

Thomas Wiersberg

**Edelgase als Tracer für Wechselwirkungen
von Krusten- und Mantelfluiden
mit diamantführenden Gesteinen
des östlichen Baltischen Schildes**

Thomas Wiersberg

**Edelgase als Tracer für Wechselwirkungen
von Krusten- und Mantelfluiden
mit diamantführenden Gesteinen
des östlichen Baltischen Schildes**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Mineralogie/Geochemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

Potsdam, im Juni 2001

Gutachter : Prof. Dr. Jörg Erzinger
Prof. Dr. Roland Oberhänsli
Dr. Konrad Hammerschmidt

Könnten wir mit dem Auge ins Innere der Erde eindringen und von Pol zu Pol sehen, oder von unseren Füßen bis zu den Antipoden, wir würden mit Schrecken eine über und über von Rissen und Höhlen durchlöchernte Masse erblicken.

Thomas Burnet, *Telluris Theodoria Sacra*,
Amsterdam, Wolters, 1694, p. 38

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Zusammenfassung	III
Aufgabenstellung	V
1. Geologisch-mineralogische Grundlagen	
1.1. Geologie des Baltischen Schildes	1
1.2. Probenlokationen	2
1.3. Allgemeine Petrologie von Kimberliten und Lamproiten.	3
1.4. Charakterisierung eigener Proben sowie Ergebnisse aus russischen Untersuchungen	4
2. Geochemie der Edelgase	
2.1. Edelgase als geochemische Tracer.	9
2.2. Natürliche Edelgasreservoirare	
2.2.1. Solare und planetare Edelgaszusammensetzung	10
2.2.2. Ozeanischer und subkontinentaler Erdmantel	11
2.2.3. Kontinentale Kruste und Atmosphäre	12
2.2.4. Literaturdaten zu Edelgasen in Kimberliten, Lamproiten und verwandten Gesteinen.	15
2.3. Edelgasproduktion durch natürliche Kernprozesse	16
2.3.1. Radiogene Edelgasnuklide	17
2.3.2. Nukleogene Edelgasnuklide	18
2.3.3. Fissiogene Edelgasnuklide	19
2.3.4. Kosmogene Edelgasnuklide	22
2.3.5. Geochronologie: Die K-Ar-Datierungsmethode	23
2.4. Transport- und Verteilungsprozesse	
2.4.1. Diffusion	25
2.4.2. Löslichkeit und Verteilung der Edelgase in silikatischen Schmelzen.	27
3. Analytische Bestimmung der Edelgasisotope	
3.1. Grundprinzip der Sektorfeld-Massenspektrometrie	29
3.1.1. Physikalische Grundlagen der Ionentrennung	30
3.1.2. Empfindlichkeit und Auflösung	31
3.2. Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers VG 5400 und der Präparationseinheit	32
3.2.1. Methoden zur Gasextraktion	32

3.2.2.	Gasreinigung und Gasspeicherung	34
3.2.3.	Ionentrennung und Detektion	35
3.3.	Bestimmung der Edelgase	36
3.3.1.	Isobare Interferenzen	36
3.3.2.	Empfindlichkeit und Diskrimination	38
3.3.3.	Blindwertbestimmung	39
3.3.4.	Bestimmung der Edelgaszusammensetzung von Gesteinsproben . . .	40
3.3.5.	Fehlerbetrachtung	42
4.	Ergebnisse und Diskussion	
4.1.	Charakterisierung der Edelgasisotopenzusammensetzung von Fluideinschlüssen und Matrix.	45
4.1.1.	Helium-Isotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins: Vergleich gemessener mit berechneten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopen- verhältnissen	46
4.1.2.	Abhängigkeit der Helium-Isotopenzusammensetzung von der ^4He -Konzentration in Gesamtgestein und gesteinsbildenden Mineralen	50
4.1.3.	Neon-Isotopenzusammensetzung: Vergleich der Isotopen- verhältnisse in Fluideinschlüssen und Matrix von Gesamt- gesteinsproben	53
4.1.4.	Neon-Isotopenzusammensetzung unterschiedlicher Minerale	60
4.1.5.	Helium-Neon-Systematik der Kimberlite aus Poria Guba und Kandalaksha	65
4.1.6.	Argon-Isotopenzusammensetzung der Fluideinschlüsse	67
4.2.	In-situ produzierte Edelgasnuklide	73
4.2.1.	K-Ar-Altersbestimmungen	75
4.2.2.	Bestimmung des Produktionsverhältnisses $^{21}\text{Ne}_n/^{4}\text{He}_r$	78
4.2.3.	Bestimmung von O/F-Elementverhältnissen anhand nukleogener Neonisotope	82
4.3.	Primordiale Edelgasnuklide:Konzentrationen und deren Verteilung zwischen Matrix und Fluideinschlüssen	84
4.4.	Edelgase und andere Volatile: Die $\text{C}/^{36}\text{Ar}$ -Zusammensetzung der Lamproite aus Kostamuksha	87
4.5.	Fazit	89
5.	Literaturverzeichnis	90
6. Anhang	Edelgas-Messresultate	95
	Haupt- und Spurenelementzusammensetzung	108
	Liste benutzter Abkürzungen	112
	Danksagung	113

