M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contr. Mineral. Petrol.* **40**, 259-274.
- DORR J. VAN N. II (1962) Nature and origin of the high grade hematite ores of Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.* **60**, 1 - 46.
- DREVER J. I. (1974) Geochemical model for the origin of Precambrian banded iron formations. *Geol. Soc. America Bull.* **85**, 1099 -1106.
- DUSHMAN S. & LAFFERTY (1966) *Scientific foundations of vacuum technique*. Wiley, New York.
- EDEL J.-B. (1997) Les réaimantations post-permiennes dans le bassin dévono-dinantien des Vosges méridionales: existence d'une phase de réaimantation au Lias, contemporaine de minéralisations d'ampleur régionale. *C. R. Acad. Sci. Paris* **324**, série II, 617 - 624.
- EDEL J.-B. & DURINGER P. (1997) Palaeomagnetic constraints on the Apparent Polar Wander Path of the European Plate in Late Triassic-Early Jurassic times - new data from NW France and SW Germany. *Geophys. J. Int.* **28**, 331 - 344.
- EDEL J.-B. & LEWANDOWSKI M. (1993) Polyphased palaeomagnetic overprinting in the central part of the Variscan belt, with emphasis on the southern Vosges Devonian-Dinantian basin. Geotectonic interpretation. *Geol. Carpathica* **44-6**, 381 - 391.
- EDEL J.-B. & SCHNEIDER J. L. (1995) The Late Carboniferous to Early Triassic evolution of Variscan Europe in the light of magnetic overprints in Early Permian rhyolites from northern

- Vosges (France) and central Black Forest (Germany). *Geophys. J. Int.* **122**, 858 - 876.
- ERMANN O. (1958) Zur Geschichte der Blei-Zink-Lagerstätten der Pfalz. *Aufschuß* **9**, 277 - 283.
- EVANS R. D. & GOODMAN C. (1944) Alpha-Helium method for determining geological ages. *Phys. Rev.* **65**, 216 - 227.
- EUGSTER O., HOFFMANN B., KRÄHENBÜHL U. & NEUENSCHWANDER J. (1992) Noble gases in alpine gold: U/Th-He dating and excesses of radiogenic He and Ar. *Meteoritics* **27**, 219-220.
- EUGSTER O., NIEDERMANN S., THALMANN C., FREI R., KRAMERS J., KRÄHENBÜHL U., LIU Y. Z., HOFMANN B., BOER R. H., REIMOLD W. U. & BRUNO L. (1995) Noble gases, K, U, Th and Pb in native gold. *J. Geophys. Res.* **100** (B12): 24677-24689.
- EWERS W. E. (1983) Chemical factors in the deposition and diagenesis of banded iron formations. In *Iron-Formation: Facts and Problems* (Hrsg. A. F. Trendall & R. C. Morris). Elsevier, Amsterdam.
- EWERS W. E. & MORRIS R. C. (1981) Studies of the Dales Gorge Member of Brockman Iron Formation, Western Australia. *Econ. Geol.* **76**, 1929 -1953.
- FAISI S. (1951) Die Eisen- und Manganerzgänge von Eisenbach (südöstl. Schwarzwald) und ihre tektonische Stellung. *N. Jb. Miner., Abh.* **83**, 53 - 150.
- FAISI S. & v. GEHLEN K. (1957) Verkieselungszonen und ihre Bedeutung für die variscische Vererzung im südwestlichen Schwarzwald. *N. Jb. Miner., Abh.* **91**, 351 - 360.
- FANALE F. P. & KULP J. L. (1962a) Dating of magnetite and other ore minerals by the U, Th-He method. *Special Papers - Geol. Soc. Americ.*, 174-175.
- FANALE F. P. & KULP J. L. (1962b) The helium method and the age of the Cornwall, Pennsylvania magnetite ore. *Econ. Geol.* **57**, 735-746.
- FANALE F. P. & KULP J. L. (1964) Uranium, thorium-helium dating of magnetite ore. *Special Papers - Geol. Soc. Americ.*, 57; .
- FANALE F. P. & SCHAEFFER O. A. (1965) Helium-uranium ratios for Pleistocene and Tertiary fossil aragonites. *Science* **149**, 312-317.
- FARLEY K. A., REINERS P. W. & NENOW V. (1999) An apparatus for high-precision helium diffusion measurements from minerals. *Anal. Chem.* **71**, 2059 - 2061.
- FARLEY K. A., WOLF R. A. & SILVER L. T. (1996) The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4223-4229.
- FECHTIG H. & KALBITZER S. (1966) The diffusion of argon in potassium bearing solids. In *Potassium-Argon dating* (Hrsg. O.A. SCHAEFFER & J. ZÄHRINGER) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- FERREIRA M. P., MACEDO R., COSTA V., REYNOLDS J. H., RILEY JR. J. E. & ROWE M. W. (1975) Rare-gas dating. II. Attempted Uranium-Helium dating of young volcanic rocks from the Madeira archipelago. *Earth Plan. Sci. Lett.* **25**, 142-150.
- FLEISCHER R. L. (1983) Theory of alpha recoil effects on radon release and isotopic disequilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 779 - 784.
- FLUCK P., WEIL R., WIMMENAUER W. & AGARD S. (1975) *Gites minéraux de la France; 2, Géologie des gites minéraux des Vosges et des régions limitrophes*. Memoires du B.R.G.M.. **87**, Paris.
- FRANZKE H. J., AHRENDT H., KURZ S. & WEMMER K. (1996) K-Ar Datierungen von Illiten aus Kataklasten der Floßbergstörung im südöstlichen Thüringer Wald und ihre geologische Interpretation. *Z. geol. Wiss.* **24**, 441 - 456.
- FRANZKE H. J. & SCHIEMENZ F. (1980) Die Bruchkinematik des Floßberg-Stechberg-Gangsystems bei Ilmenau im Thüringer Wald. *Z. angew. Geol.* **26**, 547 - 554.

- FRENZEL G. (1980) Manganese ore minerals. In *Geology and geochemistry of manganese. Volume 1. General Problems* (Hrsg. I. M. VARENTSOV, & G. GRASSELLY) Schweizerbarth, Stuttgart.
- Fuhrmann U. (1983) Kalium-Argon-Untersuchungen an neogenen Vulkaniten des Rheinischen Schildes. Dr. rer. nat. dissertation, Univ. Heidelberg.
- FULDA C. & LIPPOLT H. J. (2000) Diffusion coefficients of noble gases in natural minerals: An apparent experimental time dependence caused by domain size spectra. *Math. Geol.* **32**, 31 - 47.
- FUNK H., BAUR H., FRICK U., SCHULTZ L. & SIGNER P. (1971) On the diffusion of helium in quartz. *Z. Kristallogr.* **133**, 225 - 233.
- GABER L. J., FOLAND K. A. & CORBATO C. E. (1988) On the significance of argon release from biotite and amphibole during  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  vacuum heating. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2457 - 2465.
- GEHLEN K. v. (1955) Gesteine und Blei-Zink-führende Flußspatgänge zwischen Feldberg und Belchen im Hochschwarzwald, Teil II. *N. Jb. Mineral., Abh.* **88**, 15 - 54.
- GEHLEN K. v. & SCHMITZ U. (1981) Palaeomagnetische Altersbestimmungen an Hämatit-führenden Verkiegelungszonen im Südschwarzwald. *Fortschr. Miner., Beih.* **59**, 1, 50 - 52.
- GEHLEN K. v., ZEINO H., MURAD E. & SAMMAN A. (1970) Neue Ergebnisse zur Genese der Vererzung im südlichen Schwarzwald. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* **121**, 75 - 78.
- GERLING E. K., LEVSKII L. K. & MOROZOVA I. M. (1963) On the diffusion of radiogenic Argon from minerals. *Geochemistry* **6**, 551 - 555.
- GERMANN A., LANG R., WERNER W. & FRIEDRICH G. (1994) Zur Mineralogie und Geochemie der Erzgänge im Bergbaurevier Freiamt-Sexau. *Abh. geol. Landesamt Baden-Württ.* **14**, 119 - 54.
- GLAS M. & SCHMELTZER H. (1976) *Mineralfundstellen Bd. 3 Baden-Württemberg*. Weise-Verlag, München.
- GOODMAN C. & EVANS R. D. (1938) A new physical method for the determination of geological ages. *Phys. Rev.* **59**, 920.
- GRUMBET E. & LÜTZNER H. (1983) Saxonische Tektonik und Basaltvulkanismus zwischen Thüringer Wald und Vorderrhön. *Z. geol. Wiss.* **11**, 943 - 954.
- HAAKE R. & SCHIEMENZ F. (1991) Die Mananerz-Gänge von Oehrenstock bei Ilmenau in Thüringen und ihre Mineralien. *Mineralien-Welt* **2; 6**, 41 - 46.
- HAGEDORN B. (1992) (U+Th)/He-, K/Ar- und Rb/Sr-Chronologie von Hämatit und Adular hydrothermalen Lagerstätten des Harzes. Dr. rer. nat. dissertation, Univ. Heidelberg.
- HAGEDORN B. & LIPPOLT H. J. (1994) Isotopische Alter von Zerrüttungszonen als Altersschranken der Freiamt-Sexau-Mineralisation (Mittlerer Schwarzwald) *Abh. geol. Landesamt Baden-Württ.* **14**, 205 - 219.
- HANSEN R. O. & STOUT P. R. (1968) Isotopic distributions of uranium and thorium in soils. *Soil Science* **105**, 44 - 50.
- HAUTMANN S., BRANDER T., LIPPOLT H. J. & LORENZ (1999) K-Ar and (U+Th)-He chronometry of multistage alteration and mineralization in the Hartkoppe rhyolite, Spessart, Germany. *10th EUG J. Conf. Abs.* **4**, Cambridge Publications.
- HEIDTKE U. & SCHNORRER-KÖHLER G. (1986) Minerale des Erzganges von Nothweiler im pfälzisch elsässischen Grenzgebiet. *Aufschluß* **37**, 125 - 135.
- HELD U. C. & GÜNTHER M. A. (1993) Geologie und Tektonik der Eisenerzlagerstätte Nothweiler am Westrand des Oberrheingrabens. *Jber. Oberrhein. geol. Ver. N. F.* **75**, 197 - 215.



- HEMINGWAY B. S. (1990) Thermodynamic properties of bunsenite, NiO, magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with comments on selected oxygen buffer reactions. *Am. Mineral.* **75**, 781 - 790.
- HENGLEIN M. (1924) *Erz- und Minerallagerstätten des Schwarzwaldes*. Schweizerbart, Stuttgart.
- HERRMANN R. & ALKEMENDE C. TH. J. (1960) *Flammenphotometrie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- HERZ N. (1970) Gneissic and Igneous Rocks of the Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* **641-B**.
- HESS J. C. (1991) Transportkinetik von Argon in Silikaten - Ergebnisse und Anwendungen. Habilitationsschrift, Univ Heidelberg.
- HOEFS J. (1992) The stable isotope composition of sedimentary iron oxides with special reference to banded iron formations. In *Isotopic Signatures and Sedimentary Records* (Hrsg. CLAUER N. & CHAUDHURI S). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- HOEFS J., MÜLLER G. & SCHUSTER A. G. (1982) Polymetamorphic relations in iron ores from Iron Quadrangle, Brazil: The correlations of oxygen isotope variations with deformation history. *Contr. Mineral. Petrol.* **79**, 241 - 251.
- HOENES D. (1937) Gesteine und Erzlagerstätten im Schwarzwälder Grundgebirge zwischen Schauinsland, Untermünstertal und Belchen. *N. Jb. Miner., Abh., Beil.-Bd.* **72A**, 265 - 346.
- HOLLAND H. D. (1973) The oceans: a possible source of iron in iron-formations. *Econ. Geol.* **68**, 1169 - 1172.
- HOUSE M. A., WENICKE B. P. & FARLEY K. A. (1998) Dating topography of the Sierra Nevada, California, using apatite (U-Th)/He ages. *Nature* **396**, 67-69.
- HOUSE M. A., WERNICKE B. P., FARLEY K. A. & DUMITRU T. A. (1997) Cenozoic thermal evolution of the central Sierra Nevada, California, from (U-Th)/He thermochronometry. *Earth Plan. Sci. Lett.* **151**, 167-179.
- HURLEY P. M. (1954) The helium age method and the distribution and migration of helium in rocks. In *Nuclear Geology* (Hrsg. H. FAUL). Wiley, New York.
- HURLEY P. M. & GOODMAN C. (1943) Helium age measurements I: Preliminary magnetite index. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **54**, 239 - 270.
- JAMES H. L. (1954) Sedimentary facies of iron formation. *Econ. Geol.* **49**, 235 - 293.
- JUNG D. (1991) Die Grenzlagergruppe. In *Sammlung Geologischer Führer 87: Saarland* (Hrsg. H. SCHNEIDER). Bornträger, Berlin.
- KAUTZSCH E. (1936) Die Blei-Zinkerzgänge im oberen Untermünstertal und nördlich des Belchen (Schwarzwald). *N. Jb. Miner., Abh., Beil.-Bd.* **71A**, 214 - 240.
- KEEVIL N. B. (1941) Helium retentivities of minerals. *Am. Mineral.* **26**, 403 - 404.
- KELLOG C. E. (1949) Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil groups in tropical and equatorial regions. *Commenw. Bur. Soil Sci. Tech. Commun.* **46**, 76 - 85.
- KESSLER G & LEIBER J. (1980, 1991) *Erläuterungen zu Blatt 7813 Emmendingen*. Geol. Kt. 1 : 25000 Baden-Württ. (1. Aufl. bzw. 2. Aufl.)
- KIRCHHEIMER F. (1953) Weitere Untersuchungen über das Vorkommen von Uran im Schwarzwald. *Abh. Geol. LA. Baden-Württ.* **1**, 1 - 60.
- KLEINERT H. (1915) *Die Porphyre des Münstertales im badischen Schwarzwald*. Klein, Stuttgart.
- KNEESHAW M. (1975) Mt. Whaleback Iron Orebody, Hamersley Iron Province. In *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea, 1. Metals*. (Hrsg. C. L. KNIGHT). Australas.