Abstract

In the present thesis, interactions of kimberlites and lamproites as well as their constituent minerals with fluids are discussed based on noble gas compositions. The samples originate from the eastern Baltic Shield, more specifically from the Kola craton (Poria Guba and Kandalaksha) and the Karelia craton (Kostamuksha). Gas was extracted by stepwise heating and crushing from 23 whole rock samples and 15 mineral separates. These two techniques allow differential extraction of gas from fluid inclusions (crushing technique) and from the bulk sample (stepwise heating). The noble gas analyses provide the following information:

Helium and neon isotopic compositions of fluid inclusions in lamproites reveal the presence of a crustal fluid phase. Fluid interaction probably occurred already during the process of magma ascent. Interaction after lamproite emplacement seems unlikely. The lamproites and their host rock differ in the degree of fluid-rock interaction, as demonstrated by the $C/^{36}\text{Ar}$ composition. In addition, various dating methods (Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ar) yield almost the same age within analytical error. Thus, a metamorphic overprint can be excluded. The distribution of primordial noble gases between fluid inclusions and crystal lattice suggests a relatively slow magma ascent, making an interaction of the lamproitic magma with crustal fluids even more likely. Since noble gases from mineral separates were extracted only by the stepwise heating method, gases stored in fluid inclusions could not be released separately.

Amphibole and clinopyroxene separates yielded a higher $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratio in comparison to crustal composition (Kennedy et al., 1990). This presumably is an indication of a mantle derived fluid phase. On the other hand, neon isotopic composition of K-feldspar, quartz and carbonate separates are indistinguishable from the crustal composition. In comparison to other mineral separates, phlogopite yields very low ratios of $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ and $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ due to in situ production of ^{22}Ne , which is a result of nuclear reactions.

The distinct thermal gas release patterns of ^{40}Ar and ^{36}Ar indicates that ^{36}Ar is concentrated in fluid inclusions. The $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ isotopic ratio in fluid inclusions shows a negative correlation with the total amount of ^{36}Ar released by thermal extraction. Therefore, argon from fluid inclusions is a simple 2-component mixture of air and a crustal component with an $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio > 6000 . It can be shown that diffusion of ^{40}Ar from the matrix into fluid inclusions is negligible.

In contrast to lamproites, whole rock kimberlite samples from Poria Guba and Kandalaksha show clear evidence in helium and, to a certain extent also in neon isotope ratios, of interaction with a mantle derived fluid phase.

Assuming a $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratio of 12.5 for the mantle endmember, a $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratio of 0.073 ± 0.011 can be calculated. Likewise, the resulting $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio is more strongly influenced by radiogenic helium in comparison to the mean subcontinental mantle (Dunai und Baur, 1995). Such behaviour reflects higher concentrations of uranium and thorium in the magma source of kimberlites than the subcontinental mantle.

Rb-Sr and Sm-Nd age determinations (Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999) yield 1.23 Ga for the lamproite magmatism in Kostamuksha. K-Ar dating of phlogopite and K-feldspar provides similar ages (1.19 Ga). K-Ar dating of a single phlogopite separate from the Kimberlite sample

PGK12a from Poria Guba, yields an age of 396 Ma which corresponds well with Rb-Sr and Sm-Nd ages.

Depending on sample age, distinct and partly extensive diffusive loss of helium and neon has occurred, as shown by comparison of measured and calculated concentrations of in situ produced isotopes. Diffusion loss is negligible for argon. This is also strongly supported by primordial noble gas composition.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden anhand der Edelgaszusammensetzung von Kimberliten und Lamproiten sowie ihrer gesteinsbildenden Minerale die Wechselwirkungen dieser Gesteine mit Fluiden diskutiert. Die untersuchten Proben stammen vom östlichen Baltischen Schild, vom Kola-Kraton (Poria Guba und Kandalaksha) und vom karelischen Kraton (Kostamuksha). Edelgasanalysen nach thermischer oder mechanischer Gasextraktion von 23 Gesamtgesteinsproben und 15 Mineralseparaten ergeben folgendes Bild:

Helium- und Neon-Isotopendaten der Fluideinschlüsse von Lamproiten aus Kostamuksha lassen auf den Einfluss einer fluiden Phase krustaler Herkunft schliessen. Diese Wechselwirkungen fanden wahrscheinlich schon während des Magmenaufstiegs statt, denn spätere Einflüsse krustaler Fluide auf die Lamproite und ihr Nebengestein (Quarzit) sind gering, wie anhand der $C/^{36}\text{Ar}$ -Zusammensetzung gezeigt wird. Auch sind die mit verschiedenen Datierungsmethoden (Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ar) an Mineralseparaten und teilweise an Gesamtgestein ermittelten Alter konsistent und machen eine metamorphe Überprägung unwahrscheinlich. Aufgrund der Verteilung der primordialen Edelgasisotope zwischen Fluideinschlüssen und Gesteinsmatrix ist ein langsamer Magmenaufstieg anzunehmen, was die Möglichkeit der Kontamination mit einem krustalen Fluid während des Magmenaufstiegs erhöht.

Die Gasextraktion aus Mineralseparaten erfolgte thermisch, wodurch eine Freisetzung der Gase ausschließlich aus Fluideinschlüssen nicht möglich ist. Hierbei zeigen Amphibol und Klinopyroxen, separiert aus Kostamuksha-Lamproiten, in ihrer Neon-Isotopenzusammensetzung im Vergleich zur krustalen Zusammensetzung (Kennedy et al., 1990) ein leicht erhöhtes Verhältnis von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, was ein Hinweis auf Mantel-Neon sein könnte. Kalifeldspäte, Quarz und Karbonate enthalten dagegen nur Neon krustaler Zusammensetzung. Phlogopite haben sehr kleine Verhältnisse von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, zurückzuführen auf in-situ-Produktion von ^{22}Ne in Folge von U- und Th-Zerfallsprozessen.

Wie unterschiedliche thermische Entgasungsmuster für ^{40}Ar und ^{36}Ar zeigen, ist ^{36}Ar in Fluideinschlüssen konzentriert. Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnis der Fluideinschlüsse von Lamproiten aus Kostamuksha ist antikorreliert mit der durch thermische Extraktion bestimmten Gesamtmenge an ^{36}Ar . Argon aus Fluideinschlüssen setzt sich daher aus zwei Komponenten zusammen: Einer Komponente mit atmosphärischer Argon-Isotopenzusammensetzung und einer krustalen Komponente mit einem Isotopenverhältnis $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \geq 6000$. Diffusion von radiogenem ^{40}Ar aus der Kristallmatrix in die Fluideinschlüsse spielt keine wesentliche Rolle.

Kimberlite aus Poria Guba und Kandalaksha zeigen anhand der Helium- und z. T. auch der Neon-Isotopenzusammensetzung eine Mantelkomponente in den Fluideinschlüssen an. Bei einem angenommenen $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Isotopenverhältnis von 12,5 in der Mantelquelle ergibt sich ein $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Isotopenverhältnis von $0,073 \pm 0,011$ sowie ein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis, welches im Vergleich zum subkontinentalem Mantel (Dunai und Baur, 1995) stärker radiogen geprägt ist. Solche Isotopensignaturen sind mit höheren Konzentrationen an Uran und Thorium in der Mantelquelle der Kimberlite zu erklären.

Rb-Sr- und Sm-Nd-Altersbestimmungen erfolgten von russischer Seite (Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999) und ergeben ein Alter von 1,23 Ga für den Lamproitvulkanismus in

Kostamuksha. Eigene K-Ar-Datierungen an Phlogopiten und Kalifeldspäten stimmen mit einem Alter von 1193 ± 20 Ma fast mit den Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern überein.