- Inst. Min. Metall., Monogr. **5**, 910 - 916.
- KOCH K. & VOGEL J. (1980) Zu den Beziehungen von Tektonik, Sylvinitbildung und Basaltintrusion im Werra-Kaligebiet. *Freib. Forschh.* **C347**.
- KURZ M. D. (1986) Cosmogenic helium in a terrestrial igneous rock. *Nature* **320**, 435 - 439.
- KURZ M. D., COLODNER D., TRULL T. W., MOORE R. B. & O'BRIEN K. (1990) Cosmic ray exposure dating with in situ produced cosmogenic  $^3\text{He}$ ; results from young Hawaiian lava flows. *Earth Planet. Sci. Lett.* **97**, 177 - 189.
- KUSCHKA E. (1996) Hydrothermalite des Schwarzwaldes und Erzgebirges im paragenetischen Vergleich. In *Metallogenetische Untersuchungsergebnisse aus dem Erzgebirge*. (Hrsg. L. BAUMANN). Freiburger Forsch.-H. **C 467**, 177 - 200
- LANGMUIR D. (1971) Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water. *Amer. Jour. Sci.* **271**, 147 - 156.
- LARSON S. Å., TULLBORG E.-L. CEDERBOM C & STIBERG J.-P. (1999) Sveconorwegian and Caledonian foreland basins in the Baltic Shield revealed by fission-track thermochronology. *Terra Nova* **11**, 210 - 215.
- LEPP H. & GOLDICH S. S. (1964) Origin of Precambrian iron formations. *Econ. Geol.* **59**, 1025 - 1060.
- LEUTWEIN F. (1937) Die Gesteine des Gebietes zwischen dem Untermünstertal und nördlich des Belchen (Schwarzwald). *N. Jb. Miner., Abh., Beil.-Bd.* **72A**, 232 - 264.
- LEVENTHAL J. S. (1972) Applicability of Uranium-Thorium-Helium measurements for chronology of young basalts. *EOS Transact.* **52**, 1129.
- LEVENTHAL J. S. (1975) An evaluation of the Uranium-Thorium-Helium method for dating young basalts. *J. Geophys. Res.* **80**, 1911-1914
- LEVSKII L. K. (1963) Diffusion of Helium from stony meteorites. *Geochemistry* **6**, 556 - 561.
- LI.Z. X., POWELL C. MCA. & BOWMAN R. (1993) Timing and Genesis of Hamersley Iron-ore Deposits. *Exploration Geophysics* **24**, 631 - 636.
- LIPPOLT H. J. (1982) K/Ar-Age determinations and the correlation of Tertiary volcanic activity in Central Europe. *Geol. Jb.* **D 52**, 113 - 135.
- LIPPOLT H. J. (1984) Experimentelle Datierungen von postvaristischen Mineralisationen, Möglichkeiten und Grenzen. In *Postvaristische Gangmineralisation in Mitteleuropa* (Hrsg. H. W. WALTHER ). VCH, Weinheim.
- LIPPOLT H. J., BRANDER TH. & MANKOPF N. R. (1998) An attempt to determine formation ages of goethites and limonites by  $(\text{U}+\text{Th})/^4\text{He}$  dating. *N. Jb. Miner. Mh.* **1998** (11), 505 - 528.
- LIPPOLT H.J. & HAUTMANN S. (1995)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages of Precambrian manganese ore minerals from Sweden, India and Morocco. *Mineral. Depos.* **30**, 246-256.
- LIPPOLT H. J. & KIRSCH H. (1994) Isotopic investigation of Post-Variscan plagioclase sericitation in the Schwarzwald gneiss massif. *Chem. Erde* **54**, 179 - 198.
- LIPPOLT H. J., LEITZ M., WERNICKE R. S. & HAGEDORN B. (1994) (Uranium + thorium)/helium dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments. *Chem. Geol.* **112**, 179 - 191.
- LIPPOLT H. J., MERTZ D. F. & HUCK K. -H. (1986) The genesis of the Clara and Friedrich-Christian Vein/Central Schwarzwald (FRG): Evidence from Rb-Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , K-Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  investigations. *Terra Cognita* **6**, 228.
- LIPPOLT H. J. & MERTZ D. F. (1989) Mit Magmatismus korrelierte und unkorrelierte Hydrothermalphasen im Kristallin des Südschwarzwaldes. *Eur. J. Min* **1**, Beih. 1, 111.
- LIPPOLT H.J., WERNER S., WERNER O. (1997) Bestimmung von thermisch induzierten  $^4\text{He}$ -Entgasungsraten und Ermittlung von Diffusionsparametern durch

- Simulationsrechnungen *Eur. J. Mineral.* **9** Beih.1, 229.
- LIPPOLT H. J., WERNICKE R. S. & BÄHR R. (1995) Paragenetic specularite and adularia (Elba, Italy): concordant (U+Th)-He and K-Ar ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 43 - 51.
- LIPPOLT H. J., WERNICKE R. S. & BOSCHMANN W. (1993): <sup>4</sup>He diffusion in specular hematite. *Phys. Chem. Minerals* **20**, 415 - 418
- LIPPOLT H. J. & WEIGEL E. (1987) <sup>4</sup>He diffusion in <sup>40</sup>Ar-retentive minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1449 - 1458.
- LOOS G., SAUPE M., MÄDLER U. & MEINEL G. (1981) Beitrag zur Klärung der epithermalen Fluoritgenese mit Hilfe der Spurenelementanalyse. *Z. geol. Wiss.* **27**, 567 - 573.
- LUDWIG K. R. (1977) Effect of initial radioactive daughter disequilibrium on U-Pb isotope apparent ages of young minerals. *J. Res. U.S. Geol. Survey* **5**, 663 - 667.
- MACLEOD W. N., DE LA HUNTY L. E., JONES W. R. & HALLIGAN R. (1963) A preliminary report on the Hamersley Iron Province, North-West Division.- *West. Aust. Geol. Surv., Annu. Rep.*, 44 - 54.
- MACLEOD W. N. (1966) The geology and iron deposits of the Hamersley Range area, Western Australia. *West. Aust. Geol. Surv., Bull.* **117**.
- MAEDLER J. & MEINEL G. (1995) Erze. In *Geologie von Thüringen* (Hrsg. G. SEIDEL). Schweizerbarth, Stuttgart.
- MAGNUSSON N. H. (1930) Långbans malmtrakt. Geologisk beskrivning. *Sver. geol. Unders.*, **Ca 23**.
- MAMYRIN B. A. & TOLSTIKHIN I. N. (1984) *Helium isotopes in nature*. Elsevier, Amsterdam.
- MANKOPF N. R. & LIPPOLT H. J. (1997) <sup>4</sup>He-geochemische Belege für ein permotriassisches Alter des Roteisenerzes des Quarz-Hämatit-Baryt-Ganges westlich Obersexau im Brettental/Mittelschwarzwald. *Jh. Geol. Landesamt Baden-Württ.*, **37**, 25 - 48.
- MARTIN D. MCB., LI Z. X., NEMCHIN A. A. & POWELL C. MCA. (1998) A pre-2.2 Ga Age for Giant Hematite Ores of the Hamersley Province, Australia? *Econ. Geol.* **93**, 1084 - 1090.
- MATHIEU D., BERNAT M. & NAHON D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitanga river basin, Amazonia, Brazil): Application to assessment of weathering rate. *Earth Plan. Sci. Lett.* **136**, 703 - 714.
- MAUS H. (1993) Geologie und früher Bergbau bei Sulzburg. In *Geschichte der Stadt Sulzburg I.* (Hrsg. ANNA HUGO BLOCH-STIFTUNG), 9 - 73. Kehrer-Verlag. Freiburg i. Br.
- MCELHINNY M. W. & EMBLETON B. J. J. (1976) Precambrian and early Palaeozoic palaeomagnetism in Australia. *Royal Soc. (London) A, Philos. Trans.* **280**, 417 - 431.
- MCFARLANE M. J. (1983) Laterites. In *Chemical sediments and geomorphology; precipitates and residua in the near-surface environment.* (Hrsg. A. S. GOUDY & K. PYE). Academic Press, London.
- MCGOWRAN B. (1979) The Tertiary of Australia: foraminiferal overview. *Marine Micropal.* **4**, 235 -264.
- MEINEL G. *Bildung der Gangmineralisationen Thüringens.* Geowiss. Mitt. Thür. **Beih. 1**.
- MERTZ D. F. (1987) Isotopengeochemische und mineralogische Untersuchungen an postvasiscischen hydrothermalen Silikaten. Dr. rer. nat. Dissertation, Univ. Heidelberg.
- MERTZ D. F., LIPPOLT H. J. & MÜLLER G. (1990) Isotopic dating of adularia-bearing epigenetic mineralisations: I. Saar-Nahe region/Southwest Germany. *Eur. J. Mineral.* **2**, 89 - 102.
- MESHK A. P., LIPPOLT H. J. & DYMKOV YU. M. (2000) Xenon geochronology of Schwarzwald pitchblendes. *Mineral. Depos.* **35**, 190 - 205.
- METZ R. (1967) Tertiary Mineralizations in the Black Forest in connection with the tectonics of the Rhinegraben. *Abh. Geol. L. A. Baden-Württ.* **6**, 24 - 25.

- METZ R., RICHTER M & SCHÜRENBERG H. (1957) *Die Blei-Zinkerzgänge des Schwarzwaldes*. Beih. Geol. Jb. **29**.
- MICHAEL J. (1983) Höffigkeitseinschätzung des Feldes Mittlerer Thüringer Wald auf Fluorit. Dr. rer. nat. Dissertation, Bergakademie Freiberg.
- MICHALSKI I. (1987) Apatit-Spaltspuren-Datierungen des Grundgebirges von Schwarzwald und Vogesen: Die postvariscische Entwicklung. Dr. rer. nat. Dissertation, Univ. Heidelberg.
- MILLOT G. (1964) *Géologie des argiles*. Masson, Paris.
- MOROZOVA I. M., GERLING E. K. & SPRINTSSON V. D. (1969) Diffusion of inert gases from beryl and cordierite in relation to the excess argon problem. *Geochem. Int.* **6**, 938 - 941.
- MORRIS R. C. (1980) A Textural and Mineralogical Study of the Relationship of Iron Ore to Banded Iron-Formation in the Hamersley Iron Province of Western Australia. *Econ. Geol.*, **75**, 184 -209.
- MORRIS R. C. (1985) Genesis of Iron Ore in Banded Iron-Formation by Supergene and Supergene-Metamorphic Processes-a conceptual Model. In *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits* (Hrsg. WOLF, K. H). Elsevier, Amsterdam.
- MÜLLER G. (1982) Mineralien des Saarlands. *Tagungshefte zur VFMG-Sommertagung 1982*, 5 - 32.
- MÜLLER G. (1990) Mineralisationen vom Karrenberg bei Reichweiler (Kreis Kusel). *Aufschluß* **41**, 299 - 311.
- MÜLLER G. (1998) *Bergbau in Pfalz, Saarland und Lothringen: Inventar*. Verlag Uta Müller, Saarbrücken.
- MÜLLER G., SCHUSTER A. K. & HOEFS J. (1986): The metamorphic grade of banded iron-formations; oxygen isotope and petrological constraints. *Fortschr. Mineral.* **64**, 163 - 185.
- NAKAI S., HALLIDAY A.N., KESLER S. E. & JONES H. D. (1990) Rb-Sr dating of sphalerite and genesis of MVT deposits. *Nature* **134**, 354 - 357.
- NAKAI S., HALLIDAY A.N., KESLER S. E., JONES H. D., LYLE J. R. & LANE T. E. (1993) Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 417 - 427.
- NELSON D. R. (1995) Compilation of SHRIMP U-Pb zircon geochronology data, 1994. *West. Aust. Geol. Surv. Record*, 1995/3.
- NICOLAYSEN L. O. (1957) Solid diffusion in radioactive minerals and measurement of absolute age. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 41 - 59.
- OSENBRUECK K. LIPPMANN J. & SONNTAG C. (1998) Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3041 - 3045.
- OSMOND J. K. & COWARR J. B. (1992) Ground water. In *Uranium Series Disequilibrium* (Hrsg. M. IVANOVICH & R. S. HARSON), Clarendon Press, Oxford.
- PANETH F. & PETERS K. (1928) Heliumuntersuchungen: I. Über eine Methode zum Nachweis kleinster Heliummengen. *Zeit. Phys. Chem.* **134**, 353 - 373.
- PANETH F., PETERSON K. W. & CHLOUPEK J. (1929) Heliumuntersuchungen: VI. Über den Heliumgehalt von Moldavit und künstlichen Gläsern. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **B62**, 801 - 809.
- PANETH F., RAESBECK P. & MAYNE K. I. (1952) He-3 content and age of Meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 300 - 303.
- PENDELTON R. L. (1936) On the use of the term laterite. *Am. Soil Surv. Bull.* **17**, 102-B.
- PETTKE T., FREI R., KRAMERS J. D. & VILLA I.M. (1997) Isotope systematics in vein gold from Brusson, Val d' Ayas (NW Italy) 2. (U+Th)/He and K/Ar in native gold and its fluid

- inclusions. *Chem. Geol.* **135**, 173-187.
- PIDGEON R. T & HORWITZ R. C. (1991) The origin of olistoliths in Proterozoic rocks of the Ashburton trough, Western Australia, using zircon U-Pb isotopic characteristics. *Aust. J. Earth. Sci.* **38**, 55 - 63.
- PLAYFORD P. E., COCKBAIN A. E. & LOW G. H. (1976) Geology of the Perth Basin. *West. Aust., Geol. Surv., Bull.* **124**.
- PORATH H. (1967) Palaeomagnetism and the age of Australian hematite ore bodies. *Earth Plan. Sci. Lett.* **2**, 409 - 411.
- PORATH H & CHAMALAUN F. H. (1968) Palaeomagnetism of Australian hematite ore bodies-II Western Australia. *Geophys. J. Royal Astron. Soc.* **15**, 253 - 264.
- POWELL C. MCA., OLIVER N. H. S., LI Z. X., MARTIN D. MCB. & RONASZECKI J. (1999) Synorogenic hydrothermal origin for giant Hamersley iron oxide bodies. *Geology* **27**, 175 - 178.
- RAMDOHR P. (1960) *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Springer-Verlag, Berlin.
- REH H. & SCHRÖDER N. (1974) Erze. In *Geologie von Thüringen* (Hrsg. W. HOPPE & G. SEIDEL). VEB Hermann Haack, Gotha, Leipzig.
- REINERS P. W. & FARLEY K. A. (1999) Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3845 - 3859.
- REIS O. M. (1914) Der Rheintalgraben. *Geogn. Jh.* **27**, 249 - 278.
- RÖHRER F. (1924) Das Ganggebiet von Neuenbürg und Pforzheim. In *Erz- und Minerallagerstätten des Schwarzwaldes* (Hrsg. M. HENGLEIN). Schweizerbart, Stuttgart.
- RÖSLER H. J. & PILOT J. (1967) Zur Altersbestimmung hydrothermalen Lagerstätten mit Hilfe der K-Ar-Methode. *Fortschr. Miner.* **45**, 37 - 51.
- RÖSLER H. J., PILOT J. & HARZER D. (1977) Isotopengeochemische nija absoljutnogo vozrasta kalijnych solej K-Ar metodin i ich zna..enie dlja objasnenija genezisa mestoroŋdenij kalijnych solej. *Sbernik Problemy solenckopl'nija izd. Nauka Novosibirsk* **Bd. 2**, 245 - 253.
- ROSHOLT J. N., DOE B. R. & TATSUMOTO M. (1966) Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. *Bull. Geol. Soc. Am.* **77**, 987 - 1004.
- RUFFET G., INNOCENT C., MICARD A., FÉRAUD G., BEAUVAIS A., NAHON D. & HAMELIN B. (1996) A geochronical  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil. *Geochim. Cosmochim Acta* **60**, 2219 - 2232.
- RUTHERFORD E. (1906) The Production of Helium from Radium and the Transformation of Matter. In: *Radioactive Transformations*. Yale University Press.
- SANDELL E. B. & ONISHI H. (1978) *Photometric determination of traces of metals 1. Traces elements-analysis*. Wiley, New York.
- SANSONI G. Manganit von Ilfeld. *Aufschluß* **22**, 51 - 53.
- SAVVIN S.B. (1961) *Analytical applications of Arsenazo III; 1*. Talanta, London.
- SAVVIN S.B. (1963) *Analytical applications of Arsenazo III; 2. und 3*. Talanta, London.
- SCHAEFFER O. A. (1967) Direct dating of fossils by the helium-uranium method. In *Radioactive dating and methods of low level counting*. IAEA, 395-402, Wien.
- SCHÄRER U. (1984) The effect of initial  $^{230}\text{Th}$  disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case. *Himalaya. Earth Planat. Sci. Lett.* **67**, 191 - 204.
- SHELLMANN W. (1983) Geochemical principles of lateritic Ni ore formation. In *2nd Int. Seminar on Lateritisation Processes, São Paulo* (Hrsg. A. J. MELFI & A. CARVALHO), 119 - 136.
- SHELLMANN W. (1986) A new definition of laterite. *Geol. Surv. India., Mem.* **120**, 1 - 7.
- SCHMALZ R. F. (1959) Formation of red beds and ancient deserts. Discussion. *Geol. Soc. Amer.*

- Bull.* **79**,
- SCHMIDT A. (1886) Geologie des Münsterthals im badischen Schwarzwald. 1. Das Grundgebirge. *Verh. Naturhist. Med. Ver. Heidelberg* **3**, 467 - 617.
- SCHMIDT A. (1887) Geologie des Münsterthals im badischen Schwarzwald. 2. Die Porphyre. *Verh. Naturhist. Med. Ver. Heidelberg* **4**, 56 - 227.
- SCHMIDT A. (1889) Geologie des Münsterthals im badischen Schwarzwald. 3. Erzgänge und Bergbau. *Verh. Naturhist. Med. Ver. Heidelberg* **4**, 305 - 414.
- SCHMIDT R. (1990) Die Manganlagerstätten von Ilmenau/Thüringen und ihre Mineralien. *Lapis* **15; 7-8**, 28 -37.
- SCHMITT P. W. & EMBLETON B. J. J. (1976) Paleomagnetic results from sediments of the Perth basin, Western Australia, and their bearing in the timing of regional lateritization. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* **19**, 257 -273.
- SCHNAEBELE E. (1914) Die Mineralgänge des oberen Dollertales und ihre Nebengesteine. *Mitt. d. geol. L. A. Elsaß-Lothringen* **IX**, 1, 159 - 272.
- SCHNEIDERHÖHN H. (1929) Die Erzlagerstätten am Schauinsland im südwestlichen Schwarzwald. *Metall und Erz* **7**, 1 - 6.
- SCHORSCHER H. D. (1982) Quadrilatero Ferrifero - Minas Gerais State: Rio des Velhas greenstone belt and Proterocoic rocks. *Excursions annex Int. Symp. On Archean and Proterocoic Geologic Evolution and Metallogenesis, Brazil*.
- SCHUMACHER F. (1911) Die Erzlagerstätten am Schauinsland im südwestlichen Schwarzwald. *Z. Prakt. Geol.* **19**. 1 - 50.
- SCHÜRENBERG H. (1957) Die Blei-Zink-Erzgänge des Südschwarzwaldes. In: *Die Blei-Zink-Erzgänge des Schwarzwaldes* (Hrsg. R. METZ., M. RICHTER & H. SCHÜRENBERG). Beih. Geol. Jb. **29**, 33 - 188.
- SEELMANN-EGGEBERT W., PFENNIG G., MÜNDEL H. & KLEWE-NEBENIUS N. (1981) *Karlsruher Nuklidkarte*. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Gersbach & Sohn Verlag, München.
- SEGEV A., HALICS L., LANG G. & STEINITZ G. (1991) K-Ar dating of manganese minerals from the Eisenbach region, Black Forest, southwest Germany. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **71**, 101 - 114.
- SHUKOLYUKOV YU. A., KIRSTEN T. & JESSBERGER E. K. (1974) The Xe-Xe spectrum technique, a new dating method. *Earth Planat. Sci. Lett.* **24**, 271 - 281.
- SHUKOLYUKOV YU. A & MIRKINA S. L. (1963) Determination of the age of monazite by the xenon method. *Geochemistry* **7**, 729 - 731.
- SIEMROTH J. (1990) Die Manganzlagerstätten von Ilfeld im Ostharz. *Lapis* **15; 7-8**, 13 - 18.
- SKINNER B. J. (1997): Hydrothermal Mineral Deposits: What we do and don't know. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (3. Aufl.) (Hrsg. H. L. Barnes), 1 - 29, Wiley, New York.
- SKOOG D. A. & LEARY J.J. (1996) *Instrumentelle Analytik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- SPOTILA J. A., FARLEY K. A. & SIEH K. (1998) Uplift and erosion of the San Bernardino Mountains associated with transpression along the San Andreas fault, California, as constrained by radiogenic helium thermochronometry. *Tectonics* **17**, 360-378,
- STEIGER R. H. & JÄGER E. (1977) Subcomission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo and cosmochronology. *Earth Plan. Sci. Lett.* **36**, 359-362.
- STEINHÄUER A. & UNGER K. P. (1974) Kanäzoikum. In *Geologie von Thüringen* (Hrsg. W. HOPPE & G. SEIDEL). VEB Hermann Haack, Gotha, Leipzig.
- STRUTT R. J. (1908) On the accumulation of helium in geological time. *Roy. Soc. Proc.* **A 81**,

272 - 277.

- STRUTT R. J. (1909) The accumulation of helium in geological time-II. *Roy. Soc. Proc.* **A 83**, 96 - 99.
- STUART F.M., BURNARD P. G., TAYLOR R. P., & TURNER G. (1995) Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids; He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo mineralisation, South Korea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4663 - 4673.
- TARDY Y. & ROQUIN C. (1992) Geochemistry and evolution of lateritic landscapes. In *Weathering, soils & Paleosols*. (Hrsg. I. P. MARTINI & W. CHESWORTH), 407 - 443, Elsevier, Amsterdam
- TOLSTIKHIN I. N., PRASOLOV E. M., KHABARIN L. V. & AZBEL I. YA. (1974) Abschätzung des Helium-Diffusionskoeffizienten in kristallinem Quarz. In *Geodhinya radioaktivny kh i radiogenykh isotopov* (Hrsg. YU. A. SHUKOLYUKOV & E. K. GERLING), 79 - 90, Nauka, Leningrad (auf Russisch).
- TOLLERT H. (1962) *Analytik des Kaliums*. Enke Verlag, Stuttgart.
- TRENDALL A. F. (1975) *The Hamersley Basin - Regional Geology*. In *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea, 1. Metals*. (Hrsg. C. L. KNIGHT). Australas. Inst. Min. Metall., Monogr. **5**, 411-413.
- TRENDALL A. F. (1983a) Introduction. In *Iron-Formation: Facts and Problems* (Hrsg. A. F. Trendall & R. C. Morris), 1 - 11, Elsevier, Amsterdam.
- TRENDALL A. F. (1983b) The Hamersley Basin. In *Iron-Formation: Facts and Problems* (Hrsg. A. F. Trendall & R. C. Morris), 69 - 129, Elsevier, Amsterdam.
- TRENDALL A. F. & BLOCKLEY J. G. (1968) Stratigraphy of the Dales Gorge Member of the Brockman Iron Formation, in the Precambrian Hamersley Group of Western Australia. *West. Aust. Geol. Surv., Annu. Rep.* **1967**, 48 - 53.
- TRENDALL A. F. & BLOCKLEY J. G. (1970) The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia, with special reference to associated crocidolite. *West. Aust., Geol. Surv., Bull.* **119**.
- TRENDALL A. F., NELSON D. R., DE LAETER J., R. & HASSLER S. (1998) Precise zircon U-Pb ages from Marra Mamba Iron Formation and Wittenoom Formation, Hamersley Group, Western Australia. *Aust. J. Earth. Scien.* **45**, 137 - 142.
- TRULL T. W., KURZ M. D. & JENKINS W. J. (1991) Diffusion of cosmogenic <sup>3</sup>He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth Planet. Sci. Lett.* **103**, 241 - 256.
- TUREKIAN K. K., KHARKAR D. P., FUNKHOUSER J., SCHAEFFER O. A. (1970) An evaluation of the uranium-helium method of dating of fossil bones. *Earth Plan. Sci. Lett.* **7**, 420 - 424.
- TWIDALE C. R., BOURNE J. A. & SMITH D. M. (1976) Age and origin of palaeosurfaces on Eyre Peninsula and the southern Gawler Ranges, South Australia. *Z. Geomorph.* **20**, 28 - 55.
- TYLER I. M. (1990) Mafic dyke swarms.-In: *Geology and Mineral Resources of Western Australia*. *West. Aust., Geol. Surv., Mem.* **3**, 191 - 194.
- TYLER I. M. & THORNE A. M. (1990) The northern margin of the Capricorn orogen, Western Australia - an example of an Early Proterozoic collision zone. *J. Struct. Geol.* **12**; 685 - 701.
- VASCONCELOS P. M., RENNE P. R., BRIMHALL G. H. & BECKER T. A. (1994) Direct dating of weathering phenomena by <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and K-Ar analysis of K-Mn oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1635 - 1665.
- VILLA I. M. (1998) Isotopic closure. *Terra Nova* **10**, 42 - 47.
- VILLA I. M., GROBÉTY B., KELLEY S. P., TRIGILA R. & WIELER R. (1996) Assessing Ar transport paths and mechanisms in the McClure Mountains hornblende. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 67 - 80.