Die K-Ar-Datierung an einem Phlogopit aus Poria Guba, separiert aus dem Kimberlit PGK 12a, ergibt ein Alter von 396 Ma, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern (ca. 400 Ma, Lokhov, pers. Mitteilung). K-Ar-Altersbestimmungen an Gesamtgestein aus Poria Guba erbrachten kein schlüssiges Alter. Die Rb-Sr- und Sm-Nd-Alter des Lamproitmagnetismus in Poria Guba betragen 1,72 Ga (Nikitina et al., 1999).

Vergleiche von gemessenen mit berechneten Edelgaskonzentrationen aus in-situ-Produktion zeigen weiterhin, dass in Abhängigkeit vom Alter der Probe Diffusionsprozesse stattgefunden haben, die zu unterschiedlichen und z. T. erheblichen Verlusten an Helium und Neon führten. Diffusionsverluste an Argon sind dagegen kaum signifikant. Unterschiedliche Diffusionsverluste in Abhängigkeit von Alter und betrachtetem Edelgas zeigen auch die primordialen Edelgase.

Aufgabenstellung

Für die Grundlagenforschung ist es von grosser Bedeutung, neue geochemische Daten über den oberen Mantel unterhalb einer alten und verdickten kontinentalen Kruste zu erhalten. Das übliche Modell eines Mantels mit zwei Reservoiren, einem verarmten oberen „MORB“-Mantel (MORB = Mid Ocean Ridge Basalt) und einem juvenilen „Plume“-Reservoir (z. B. Allègre et al., 1987; Sarda et al., 1988; Niedermann et al., 1997), gibt keine Erklärung für angereicherte Mantelreservoirs, aus denen bestimmte Mantelgesteine entstehen, die in alte kontinentale Kruste intrudieren können. Solche Gesteine (Kimberlite, Lamproite, Karbonatite und alkalisch-ultrabasische Gesteine) haben ihren Ursprung gemäss Sr-Nd-Pb-Isotopengeochemie in Mantelquellen, die mit vermutlich aus der Kruste stammenden lithophilen Elementen angereichert waren (z. B. Mitchell, 1986; Mitchell und Bergmann, 1991; Tainton und McKenzie, 1994). Diamantvorkommen in Kimberliten und Lamproiten sind ein Indiz für ihre große Entstehungstiefe: Diamanten können nur unter Druck- und Temperaturbedingungen der subkontinentalen Lithosphäre entstehen, die unterhalb von ca. 140 km Tiefe herrschen. Die Existenz von Diamanten belegt weiterhin den schnellen Aufstieg dieser Gesteine und macht Untersuchungen an Kimberliten und Lamproiten auch aus wirtschaftlichen Gründen interessant. Kimberlite und Lamproite sowie darin enthaltene Mantelxenolithe sind daher einzigartige Zeugen der thermischen Bedingungen, des Fluidverhaltens und des Oxidationszustandes im tieferen Erdmantel.

Die geochemischen Daten der Lamproite und Kimberlite ergeben ein sehr komplexes Bild der Entstehungs- und Entwicklungsgeschichte dieser Gesteine. Offenbar spielen z. B. die Subduktion ozeanischer Sedimente oder die Langzeitentwicklung metasomatisch veränderter Quellen in der subkontinentalen Lithosphäre und ihre Wechselwirkungen mit Mantelschmelzen eine Rolle. Sie lassen sich also nicht mit dem einfachen Mantelmodell vereinbaren, das nur aus einem oberen (verarmten und entgasten) sowie einem unteren (nicht verarmten und wenig entgasten) Mantel besteht, sondern verlangen nach Prozessen, die die Bildung angereicherter Mantelregionen ermöglichen. Petrologische Untersuchungen deuten darauf hin, dass bei diesen Prozessen Fluide eine wesentliche Rolle spielen. Die Untersuchung der Geochemie von Mantelfluiden dürfte daher unentbehrlich sein, um die Ursachen für die Entstehung von Mantelmagmatismus in Gebieten der alten kontinentalen Kruste zu verstehen.

Edelgasisotope, insbesondere Helium- und Neonisotope, können als Tracer zur Identifikation der Herkunft eines Fluids aus verschiedenen Mantelquellen oder der kontinentalen Kruste dienen und somit zur Klärung der Fragen von Gesteins-Fluid-Interaktion beitragen. Die Edelgase sind infolge ihrer besonders ausgeprägten Volatilität schon in der Frühzeit der Erdgeschichte (wahrscheinlich in den ersten 100 Ma) grösstenteils aus dem Erdkörper entgast worden. Der im Gestein der Erdkruste und des Erdmantels zurückgebliebene Rest ist durch verschiedene Prozesse, wie Fraktionierung und Zuwachs radiogener Nuklide, verändert worden. Daher unterscheiden sich die Isotopenzusammensetzungen verschiedener Reservoire (unterer Mantel, oberer Mantel, Kruste, Atmosphäre) heute z.T. erheblich (z. B. Ozima und Podosek, 1983; Mamyrin und Tolstikhin, 1984).