- VOIGT R. (1980) Polymorphie und Dehydratisierung von FeOOH unter hohen Drücken. *Fortschr. Miner.* **B58**, 135 - 136.
- VOIGT-KIRSCH G. (1990) Geologische und geochronologische Arbeiten im Kristallin der oberen Murg im Nordschwarzwald. Dr. rer. nat. dissertation. Univ. Heidelberg.
- VOROBYEVA K. A. & MELNIK V. P. (1977) An Experimental study of the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at T = 100 - 200 EC and P up to 9 kbar. *Geochem. Int.* **14-4**, 108 - 115.
- WAGNER G. A. (1990) Apatite fission track dating of the crystalline basement of Middle Europe: concepts and results. *Nucl. Tracks Rad. Meas.* **17**, 277 - 282.
- WAGNER G. A., MICHALSKI I. & ZAUN P. (1989) Apatite fission track dating in the Central European basement: Post-Variscan thermotectonic evolution. In *The German continental deep drilling program (KTP)/ Site-selection studies in the Oberpfalz and Schwarzwald* (Hrsg. R. EMMERMANN & J. WOHLBERG), 481 - 500, Springer-Verlag, Heidelberg.
- WAGNER G. A. & REIMER G. M. (1972) Fission track tectonics; the tectonic interpretation of fission track apatite ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 263 - 268.
- WARNOCK A. C., ZEITLER P. K., WOLF R. A. & BERGMAN S. C. (1997) An evaluation of low-temperature apatite U-Th/He thermochronometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5371-5377.
- WEFERS K. (1966) Zum System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. 1. Teil. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **43**, 677 - 702.
- WENDT I., LENZ H. & HOHNDORF A. (1974) Das Alter des Baerhalde-Granites (Schwarzwald) und der Uranlagerstaette Menzenschwand. *Geol. Jb.* **E 2**, 143 -151.
- WENDT I., LENZ H., HOEHNDORFA., BUELTEMANN H. & BUELTEMANN W. D. (1979) Das Alter der Pechblende der Lagerstaette Menzenschwand, Schwarzwald. *Zeitschr. Dt. Geol. Ges.* **130**, 619 - 626.
- WERNER W. & FRANZKE H. J. (1994) Tektonik und Mineralisation der Hydrothermalgänge am Schwarzwaldrand im Bergbaurevier Freiamt-Sexau. *Abh. geol. Landesamt Baden-Württ.* **14**, 27 - 97.
- WERNER W., SCHLAEGEL-BLAUT P. & RIEKEN R. (1990) Verbreitung und Ausbildung von Wolframmineralisationen im Kristallin des Schwarzwaldes. *Jh. Geol. Landesamt Baden-Württ.* **32**, 17 - 61.
- WERNICKE R. S. (1991) Botryoidal hematite and its potential for the helium isochron dating method. Dr. rer. nat. dissertation. Univ. Heidelberg.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1993) Botryoidal hematite from the Schwarzwald (Germany): heterogenous uranium distributions and their bearing on the helium dating method. *Earth Plan. Sci. Lett.* **114**, 287-300.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1994a) Dating of vein specularite using internal (U+Th)<sup>4</sup>He isochrons. *Geophys. Res. Lett.*, **21** (5), 345 - 347.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1994b) <sup>4</sup>He age discordance and release behavior of a double shell botryoidal hematite from the Schwarzwald, Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 421-429.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1995) Direct isotope dating of a Northern Schwarzwald qtz-ba-hem vein. *N. Jb. Miner., Mh.* **1995** (4): 161 - 172.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1997a) (U+Th)-He evidence of Jurassic continuous hydrothermal activity in the Schwarzwald basement, Germany. *Chem. Geol.* **138**, 273 - 285.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1997b) Evidence of Mesozoic multiple hydrothermal activity in the basement of Nonnenmattweiher (Südschwarzwald), Germany. *Mineral. Depos.* **32** (2): 197 - 200.
- WILDE S. A. & LOW G. H. (1978) Perth: Western Australia Geological Survey, 1:250000



- Geological Map Series-Explanatory Notes.
- WIMMENAUER W. (1955) Über den Mineralbestand der uranhaltigen Manganerze von Eisenbach und einiger anderer "Psilomelane" des Schwarzwaldes. *Jh. Geol. LA. Baden-Württ.* **1**, 72 - 78.
- WITTERN A. & JOURNÉE J.-R. (1997) *Mineralien finden in den Vogesen*. Sven von Loga-Verlag, Köln.
- WOLF R. A., FARLEY K. A. & KASS D. M. (1998) Modeling of the temperature sensitivity of the apatite (U-Th)/He thermochronometer. *Chem. Geol.* **148**, 105-114.
- WOLF R. A., FARLEY K. A. & SILVER L. T. (1996) Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 4231-4240.
- WOLF R. A., FARLEY K. A. & SILVER L. T. (1997) Assessment of (U-Th)/He thermochronometry: The low-temperature history of the San Jacinto mountains, California. *Geology* **25**, 1, 65-68.
- WRAGE E. G. (1962) Argonbestimmungen an Kaliummineralien; VIII, Ein Näherungsverfahren zur Lösung von Diffusionsproblemen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 61 - 66.
- WÜNSCH G. (1975) *Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe*. de Gruyter, Berlin.
- ZARTMAN R. E., WASSERBURG G. J. & REYNOLDS J. H. (1961) Helium, Argon and Carbon in some natural gases. *J. Geophys. Res.* **66**, 277 - 306.
- ZEINO H. (1967) Die Genese der hydrothermalen Mineralisation im südwestlichen Schwarzwald. Dr. rer. nat. Dissertation. Univ. Frankfurt a. M.
- ZEITLER P. K., HERCZEG A. L., MC DOUGALL I. & HONDA M. (1987) U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2865-2868.
- ZIMMERMANN U. & GOLDENBERG G. (1991) Urgeschichtlicher Hämatitbergbau im Südschwarzwald. *Der Anschnitt* **43**, 2 - 10.
- ZIN Q. Z., JAGOUTZ E., VERKHOVSKIY A. B. & WANKE H. (1993)  $^{187}\text{Os}$ - $^{186}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}$ - $^{188}\text{Os}$  method of dating: an introduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4119 - 4127.



# ANHANG

Heliummessungen	A1
Uranmessungen	A11
Thoriummessungen	A13
Messablauf Helium	A15
Heliumindizes 1986 - 1996	A16

Tab. A1 Heliummessungen an den Hämatit-Proben aus den Vogesen

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Brézouard					
Brz-Hem 3	5519	0,05313	2,1260	11,0	209
	5610	0,04751	1,5805	8,2	172
	5659	0,08613	3,2730	17	197
	5746	0,04932	1,8199	9,3	189
Brz-Hem 4	5540	0,11077	5,2443	27,4	247
	5596	0,08461	4,2663	22,2	262
	5651	0,08153	4,2661	22,1	253
	5702	0,10839	5,1316	26,6	245
Brz-Hem 5	5586	0,14813	1,7972	9,3	63,1
	5631	0,12312	1,4873	8,0	62,5
	5673	0,06075	0,7113	4,3	60,2
Brz-Hem 6	5580	0,08879	3,3712	17,6	198
	5614	0,11830	4,5836	23,8	201
Brz-RGk 1 In	5538	0,08168	8,4721	44,5	541
	5679	0,05840	4,7302	31,1	532
Brz-RGk 1 ou	5568	0,07083	6,2716	32,6	461
	5613	0,07615	6,6013	34,4	451
	5666	0,06030	5,3636	27,9	463
Brz-RGk 2A	5524	0,05057	5,2845	27,6	546
	5647	0,04630	4,8588	25,3	546
Brz-RGk 2B	5585	0,07660	8,5463	44,7	583
	5617	0,09829	11,0307	57,4	584
	5655	0,05281	5,9061	30,8	583
Brz-RGk 3	5579	0,06902	7,7702	40,7	586
	5626	0,11776	13,1632	68,5	581
Ranspach					
Ran-Hem 2	5582	0,06197	1,0645	5,6	89,2
	5676	0,10678	1,9770	10,2	95,9
	5773	0,08752	1,5947	8,3	94,4
Ran-Hem 3	5573	0,09064	6,9222	36,7	400
	5663	0,11568	9,1094	47,3	409
	5723	0,12744	9,6396	49,3	387
	5780	0,06977	5,2189	27,1	388
Ran Hem 6	5566	0,08734	1,3512	7,1	80,4
	5644	0,06979	0,9257	4,8	68,8
	5685	0,11857	1,7058	8,6	72,1
	5749	0,06317	1,0391	5,3	83,1
	5784	0,07050	0,9381	4,9	68,8
Ran-Hem 7	5529	0,07892	2,0312	10,6	135
	5598	0,11706	2,9232	15,2	130
	5791	0,09286	2,4045	12,4	134

Tab. A2 Heliummessungen an den Hämatit-Proben aus dem Münstertal/Belchen-Gebiet  
(ohne Messungen von N. Mankopf)

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Rammelsbacher Schlossberg					
RB III	5691	0,05788	11,8267	61,4	1061
RB V	5698	0,05375	5,5186	28,7	533
	5743	0,05391	5,9203	30,7	569
SB III-M	5711	0,07585	7,8097	40,5	534
	5714	0,04798	5,0391	26,1	545
RB-RE 1	5735	0,03531	7,0931	36,8	1042
	5756	0,04088	8,1663	42,3	1035
RB-RE 2	5737	0,03821	4,6181	23,9	626
	5757	0,04722	5,6674	29,2	621
Bad Sulzburg					
Bsb 1	5933	0,07685	21,4212	110,7	1440
	5951	0,09010	25,7297	132,9	1475
Sirnitz					
Si-Sp 1	5616	0,07646	2,5604	13,3	174
	5902	0,06312	2,0633	10,7	169
Si-Sp 2	5810	0,08934	10,1211	52,4	587
	5892	0,07762	8,8449	45,7	585
Si-Sp 4	5880	0,07227	3,6604	18,9	262
	5938	0,05878	2,8503	14,7	250
Si-Gk 1	5877	0,07146	2,9063	15,0	211
	5935	0,05507	2,2776	11,8	212
Nonnenmattweiher					
NMW-Gk 1in	6062	0,06345	9,7497	48,3	761
NMW-Gk 1ou	6064	0,05610	8,7702	43,3	773
		Hexenboden			
HE-RE 1	5814	0,05434	3,9758	20,6	379
	5896	0,06933	4,7637	24,7	356
HE-RE 2	5846	0,06305	3,7835	19,4	306
	6069	0,05153	3,1561	15,4	298

Tab. A3 Heliummessungen an den Hämatit-Proben von Obersexau

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Ob 1a	6118	0,05909	2,3911	9,6	163
	6142	0,04981	1,7277	8,5	170
Ob 4b	5849	0,06398	4,6974	24,2	379
	5899	0,05102	0,3777	19,6	383
Ob 10a	5858	0,06562	1,2125	6,3	95,6
	5914	0,04685	0,8479	4,4	93,4

Tab. A4 Heliummessungen an den Eisenerz-Proben von Hamersley (Westaustralien)

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Reicherze aus der Mt. Whaleback-Mine					
H 1A	5642	0,08370	1,9489	10,1	121
	5688	0,07222	1,6098	8,3	115
	5769	0,07526	1,7291	9,0	119
H 1B	5650	0,07441	1,4636	7,6	102
	5705	0,07259	1,4647	7,6	104
	5794	0,07470	1,4474	7,5	100
H 2	5684	0,09518	1,3451	7,0	73,2
	5715	0,06784	1,2389	6,4	94,3
	5772	0,14244	2,0109	10,4	73,2
H 3	5532	0,07396	0,7702	4,0	54,2
	5572	0,11148	1,1924	6,3	55,6
	5661	0,11724	1,2932	6,7	57,3
H 4	5522	0,13848	3,1393	16,2	118
	5577	0,09451	2,1394	11,2	118
	5671	0,08261	1,8641	9,7	117
H 5	5608	0,08627	0,6056	3,4	36,3
	5625	0,07300	0,5226	2,7	37,0
	5670	0,12514	0,8746	4,5	36,2
H 6	5700	0,08475	3,7270	19,3	228
	5718	0,06072	2,7215	14,1	232
	5797	0,09155	4,3129	22,3	244
	5950	0,04962	2,3059	11,9	240
H 7	5921	0,09507	2,2373	11,6	122
	5928	0,06793	1,6714	8,6	127
H8	5643	0,06819	2,4365	12,7	186
	5717	0,10020	3,4279	17,8	177
	5798	0,13002	4,8042	24,8	191
Andere Eisenerze					
H 9 in	5977	0,05522	0,0301	0,12	2,3
	6107	0,03812	0,1620	0,01	0,21
	6135	0,12120	0,2028	0,02	0,19
H 9 out	5994	0,06700	0,0093	0,03	0,45
	6101	0,05203	0,1649	0,02	0,14
	6138	0,14311	0,1320	0,02	0,17
H 10	5990	0,05140	0,0511	0,24	4,9

Tab. A5 Heliummessungen an den Nadeleisenerz-Proben von Freisen

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Fr-Goe 1A	5527	0,057	0,09422343	0,48	8,4
	5589	0,06222	0,10297818	0,53	8,5
Fr-Goe 3	5887	0,06328	4,12421886	21,4	337
	5945	0,06704	4,84093898	25	373
	6002	0,0372	2,8007613	14,4	388
Fr 04	5911	0,07263	0,11057028	0,56	7,7
	6097	0,07155	1,14741113	0,53	7,5
Fr 07	5546	0,08608	0,07880889	0,39	4,5
	5594	0,09754	0,09428029	0,48	4,9

Tab. A6 Heliummessungen an den Glaskopf-Proben von der Hohen Klinge (Thüringer Wald)

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
HK 2	5906	0,09605	0,0399	0,19	2,0
	6095	0,07171	0,4075	0,18	2,5
HK 3a	5852	0,07002	0,2253	1,1	15,0
	6004	0,04787	0,1556	0,79	16,5
HK 3b	5844	0,07431	0,3486	1,8	24,1
	5908	0,05940	0,2791	1,4	24,1
HK 4	5855	0,04987	0,0361	0,18	3,5
	5941	0,04031	0,0339	0,15	3,8
HK 5	5867	0,03151	0,0265	0,11	3,8
	5954	0,04322	0,0383	0,21	4,8
	6007	0,08993	0,0375	0,18	2,0
HK 6	5821	0,05908	0,0370	0,18	3,1
	5957	0,03426	0,0217	0,11	3,1

Tab. A7 Heliummessungen an den Laterit-Proben von der Darling Range (Westaustralien)

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
SA 1	6089	0,07257	0,8267	0,41	5,6
	6125	0,04527	0,5390	0,20	4,5
SA 2A	6088	0,05726	0,9439	0,47	8,2
	6128	0,04170	0,7919	0,36	7,9
SA 3	5971	0,05000	0,0609	0,30	6,0
	6106	0,02833	0,2859	0,11	4,1
SA7	6094	0,07888	1,1490	0,58	7,4
	6121	0,03500	0,6996	0,29	8,3

Tab. A8 Heliummessungen an den "Nullhelium"-Proben

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
Ram-Hem 1	5930	0,06684	0,0331	0,16	2,4
NS 1	6104	0,07595	0,3674	0,16	2,1
	6131	0,04929	0,2745	0,06	1,3
Ga 1	5804	0,11377	0,0084	0,03	0,3
	5884	0,11838	0,0048	0,01	0,09

Tab. A9 Heliummessungen an den Braunit-Proben

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
LB 1	5838	0,07333	2,7823	14,4	196
IM 3	5733	0,06821	1,1052	5,7	83,1
	5753	0,07877	1,2814	6,4	81,8
	5987	0,06874	1,1411	5,9	85,4
IM 5	5388	0,04409	1,6438	8,6	195

Tab. A10 Heliummessungen an den Hausmannit-Proben

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
JB 1	5969	0,06386	2,3583	12,2	190
IF 4a	5738	0,07079	0,2969	1,4	19,6
	5765	0,10615	0,3940	2,0	18,6
	5985	0,08587	0,3219	1,7	19,1
IF 4b	5770	0,06005	0,2568	1,3	22,1
	5777	0,04273	0,1692	0,9	20,4
	5996	0,05641	0,2219	1,1	20,1
IM 6	5974	0,06351	0,3441	1,8	27,7
	6075	0,04202	0,8663	1,3	30,1

Tab. A11 Heliummessungen an den Pyrolusit-Proben

Probe	Run-Nr.	Einwaage	$^4\text{He}/^3\text{He}$	Helium-Menge [nl STP]	Helium-Gehalt [nl STP/g]
GB 5	5965	0,05755	0,4430	2,3	39,6
	6009	0,04382	0,3220	1,7	37,7
Kr 145	5841	0,05427	0,8479	4,4	80,8
	5889	0,03537	0,5730	3,0	83,7
IF 15	5968	0,08067	0,2738	1,5	19,2
	6071	0,05902	0,5943	0,9	17,5



Tab. A 12 Stufenentgasung an Probe SB III-2, 300 - 400 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
158	0,024	2620	1,09E-12	-11,963
197	0,102	1465	5,19E-11	-10,285
223	0,137	865	3,08E-10	-9,511
252	0,101	362	8,78E-10	-9,057
290	0,265	845	1,58E-09	-8,801
332	0,356	375	7,88E-09	-8,103
370	0,519	205	3,31E-08	-7,480
407	0,744	116	1,31E-07	-6,883
463	1,190	90	4,30E-07	-6,367
503	1,042	75	6,69E-07	-6,175
569	2,044	60	2,52E-06	-5,599
628	2,545	62	5,13E-06	-5,290
685	3,027	65	1,05E-05	-4,979
757	3,182	50	3,29E-05	-4,483
827	1,551	50		
917	0,262	25		
1309	0,057	35		

Tab A13 Stufenentgasung von Probe UM 3b, 100 - 200 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
157	0,031	5735	4,71E-12	-11,327
196	0,020	2910	1,59E-11	-10,799
244	0,058	2770	9,49E-11	-10,023
289	0,069	1835	3,08E-10	-9,511
330	0,106	1315	1,07E-08	-7,971
372	0,140	930	3,11E-09	-8,507
410	0,453	386	1,18E-08	-7,928
462	0,349	240	6,70E-08	-7,174
512	0,582	215	2,14E-07	-6,670
560	0,509	125	5,03E-07	-6,298
612	0,758	120	1,17E-06	-5,932
658	0,848	105	2,30E-06	-5,638
710	1,231	85	7,00E-06	-5,155
765	1,003	75	1,19E-05	-4,924
820	0,542	35	2,49E-05	-4,604
878	0,481	30		
938	0,216	20		
1307	0,104	30		

Tab. A 14 Stufenentgasung an Probe HB-P1-GK4 out

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
195	0,367	1440	3,76E-10	-9,425
221	0,388	1140	1,56E-09	-8,807
244	0,123	420	1,97E-09	-8,706
262	0,325	875	3,22E-09	-8,493
280	0,250	470	5,95E-09	-8,226
300	0,307	420	1,00E-08	-8,000
324	0,363	310	1,97E-08	-7,706
419	1,473	65	5,88E-07	-6,231
493	1,736	90	8,47E-07	-6,072
568	4,009	100	3,48E-06	-5,459
650	4,497	57	1,56E-05	-4,807
718	3,998	60	4,08E-05	-4,389
817	1,235	47		
1304	0,047	40		

Tab. A 15 Stufenentgasung an Probe HB-P1-GK2

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
195	0,155	1090	4,73E-11	-10,326
225	0,346	825	5,93E-10	-9,227
245	0,236	615	1,03E-09	-8,986
266	0,185	750	8,95E-10	-9,048
284	0,190	645	1,32E-09	-8,879
299	0,314	580	3,05E-09	-8,515
322	0,357	495	5,20E-09	-8,284
420	1,443	60	2,79E-07	-6,554
492	1,620	70	4,56E-07	-6,341
568	3,090	60	1,76E-06	-5,754
652	6,136	70	6,47E-06	-5,189
718	7,204	65	2,17E-05	-4,663
1305	4,812	35		

Tab. A 16 Stufenentgasung an Probe HB-W-GK2 in

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
196	0,094	595	6,68E-11	-10,175
223	0,269	745	7,48E-10	-9,126
245	0,212	605	1,51E-09	-8,822
264	0,107	375	1,65E-09	-8,784
284	0,220	735	2,20E-09	-8,657
301	0,194	615	2,95E-09	-8,530
320	0,261	680	4,46E-09	-8,351
419	1,067	105	1,88E-07	-6,725
493	1,169	65	5,61E-07	-6,251
570	2,657	55	2,76E-06	-5,559
649	4,746	71	8,87E-06	-5,052
720	4,676	60	2,95E-05	-4,531
1311	2,339	40		

Tab. A 17 Stufenentgasung an Probe H 6, 315 - 500 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
183	0,056	3940	5,67E-13	-12,246
208	0,046	2723	1,91E-12	-11,719
219	0,026	1209	3,48E-12	-11,459
250	0,022	224	1,94E-11	-10,712
286	0,025	94	6,06E-11	-10,218
341	0,020	32	1,60E-10	-9,797
374	0,083	32	8,65E-10	-9,063
405	0,119	33	1,72E-09	-8,765
434	0,172	31	3,78E-09	-8,422
466	0,299	32	9,63E-09	-8,016
503	0,481	39	1,98E-08	-7,704
556	0,551	35	3,73E-08	-7,428
603	0,612	31	6,43E-08	-7,192
647	0,826	32	1,13E-07	-6,947
703	1,249	32	2,36E-07	-6,627
751	1,601	33	4,10E-07	-6,387
800	2,912	32	1,14E-06	-5,941
852	3,759	33	2,21E-06	-5,655
904	4,254	33	3,77E-06	-5,424
1004	15,578	47	2,34E-05	-4,632
1104	11,730	31	1,48E-04	-3,831
1195	0,782	32	1,46E-04	-3,835
1300	0,052	33		

Tab. A 18 Stufenentgasung an Probe Fr 01B, 250 - 400 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
180	1,65	4087	7,54E-09	-8,123
200	4,20	2890	9,33E-08	-7,030
220	5,52	1390	2,86E-07	-6,544
240	9,93	1101	2,44E-06	-5,612
260	5,45	232	1,80E-06	-5,744
280	10,88	255	1,53E-05	-4,814
300	8,91	81	1,99E-05	-4,701

Tab. A 19 Stufenentgasung unter Atmosphärendruck an Probe Fr 01B, 250 - 400 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
250	0,7	10040	7,79E-10	-9,10846254
300	2,9	240	8,7563E-08	-7,05768036

Tab. A 20 Stufenentgasung an Probe BzP 1, 100 - 200 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
180	2,73	4338	2,61E-07	-6,58
200	2,72	2917	7,20E-07	-6,14
220	2,59	1416	1,09E-06	-5,96
240	3,68	374	3,82E-06	-5,42
260	2,77	363	4,19E-06	-5,38
280	2,69	394	4,08E-06	-5,39
300	2,53	80	1,73E-05	-4,76

Tab. A 21 Stufenentgasung unter Atmosphärendruck an Probe BzP1, 100 - 200 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
200	1,44	30150	1,01E-08	-8,00
300	2,53	240	5,40E-06	-5,27

Tab. A 22 Stufenentgasung an Probe LB 1, 200 - 315 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
172	0,005	1230	1,50E-14	-13,823
195	0,003	1080	2,96E-14	-13,528
219	0,039	1320	1,23E-12	-11,911
243	0,176	360	1,01E-10	-9,996
287	0,537	242	1,68E-09	-8,776
330	0,779	120	1,15E-08	-7,940
372	0,966	84	3,58E-08	-7,446
412	1,016	50	9,42E-08	-7,026
450	1,570	32	3,25E-07	-6,488
500	4,539	32	2,96E-06	-5,528
528	3,137	32	2,90E-06	-5,538
568	2,214	32	2,53E-06	-5,597
617	1,170	32	1,52E-06	-5,818
666	0,962	32	1,35E-06	-5,869
713	1,681	32	2,60E-06	-5,584
769	2,802	32	5,11E-06	-5,292
815	2,870	31	6,63E-06	-5,179
870	2,596	32	7,10E-06	-5,149
967	5,367	33	1,98E-05	-4,704
1050	6,831	33	5,06E-05	-4,296
1148	3,068	33	6,66E-05	-4,177
1300	1,148	62		

Tab. A 23 Stufenentgasung an Probe JB 1, 315 - 500 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
184	0,149	3910	4,24E-12	-11,373
207	0,089	2683	9,65E-12	-11,015
223	0,202	1255	8,19E-11	-10,087
253	0,183	240	6,10E-10	-9,215
286	0,289	61	5,47E-09	-8,262
320	0,428	31	2,34E-08	-7,632
342	1,736	31	1,86E-07	-6,731
369	2,186	33	4,15E-07	-6,382
404	1,671	32	5,39E-07	-6,269
435	1,342	31	5,75E-07	-6,241
463	1,324	33	6,44E-07	-6,191
507	1,613	31	1,01E-06	-5,998
540	1,916	33	1,37E-06	-5,864
587	3,221	32	3,07E-06	-5,512
626	4,815	50	4,21E-06	-5,376
664	3,814	31	7,64E-06	-5,117
704	3,992	32	1,06E-05	-4,973
751	3,713	32	1,39E-05	-4,858
801	2,583	32	1,32E-05	-4,879
855	2,133	32	1,46E-05	-4,836
904	1,614	32	1,49E-05	-4,826
1000	1,840	33	2,37E-05	-4,626
1106	1,739	37	3,70E-05	-4,432
1200	1,254	35	1,12E-04	-3,951
1300	0,137	33		

Tab. A 24 Stufenentgasung an Probe GB 5, 315 - 500 µm

T[EC]	He [nl STP]	Heizzeit [min]	D/a <sup>2</sup> [1/s]	log D/a2 [log 1/s]
184	0,236	3886	4,73E-10	-9,325
196	0,109	2677	7,83E-10	-9,106
219	0,095	1312	1,88E-09	-8,725
243	0,054	236	7,03E-09	-8,153
276	0,066	77	2,98E-08	-7,525
309	0,080	32	9,94E-08	-7,003
343	0,167	32	2,50E-07	-6,603
373	0,213	31	4,64E-07	-6,333
405	0,186	32	4,92E-07	-6,308
434	0,219	32	7,06E-07	-6,151
459	0,301	33	1,17E-06	-5,932
501	0,530	31	2,97E-06	-5,528
551	1,358	31	1,36E-05	-4,867
603	0,676	31	1,15E-05	-4,938
646	0,569	33	1,30E-05	-4,888
703	0,725	43	1,98E-05	-4,702
750	0,719	31	6,16E-05	-4,211
824	0,313	32	1,28E-04	-3,892
900	0,030	35		

Tab. A25 Urananalysen

Lokalität	Probe	Einwaage Probe [g]	Einwaage Spike [g]	Konz. Spike [ppm]	267/270	[Up] [ppm]
Brézouard	BrzHem3	0,35769	0,509	1,77	0,2752	8,84
	BrzHem 4	0,05127	0,63546	0,99	0,9192	12,01
	BrzHem5	0,55963	0,56862	1,77	0,5514	3,05
	BrzHem 6	0,06649	0,62786	0,99	0,9440	8,99
	BrzRGk1IN	0,4543	0,73324	1,77	0,1098	26,53
	BrzRGk 1OU	0,05489	0,25324	0,99	0,2015	22,24
	BrzRGk 2A	0,05354	0,46074	0,99	0,3061	26,79
	BrzRGk 2B	0,06688	0,31763	0,99	0,1668	27,95
	BrzRGk3	0,4211	0,62216	1,77	0,0936	28,87
Ranspach	RanHem2	0,45898	0,23899	1,77	0,2235	4,02
	RanHem3	0,53134	0,39023	1,77	0,0750	18,30
	RanHem 6	0,05969	0,50467	0,99	1,7254	4,15
	RanHem7	0,6473	0,59028	1,77	0,2583	6,06
Schlossberg	SB III	0,43806	0,75915	1,77	0,1140	27,34
	RB III	0,44774	0,58326	1,77	0,0531	48,03
	RB V	0,41823	0,52285	1,77	0,0923	24,79
	RB-RE1	0,46476	0,79542	1,77	0,0736	43,59
	RB-RE 2	0,49654	0,54824	1,77	0,0711	29,22
Sirnitz	Si-Gk 1	0,05354	0,27245	0,99	0,4723	10,06
	Si-Sp 1a	0,05551	0,4979	0,99	0,8537	9,50
	Si-Sp 2	0,05903	0,12811	0,99	0,0793	28,42
	Si-Sp 4b	0,06578	0,64021	0,99	0,5785	15,57
Hexenboden	He-RE 1	0,05538	0,60475	0,99	0,7238	13,79
	HE-RE 2	0,0456	0,51314	0,99	1,0366	9,68
Bad Sulzburg	Bsb 1	0,04762	0,4135	0,99	0,1481	57,95
Nonnenmattw	NMW-GK1in	0,0488	0,75587	0,99	0,5369	26,80
	NMW-GK1ou	0,06196	0,64137	0,99	0,3513	27,92
Obersexau	OB 1a	0,04341	0,30203	0,99	1,0204	6,08
	Ob-Hem 4B	0,05394	0,33246	0,99	0,2921	20,14
	Ob-Hem 10A	0,06319	0,24279	0,99	1,1459	2,96
Hamersley	H 1A	0,0584	0,11415	0,99	2,0717	0,76
	H 1B	0,04818	0,11369	0,99	2,5506	0,72
	H 2	0,09377	0,10442	0,99	1,9153	0,48
	H 3	0,03882	0,10909	0,99	4,7980	0,36
	H 4	0,08069	0,12202	0,99	1,7138	0,74
	H 5	0,06327	0,17138	0,99	6,7737	0,20
	H 6	0,05325	0,15665	0,99	1,5130	1,66
	H 7	0,06222	0,14958	0,99	3,9438	0,42
	H 8	0,06621	0,1946	0,99	2,7621	0,82
	H 9 in	0,05157	0,13729	0,99	11,1644	0,05
H 9 out	0,08713	0,15904	0,99	10,0227	0,05	
H 10	0,05533	0,14343	0,99	8,0407	0,13	
Freisen	FrGoe1A	0,35678	0,3991	1,77	6,3156	0,16
	FrGoe 3	0,05515	0,33432	0,99	2,2281	2,21
	Fr 04	0,05509	0,18601	0,99	7,2513	0,22
	Fr07	0,635	0,44436	1,77	3,9777	0,21

Fortsetzung Tab. A25 Urananalysen

Lokalität	Probe	Einwaage Probe [g]	Einwaage Spike [g]	Konz. Spike [ppm]	267/270	[Up] [ppm]
Hohe Klinge	HK 2	0,05904	0,226	0,99	0,7538	4,62
	HK 3a	0,04592	0,39574	0,99	1,0198	7,54
	HK 3b	0,05947	0,28468	0,99	0,4231	10,62
	HK 4	0,05377	0,31749	0,99	0,7395	7,28
	HK 5b	0,04852	0,39863	0,99	0,9771	7,53
	HK 6	0,06666	0,37816	0,99	0,8549	6,00
Darling Range	SA 1	0,03391	0,21631	0,99	3,2581	1,45
	SA 2A	0,05549	0,20307	0,99	1,7860	1,72
	SA 3	0,05598	0,20429	0,99	1,8818	1,61
	SA 7	0,04671	0,27793	0,99	3,1788	1,40
Gambshiem	Ga 1	0,06154	0,29616	0,99	0,6855	6,35
Ramsau	RamHem 1	0,07449	0,09973	0,99	8,9991	0,05
Niedersachse	NS 1	0,03909	0,17579	0,99	6,1150	0,40
Langban	LB 1	0,05421	0,33158	0,99	3,5485	1,26
Jakobsberg	JB 1	0,05478	0,12137	0,99	0,7031	2,87
Ilmenau	IM 6	0,07455	0,16787	0,99	1,0382	1,92
Ilfeld	IF 15	0,05384	0,18716	0,99	0,2113	15,94
Krettnich	KR 145	0,0612	0,16903	0,99	0,2904	9,08
Gremmelsbad	GB 5	0,04785	0,18559	0,99	0,3141	11,74

Tab. A 26 Thoriumanalysen

Lokalität	Probe	Einwaage [g]	Th-Konz [ppm]
Brézouard	Brz-Hem 3	0,35769	0,1
	Brz Hem 4	0,49732	0,1
	Brz-Hem 5	0,55963	0,1
	Brz-Hem 6	0,65013	1,1
	Brz-RGk 1IN	0,45430	2,2
	Brz RGk 1OUT	0,54655	2,6
	Brz RGk 2A	0,44520	1,7
	Brz-RGk 2B	0,49119	0,1
	Brz-RGk 3	0,42110	1,9
Ranspach	RanHem 2	0,45898	-0,1
	RanHem 3	0,53134	0,0
	RanHem 6	0,55416	0,1
	RanHem 7	0,64730	0,0
Schlossberg	SB III	0,43806	8,9
	RB III	0,44774	4,6
	RB V	0,41823	3,4
	SB-RE 1	0,46476	7,8
	SB-RE 2	0,49654	1,3
Sirnitz	Si-Gk 1	0,39931	3,1
	Si-Sp 1a	0,46167	0,3
	Si-Sp2	0,45515	0,1
	Si-Sp 4b	0,51092	1,4
Nonnenmattweiher	NMW-Gk 1 IN	0,35490	0,6
	NMW-Gk 1 OU	0,59044	1,0
Hexenboden	HeRE 1	0,51544	3,3
	HE-RE 2	0,57016	1,6
Bad Sulzburg	Bsb 1	0,45267	8,1
Obersexau	Ob 1A	0,12544	0,7
	Ob-Hem 4b	0,44308	2,9
	Ob-Hem 10a	0,40600	0,3
Hamersley	H 1A	0,49473	0,1
	H 1B	0,55471	0,1
	H 2	0,62248	0,1
	H 3	0,36393	0,0
	H 3	1,94731	0,0
	H 4	0,64310	0,0
	H 4	1,73446	0,1
	H 5	0,50383	-0,1
	H 5	1,82528	0,0
	H 6	0,52186	0,3
	H 7	0,66400	0,4
	H 8	0,58792	1,6
	H 9 IN	0,41002	0,1
	H 9 OUT	0,58325	0,0
H 10	0,19317	0,3	
Freisen	Fr 04	0,55791	0,0
	Fr 07	0,63500	0,0
	Fr Goe 1A	0,35678	0,0
	FrGoe 3	0,05910	0,1



Fotsetzung Tab. A 26 Thoriumanalysen

Lokalität	Probe	Einwaage [g]	Th-Konz [ppm]
Hohe Klinge	HK 2	0,43692	0,2
	HK 3a	0,42562	0,1
	HK 3b	0,34350	0,3
	HK 4	0,43335	0,2
	HK 5b	0,52600	0,3
	HK 6	0,47000	0,4
Darling Range	SA 1	0,48968	5,9
	SA 2A	0,05087	15,2
	SA 3	0,05484	11,9
	SA 7	0,04662	21,4
Ramsau	RamHem 1	0,36383	-0,1
Niedersachsen	NS 1	0,24814	2,2
Langban	LB 1	0,30836	0,0
Ilmenau	Im 5	0,32204	0,2
	IM 6	0,45702	0,1
Jakobsberg	JB 1	0,33808	0,5
Krettnich	Kr 145	0,23408	0,2
Ilfeld	IF 15	0,43547	1,6
Gremmelsbach	GB 5	0,49911	0,6

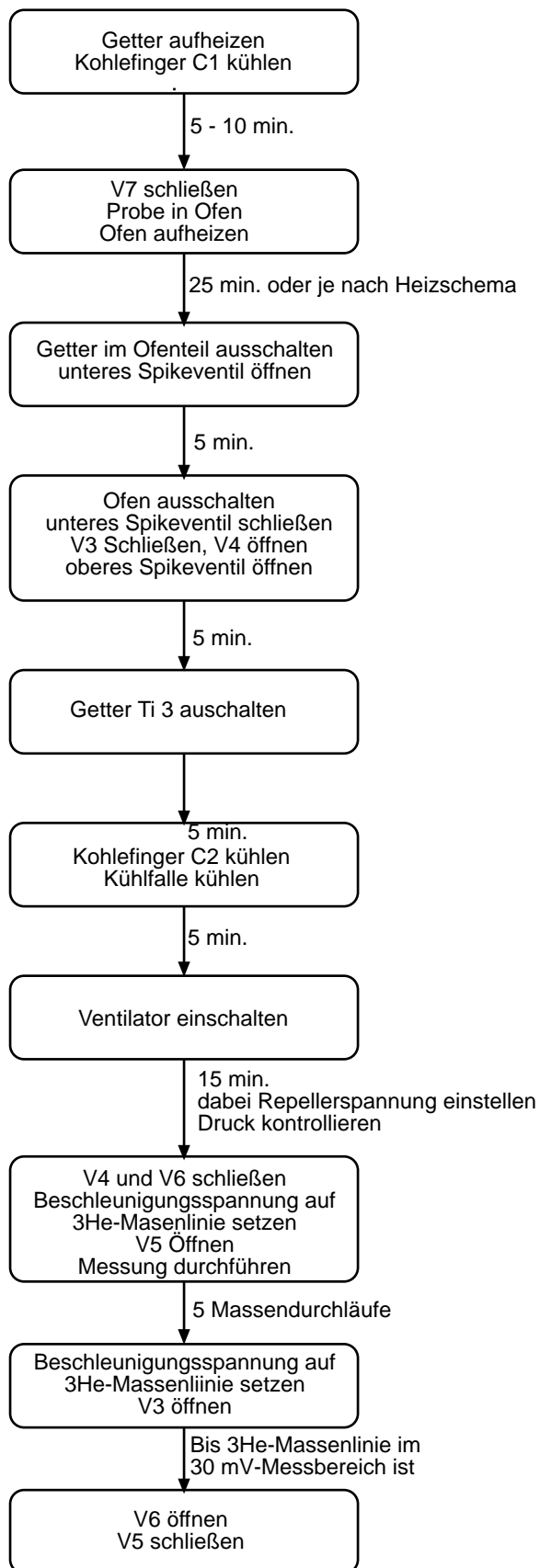


Abb. A1 Messablauf der Heliummessung

Tab. A27: (U+Th)/<sup>4</sup>He-Datierungen an Hämatit von 1986 - 1996

Lokalität	Probe	He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Bearbeiter	
Rimbach/Vogesen	RNH 500	698 ± 24	20,8 ± 0,4	< 0,5	270 ± 10	Boschmann Käthler 1986	
	RNH 315	603 ± 10	19,2 ± 0,3		253 ± 8		
	RNH 200	543 ± 8	18,8 ± 0,3		233 ± 5		
	RWF 50	286 ± 18	9,12 ± 0,14		253 ± 18		
	RWF 500	450 ± 50	15 ± 0,2		239 ± 16		
	RWF 315	518 ± 22	16,6 ± 1,2		251 ± 20		
	RSE 315	210 ± 16	7,14 ± 0,14		237 ± 18		
	RSE 200	208 ± 3	7,51 ± 0,11		< 0,6		224 ± 5
	RSE 50	198 ± 3	7,08 ± 0,08		< 0,4		226 ± 5
	Isochrone			268 <sup>+30</sup> <sub>-40</sub>			
Hering/Odenwald	Her 1(200)	106 ± 2	2,07 ± 0,23		410 ± 40	Boschmann Käthler 1986	
	Her 2(200)	99 ± 4	2,36 ± 0,08		335 ± 17		
	Her 2(50)	86 ± 2	3,8 ± 0,8		180 ± 30		
	Her 3(200)	364 ± 16	8,6 ± 1,7		340 ± 60		
	Her 3(50)	280 ± 8	7,86 ± 0,2		286 ± 11		
	Her 4(200)	185 ± 4	3,68 ± 0,06		399 ± 10		
	Isochrone			234 <sup>+37</sup> <sub>-28</sub>			
Clara/Schwarzwald	HD33/1(200)	315 ± 6	10,22 ± 0,2		248 ± 7	Boschmann Käthler 1986	
	HD33/2(200)	212 ± 5	7,2 ± 0,5		237 ± 17		
	HD33/3(200)	165 ± 3	5,85 ± 0,18		228 ± 8		
	HD33/4(200)	317 ± 6	9,87 ± 0,3		259 ± 9		
	Isochrone			290 <sup>+44</sup> <sub>32</sub>			
Menzenschand/ Schwarzwald	Menz 24-1	482 ± 10	9,36 ± 0,29	< 13	383 ± 20	Bähr 1987	
	Menz 24-2	374,5 ± 7,5	30,8 ± 1,0		< 0,7		92,8 ± 5
	Menz 31	12583 ± 270	230 ± 8		9,5 ± 0,35		432 ± 16
	Menz 41	268 ± 5	7,21 ± 0,24		1,2 ± 0,6		279 ± 15
	Menz 42	233 ± 5	6,69 ± 0,22				262 ± 15
Eisernes Viereck/ Brasilien	BIF 28	168,8 ± 2,5	1,18 ± 0,07	< 1	1000 ± 64	Bähr 1987	
	BIF 60	116,1 ± 1,9	0,63 ± 0,03		1281 ± 56		
	BIF 89	31,8 ± 0,67	0,41 ± 0,01		< 0,15		536 ± 51
	BiF 119	218,5 ± 3,5	2,0 ± 0,09		< 3,5		740 ± 60
	BIF 167	367,2 ± 5,8	0,85 ± 0,05		< 5		2410 ± 160
	BIF 220	243,5 ± 6,1	4,8 ± 0,15		< 0,2		389 ± 17
	BIF 233	350,6 ± 8,7	3,4 ± 0,25		0,2 ± 0,06		756 ± 53
	BIF 282	176,5 ± 3,5	1,77 ± 0,06		0,1 ± 0,06		755 ± 26
		Isochrone					710 ± 60
Elba	LI	0,41 ± 0,03	0,45 ± 0,05	1,1 ± 0,16	4,8 ± 0,78	Bähr 1987 Lippolt et al.1995	
	RMO	4,42 ± 0,11	5,55 ± 0,33	0,5 ± 0,2	6,4 ± 0,4		
	RM Epp	4,34 ± 0,08	6,63 ± 0,18	0,26 ± 0,09	5,3 ± 0,2		
	RM 2	1,63 ± 0,11	2,37 ± 0,02	0,3 ± 0,3	5,5 ± 0,4		
	RM 5 1/3	0,89 ± 0,02	1,17 ± 0,08		6,0 ± 0,5		
	RM 5 3/5	0,82 ± 0,02	1,13 ± 0,02	0,16 ± 0,04	5,8 ± 0,3		
	TN 2 1/3	0,51 ± 0,07	0,43 ± 0,01		9,36 ± 1,2		
	TN 2 3/5	0,68 ± 0,02	0,71 ± 0,01	0,25 ± 0,16	7,3 ± 0,4		
	TN 3	0,73 ± 0,02	0,87 ± 0,01		6,47 ± 0,3		
	SN 2	0,69 ± 0,02	0,58 ± 0,04		8,75 ± 0,9		
	Isochrone			5,2 ± 0,3			
Louise/Saarland	Louise 0	93,2 ± 2,0	3,18 ± 0,25		234 ± 18	Bähr 1987	
	Louise 1	84,6 ± 1,6	2,86 ± 0,29		236 ± 22		
	Louise 2	95,2 ± 1,9	3,62 ± 0,08		0,2 ± 0,1		210,1 ± 6
	Louise 3	79,1 ± 1,3	3,05 ± 0,09		0,1 ± 0,05		208,0 ± 6,8
	Louise 4	59,94 ± 0,96	2,08 ± 0,02		0,1 ± 0,05		223,7 ± 4,4
	Isochrone			193 ± 9			
Stoßfelsen/ Schwarzwald	Stossf.	137,8 ± 2,3	6,7 ± 0,6	0,8 ± 0,25	163 ± 14	Bähr 1987	

Fortsetzung Tab. A 27 Heliumindizes an Hämatit 1986 - 1996

Lokalität	Probe	He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Bearbeiter
Lenzkirch/Schwarzwald	Lenzki.	382,8 ± 10,8	17,3 ± 1,8	< 0,3	179 ± 18	Bähr 1987
Rappenloch/Schwarzwald	Rapp. Spec. Rapp. R.Gk.	6478 ± 130 580 ± 12	304 ± 10 30,2 ± 1,4	0,18 ± 0,09 0,32 ± 0,14	173,1 ± 6,5 154,4 ± 7,6	Bähr 1987
Fahlenbach/Schwarzwald	Fahl. R. Gk.	159,7 ± 4,0	4,0 ± 0,24	15,7 ± 1,6	190 ± 16	Bähr 1987
Hohberg/Schwarzwald	Hohb. R.Gk.	92,1 ± 2,3	7,03 ± 0,23		87 ± 13	Bähr 1987
Baden-Baden/Schwarzwald	BAD-BAD	60,3 ± 0,8	1,01 ± 0,02		388 ± 59	Bähr 1987
Serra dos Christais/Brasilien	SeDoCr	6,87 ± 0,16	0,06 ± 0,0	< 1,7	822 ± 81	Bähr 1987
Caapucu/Paraguay Villa Florida	Para PB Para AK	40,49 ± 0,93 15,34 ± 0,25	0,34 ± 0,04 0,32 ± 0,01		824 ± 100 346 ± 28	Bähr 1987
Vesuv/Italien		0,02 ± 0,00	0,25 ± 0,03		0,42 ± 0,01	Bähr 1987
Dognacka/Rumänien		4,66 ± 0,08	0,54 ± 0,02		69,9 ± 2,7	Bähr 1987
Hellerberg/Saarland	Hellerb.	2,48 ± 0,05	0,07 ± 0,01	< 0,7	253 ± 31	Bähr 1987
Forstel/Odenwald		124,3 ± 1,9	5,49 ± 0,17	< 0,4	181,5 ± 6,1	Bähr 1987
Jumilla/Spanien	Jumilla 1 Jumilla 2 Jumilla Neb	6,21 ± 0,10 14,65 ± 0,25 9,95 ± 0,15	0,21 ± 0,01 0,20 ± 0,01 4,80 ± 0,15		193 ± 22 472 ± 49 10,7 ± 1,4	Bähr 1987
Cumberland/Großbritannien	Alston Moor Egre. Spec. Egre. R. Gk.	187,6 ± 3,6 1,94 ± 0,03 44,57 ± 0,73	8,46 ± 0,89 0,08 ± 0,01 2,11 ± 0,07	< 1,4 1,5 ± 0,7	174 ± 17 160 ± 26 134 ± 18	Bähr 1987
Waldenstein/Österreich	Waldenst.	23,28 ± 0,49	1,73 ± 0,06	1,8 ± 0,5	90,8 ± 4,9	Bähr 1987
La Fibbia/Schweiz	La Fib.	7,85 ± 0,15	1,94 ± 0,06	< 0,5	31,8 ± 1,3	Bähr 1987
Murgtal/Schwarzwald	Murgtal 1 Murgtal 2 Murgtal 3 0.5/1 Murgtal 3 1/2 Murgtal 4 0,5/2 Murgtal 4 2/5 Murgtal 4N 1/2 Schwarzen.1/3 Schwarzen.3/5 Sb 1-Spec. Murgtal 5 2/3 Murgtal 5 3/5 Rotm. 410 1/2 Rotm. 410 2/3 HB-su 1/2 HB-su 2/3	85,3 ± 2,5 110,6 ± 7 867,3 ± 29,7 263,4 ± 9,2 56,7 ± 1,9 51,4 ± 1,8 41,7 ± 1,2 49,4 ± 1,5 53,2 ± 1,3 51,8 ± 0,8 35,6 ± 1,3 41,3 ± 1,4 33,1 ± 1,3 29,1 ± 1,2 131,6 ± 4,0 113,9 ± 3,3	3,6 ± 0,5 3,8 ± 0,7 15,3 ± 2,8 10,6 ± 2,7 2,3 ± 0,5 3,21 ± 0,08 2,11 ± 0,06 2,53 ± 0,06 3,8 ± 1,2 2,0 ± 1,0 1,93 ± 0,04 1,5 ± 0,5 1,15 ± 0,1 1,38 ± 0,04 4,3 ± 0,7 3,8 ± 0,4		156 ± 36 194 ± 25 336 ± 85 164 ± 42 162 ± 32 101 ± 6 149 ± 8 114 ± 7 93 ± 24 170 ± 58 121 ± 20 181 ± 41 181 ± 48 143 ± 13 201 ± 31 196 ± 26	Voigt-Kirsch 1990

Fortsetzung Tab. A 27 Heliumindizes an Hämatit 1986 - 1996

Lokalität	Probe	He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Bearbeiter
Hohberg/ Schwarzwald	HB-WGK1	550 ± 17	10 ± 0,2	63,2 ± 2,2	180 ± 8	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1997a
	HB-WGK1 In	589 ± 18	9,8 ± 0,2	71,0 ± 2,5	181 ± 8	
	HB-WGK1out Isochrone	531 ± 16	9,3 ± 0,2	61,1 ± 2,2	183 ± 9 189 ± 51	
	HB-WGK2in I	524 ± 16	10,5 ± 0,2	65,9 ± 2,3	164 ± 7	
	HB-WGK2inII	528 ± 16	11,0 ± 0,2	67,1 ± 2,4	161 ± 7	
	HB-WGK2out	331 ± 10	9,6 ± 0,2	40,0 ± 1,5	142 ± 6	
	HB-WGK3	447 ± 13	20,2 ± 0,3	1,6 ± 1,2	176 ± 6	
	HB-WGK4	572 ± 17	28,1 ± 0,4	1,9 ± 1,9	163 ± 6	
	HB-WGK5	480 ± 14	21,9 ± 0,3	2,6 ± 1,5	173 ± 6	
	HB-P1/3GK1 HB- P1/3GK1in	308 ± 9 363 ± 11	14,2 ± 0,2 16,3 ± 0,3	11,7 ± 2,9 16,8 ± 4,4	149 ± 8 146 ± 9	
	HB-P1/3GK1out Isochrone	223 ± 7	10,9 ± 0,2	4,3 ± 3,3	152 ± 11 145 ± 7	
	HB-P1GK1	532 ± 16	25,3 ± 0,4	0,7 ± 0,7	169 ± 6	
	HB-P1GK2	302 ± 9	8,8 ± 0,1	20,1 ± 0,7	182 ± 7	
	HB-P1GK3	253 ± 8	15,5 ± 0,2	308 ± 2,5	126 ± 6	
	HB-P1GK4	291 ± 9	16,1 ± 0,2	7,5 ± 3,1	133 ± 7	
	HB-P1GK4 in	441 ± 13	23,6 ± 0,4	21,2 ± 3,5	126 ± 6	
	HB-P1GK4 out Isochrone	237 ± 7	13,1 ± 0,2	1,8 ± 0,9	140 ± 5 116 ± 7	
	HB-P1GK5	240 ± 7	14,8 ± 0,3	5,3 ± 2,4	122 ± 6	
	HB-P1GK8	368 ± 11	17,8 ± 0,3	1,9 ± 1,8	164 ± 7	
	HB-P1GK11	381 ± 11	21,0 ± 0,3	1,5 ± 0,1	146 ± 5	
HB-H1GK1	125 ± 4	6,1 ± 0,1	1,2 ± 1,2	146 ± 5		
HB-H1GK2	126 ± 4	5,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	157 ± 6		
HB-H2GK1	739 ± 22	34,6 ± 0,5	1,3 ± 1,3	172 ± 6		
HB-H2GK2	416 ± 13	19,9 ± 0,3	0,6 ± 0,6	169 ± 6		
HB-H2GK3	43 ± 1	2,4 ± 0,04	0,5 ± 0,1	139 ± 5		
HB-S2GK1	998 ± 30	47,7 ± 0,8	0,4 ± 0,4	167 ± 6		
HB-S2GK2	587 ± 18	30,3 ± 0,5	1,1 ± 1,1	157 ± 5		
HB-S2GK3 Isochrone	669 ± 20	32,4 ± 0,6	0,9 ± 0,9	166 ± 6 175 ± 14		
Schrotloch/ Schwarzwald	SCH-GK 1 in A	895 ± 28	35,9 ± 0,6	0,7 ± 0,1	201 ± 7	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1995
	SCH-GK 1 in B	941 ± 32	36,6 ± 0,7	1,4 ± 0,2	206 ± 8	
	SCH-GK 1 out A	1040 ± 30	41,7 ± 1,0	1,5 ± 0,1	200 ± 200	
	SCH-GK 1 out B	1035 ± 30	40,4 ± 0,5	0,5 ± 0,1	207 ± 7	
	SCH-GK 1 out C Isochrone	1064 ± 30	41,7 ± 0,3	0,8 ± 0,1	205 ± 6 215 ± 24	
Fahlenbach/ Schwarzwald	FA-GK4 in A FA- GK4 in B	305 ± 8 305 ± 8	13,2 ± 0,4 12,3 ± 0,2	17,9 ± 0,6 20,1 ± 0,7	143 ± 6 146 ± 5	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1994b
	FA-GK4 in C	299 ± 8	12,1 ± 0,5	19,3 ± 0,7	145 ± 7	
	FA-GK4 in D Isochrone	316 ± 8	13,3 ± 0,3	19,0 ± 0,7	145 ± 5 150 ± 27	
	FA-GK4 out A	204 ± 6	6,1 ± 0,1	12,7 ± 0,5	183 ± 7	
	FA-GK4 out B	150 ± 4	4,6 ± 0,1	9,0 ± 0,3	181 ± 7	
	FA-GK4 out C	181 ± 5	5,1 ± 0,1	11,1 ± 0,4	191 ± 7	
	FA-GK4 out D	189 ± 5	5,4 ± 0,1	11,4 ± 0,4	189 ± 7	
	Isochrone				182 ± 6	

Fortsetzung Tab. A 27 Heliumindizes an Hämatit 1986 - 1996

Lokalität	Probe	He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Bearbeiter
Rappenloch/ Schwarzwald	RA-GK 1 A	1330 ± 39	69,9 ± 1,6	1,8 ± 0,4	154 ± 6	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1993
	RA-GK 1 B	1360 ± 39	72,4 ± 1,6	1,0 ± 0,2	152 ± 6	
	RA-GK 1 C	1135 ± 31	60,9 ± 0,8	0,9 ± 0,2	151 ± 5	
	RA-GK 1 D	766 ± 22	40,6 ± 0,2	0,8 ± 0,2	150 ± 5	
	Isochrone				155 ± 6	
	RA-GK 2 in	836 ± 25	43,2 ± 2,7	1,0 ± 0,1	157 ± 11	
	RA-GK 2 inter I	550 ± 18	26,8 ± 0,3	0,6 ± 0,1	165 ± 6	
	RA-GK 2 inter II	557 ± 18	26,3 ± 0,3	1,7 ± 0,1	171 ± 6	
RA-GK 2 out	3250 ± 100	166,1 ± 1,3	4,5 ± 0,7	158 ± 5		
Isochrone				156 ± 1		
Lenzkirch/ Schwarzwald	LE-SP 5 A	115 ± 4	6,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	145 ± 6	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1994a
	LE-SP 5 B	138 ± 4	7,4 ± 0,3	0,8 ± 0,3	148 ± 8	
	LE-SP 5 C	138 ± 4	7,6 ± 0,5	0,8 ± 0,1	144 ± 10	
	LE-SP 5 D	141 ± 4	7,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1	144 ± 7	
	Isochrone				149 ± 21	
	LE-SP 6 A	124 ± 4	7,0 ± 0,3	0,5 ± 0,1	141 ± 8	
	LE-SP 6 B	124 ± 5	6,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	147 ± 6	
	LE-SP 6 C	130 ± 5	7,3 ± 0,3	0,7 ± 0,1	141 ± 8	
	LE-SP 6 D	115 ± 4	6,4 ± 0,3	0,8 ± 0,2	142 ± 8	
	Isochrone				153 ± 39	
Nonnenmattweiher/ Schwarzwald	NMW-GK 1 in	768 ± 22	26,0 ± 0,3	2,0 ± 1,4	237 ± 7	Wernicke 1991 Wernicke & Lippolt 1997 b
	NMW-GK 1 out	793 ± 22	27,2 ± 0,3	2,0 ± 0,2	231 ± 7	
	NMW-GK 2	695 ± 22	44,1 ± 0,3	2,1 ± 1,5	124 ± 4	
Eisensteinsberg/Harz	Est-GK 1	206 ± 6	8,9 ± 0,1	1,3 ± 0,4	181 ± 7	Hagedorn 1992
	SRI	205 ± 6	10,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	161 ± 5	
	Est-GK 3	195 ± 6	8,7 ± 0,1	0,6 ± 0,2	178 ± 6	
	Est-GK 4	151 ± 4	7,7 ± 0,3	2,2 ± 0,6	149 ± 9	
	Est-GK 5	81 ± 2	4,0 ± 0,01	1,1 ± 0,2	156 ± 7	
	Est-GK 6	78 ± 2	3,7 ± 0,1	0,5 ± 0,3	166 ± 8	
	Isochrone				150 ± 12	
Barbis/Harz	Ba I	135 ± 4	6,8 ± 0,1	0	163 ± 4	Hagedorn 1992
	Ba II	96 ± 3	5,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3	150 ± 9	
	Ba III	90 ± 3	4,0 ± 0,1	0,3 ± 0,2	175 ± 8	
	Ba IV	92 ± 3	4,4 ± 0,03	1,2 ± 0,4	164 ± 6	
	Ba5-VII	91 ± 3	3,8 ± 0,1	0,5 ± 0,2	180 ± 14	

Fortsetzung Tab. A 27 Heliumindizes an Hämatit 1986 - 1996

Lokalität	Probe	He-Konzentration [nl STP/g]	U-Konzentration [ppm]	Th-Konzentration [ppm]	He-Index [Ma]	Bearbeiter
Knollengänge/Harz	KG 1	538 ± 16	30,2 ± 0,7	0,6 ± 0,6	144 ± 6	Hagedorn 1992
	KG 7	546 ± 16	28,2 ± 0,3	0,1 ± 0,1	157 ± 5	
	KHI-2	362 ± 11	20,9 ± 0,4	0,4 ± 0,4	140 ± 5	
	KHII-1	460 ± 14	22,9 ± 0,4	0,5 ± 0,2	163 ± 6	
	KH2-IV	218 ± 7	10,0 ± 0,3	0,6 ± 0,3	174 ± 8	
	KH3VIIa	469 ± 14	22,6 ± 0,4		169 ± 6	
	KH3VIIb	350 ± 11	15,2 ± 0,3	1,1 ± 0,4	184 ± 7	
	KH4-II	382 ± 12	19,9 ± 0,4	0,6 ± 0,2	154 ± 6	
	KKI-1	184 ± 6	9,1 ± 0,3	1,0 ± 0,3	160 ± 8	
	KKI-2	342 ± 11	14,7 ± 0,2	0,1 ± 0,02	186 ± 7	
	KKI-3	184 ± 5	8,7 ± 0,1	0,2 ± 0,1	170 ± 5	
	KKI-4	304 ± 9	15,7 ± 0,2	0,2 ± 0,2	157 ± 5	
	KKI-5	249 ± 8	13,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	154 ± 5	
	KKI-6	289 ± 8	13,9 ± 0,5	0,7 ± 0,4	155 ± 8	
	KKI-8a	515 ± 16	29,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	142 ± 4	
	KKI-8b	509 ± 15	27,9 ± 0,2	0,2 ± 0,2	148 ± 5	
	KKI-8c	502 ± 15	29,9 ± 0,4	0,2 ± 0,1	137 ± 4	
	KG2-1	307 ± 9	15,9 ± 0,2	0,1 ± 0,03	157 ± 5	
	KG2-2	310 ± 9	16,1 ± 1,2	0,7 ± 0,2	155 ± 12	
	KG2-3	321 ± 10	15,6 ± 0,3	0,2 ± 0,1	167 ± 6	
KG2-4	332 ± 10	16,7 ± 0,3	0,2 ± 0,05	161 ± 6		
Isochrome					130 ± 10	
Obersexau/ Schwarzwald	Ob1Hem1 2/4 1	220 ± 7	7,3 ± 0,1	1,4 ± 0,17	233 ± 9	Mankopf & Lippolt 1997
	Ob1Hem1 2/4 3	119 ± 6	3,87 ± 0,04	< 0,5	242 ± 22	
	Gew. Mittel				236 ± 5	
	Ob1Hem2 1/2 6	84,0 ± 3,0	2,14 ± 0,7	1,15 ± 0,15	288 ± 19	
	Ob1Hem2 1/2 7	42,7 ± 1,7	0,62 ± 0,4	0,55 ± 0,04	317 ± 100	
	Ob1Hem2 1/2 8	25,8 ± 0,8	0,7 ± 0,03	< 0,6	270 ± 120	
	Ob1Hem2 1/2 9	13,1 ± 0,3	0,46 ± 0,03	< 0,6	187 ± 90	
	Gew. Mittel				276 ± 65	
	Ob1Hem2 2/3 11	60,6 ± 1,8	1,45 ± 0,02	0,96 ± 0,12	283 ± 22	
	Ob1Hem2 2/3 12	39,5 ± 1,5	1,12 ± 0,01	0,81 ± 0,06	247 ± 16	
	Gew. Mittel				262 ± 18	
	Ob1Hem2 3/4 17	77,6 ± 2,3	2,2 ± 0,03	0,93 ± 0,11	259 ± 18	
	Ob1Hem2 3/4 18	51,3 ± 1,5	1,25 ± 0,02	0,88 ± 0,06	284 ± 19	
	Ob1Hem2 3/4 19	35,0 ± 1,1	0,99 ± 0,05	0,95 ± 0,14	234 ± 27	
	Ob1Hem2 3/4 20	17,0 ± 2,4	0,73 ± 0,02	0,6 ± 0,12	159 ± 32	
Gew. Mittel				243 ± 41		





## Anerkennung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Durchführung der Studie und der Anfertigung der Arbeit unterstützten.

Die vorliegende Arbeit wurde am Laboratorium für Geochronologie der Universität Heidelberg durchgeführt.

Dem Leiter des Laboratoriums für Geochronologie Herrn Prof. Dr. Lippolt danke ich für die Vergabe des Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Für sein großes Engagement möchte ich mich herzlich bedanken. Seine ständige Bereitschaft zu hilfreichen Diskussionen sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts trugen maßgeblich zur Fertigstellung dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. A. Mangini danke ich für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Herrn M. Schuler (Saarbrücken) danke ich für die Betreuung beim durchführen der REM-Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeiteren des Laboratoriums für Geochronologie, die sehr zum erfolgreichen Abschluss der Arbeit beigetragen haben. Frau D. Pingel überarbeitete mit mir das nasschemische Abtrennungsverfahren und führte die massenspektrometrischen Uranmessungen durch. Herr H. Funke war bei allen chemischen Fragen hilfreich und führte die Kaliumanalysen durch. Herr A. Lutz fertigte die Ar-Analysen an. Herr S. Plath war half bei der Wartung und bei Reparaturen am Edelgas-Massenspektrometer.

Herr Dipl. -Geol. S. Hautmann half bei geologischen Fragestellungen, insbesondere der Fallstudie über Manganerze. Allen anderen Mitarbeitern des Laboratoriums für Geochronologie danke ich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Frau Dipl. -Geol. H. Erguezel half bei der Probenpräparation. Herr cand. Phys P. Neumeyer führte einige Heliummessungen durch.

Herr Prof. Dr. Pidgeon (Perth) besorgte die australischen Proben und half bei der Literaturrecherche.

Für die Anfertigung der Schliffe danke ich Herrn K. H. Diehl und Frau I. Fin, für die Anfertigung der Fotografien Herrn K. Will.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Monika, die mich während der Arbeit unterstützte und die Arbeit korrektur las. Weiterer Dank gilt meiner Mutter, die mich ebenfalls bei der Durchführung der Arbeit unterstützte.



## Lebenslauf

Name: Thomas Brander

Geburtsdatum und Geburtsort: 27. 05. 70 in Lauda

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet seit 31. 07. 98

Ehefrau: Monika Brander geb. Spörer

Eltern: August Brander  
Anneliese Brander geb. Stein

Bildungsweg: 1976-1980 Grundschule Königshofen  
1980-1989 Martin-Schleyer-Gymnasium Lauda  
Juni 1989 - August 1990 Grundwehrdienst  
Oktober 1990-Januar 1997 Studium der Physik Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
April 1997- Juli 2000 Promotion am Laboratorium für Geochronologie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Publikationen: LIPPOLT, H. J., BRANDER, TH. & MANKOPF, N. R. (1998): An attempt to determine formation ages of goethites and limonites by (U+Th)/<sup>4</sup>He dating. - N. Jb. Miner. Mh. 1998 (11): 505 - 528, 8 Abb., 2 Tab., Stuttgart.  
BRANDER, T. & LIPPOLT, H.J. (1999): Das Alter der Roteisenerze in der Verkieselungszone bei Rammelsbach (Münstertal, Südschwarzwald) nach (U+Th)/<sup>4</sup>He-Untersuchungen.-Jh. LGRB Baden-Württ. 38: 7 - 42, 7 Abb., 3 Tab., Stuttgart