So unterscheiden sich die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in verschiedenen Mantelreservoirs und der Kruste um ca. 3 Größenordnungen. Bei den Ne-, Ar- und Xe-Isotopenverhältnissen gibt es ebenfalls gut messbare, wenn auch nicht ganz so extreme Unterschiede. Deshalb lässt sich aus Edelgas-Isotopenanalysen im Prinzip der Anteil von Mantel- und Krustenkomponenten in den Fluiden bestimmen, die ein Gestein bei der Kristallisation eingeschlossen hat.

Die wenigen Veröffentlichungen über die Edelgaszusammensetzung von Kimberliten, Lamproiten sowie weiterer ultrabasischer Gesteine der subkontinentalen Lithosphäre wie Karbonatite und Alkalibasalte zeigen noch kein einheitliches Bild (z. B. Kaneoka und Takaoka, 1991; Dunai und Baur, 1995; Sasada et al., 1997; Marty et al., 1998). Die vorliegende Arbeit will daher anhand von Untersuchungen der Edelgasgeochemie von Kimberliten und Lamproiten des östlichen Baltischen Schilds zur Klärung der Wechselwirkungen dieser Gesteine mit Mantel- und Krustenfluiden beitragen. Der hohe Gehalt an Uran, Thorium und Kalium in Kimberliten und Lamproiten sowie das hohe Alter der untersuchten Proben führen zu hohen Konzentrationen von Edelgasnukliden, die als Folge von Zerfallsprozessen dieser Elemente in-situ entstehen. Die Untersuchung der Bildungsprozesse dieser Edelgasnuklide ist daher ein weiterer Teilaspekt bei der Bestimmung der Edelgaszusammensetzung.

Die Edelgasanalysen fanden an Kimberliten und Lamproiten (Gesamtgesteinsproben und Mineralseparate) aus verschiedenen tektonischen Einheiten des östlichen Baltischen Schildes (Kola-Kraton und karelischer Kraton) im Rahmen eines russisch-deutschen Kooperationsprojekts statt. Die Förderung erfolgte von deutscher Seite aus über die DFG (Projekttitle: Genese diamantführender Gesteine des östlichen Baltischen Schildes - Geochemie der Edelgase und Fluidtransportprozesse; DFG-Projektnummern: NI 512/1-1 und NI 512/1-2), von russischer Seite aus über den RFFI (Russian Federal Property Fund) unter dem Titel „Fluid regime, isotopic geochemistry and the formation conditions of the lamproites and lamproite-like rocks of the eastern part of the Baltic Shield“. Die russischen Kollegen führten neben der Bestimmung der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung Untersuchungen zur Sr- und Nd-Isotopengeochemie, zur Geochemie der Lanthaniden (REE), zur Geochronologie (Rb-Sr, Sm-Nd) sowie zur Zusammensetzung an chemisch aktiven Gasen in fluiden Phasen durch. Diese Untersuchungen erfolgten am Institute for Precambrian Geology and Geochronology (IPGG) in St. Petersburg. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind veröffentlicht (Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999).

Die Untersuchungen zur Edelgasgeochemie fanden im Edelgaslabor des GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ Potsdam) statt. Zur Extraktion der Edelgase wurden zwei Methoden angewandt: Das stufenweise Aufheizen sowie das mechanische Zerkleinern der Gesteinsproben. Beide Methoden finden im Ultrahochvakuum statt. Während die thermische Gasfreisetzung letztlich alle Edelgase freisetzt, werden bei der mechanischen Gasfreisetzung nur die in Gas- oder Flüssigkeitseinschlüssen konzentrierten Gase extrahiert, nicht aber die im Kristallgitter gelösten. Die Bestimmung der Edelgase erfolgte massenspektrometrisch. Weiterhin erfolgten im GFZ Potsdam erneute Untersuchungen zur Haupt- und Spurenelementzusammensetzung derjenigen Proben, an denen Edelgasanalysen vorgenommen wurden.

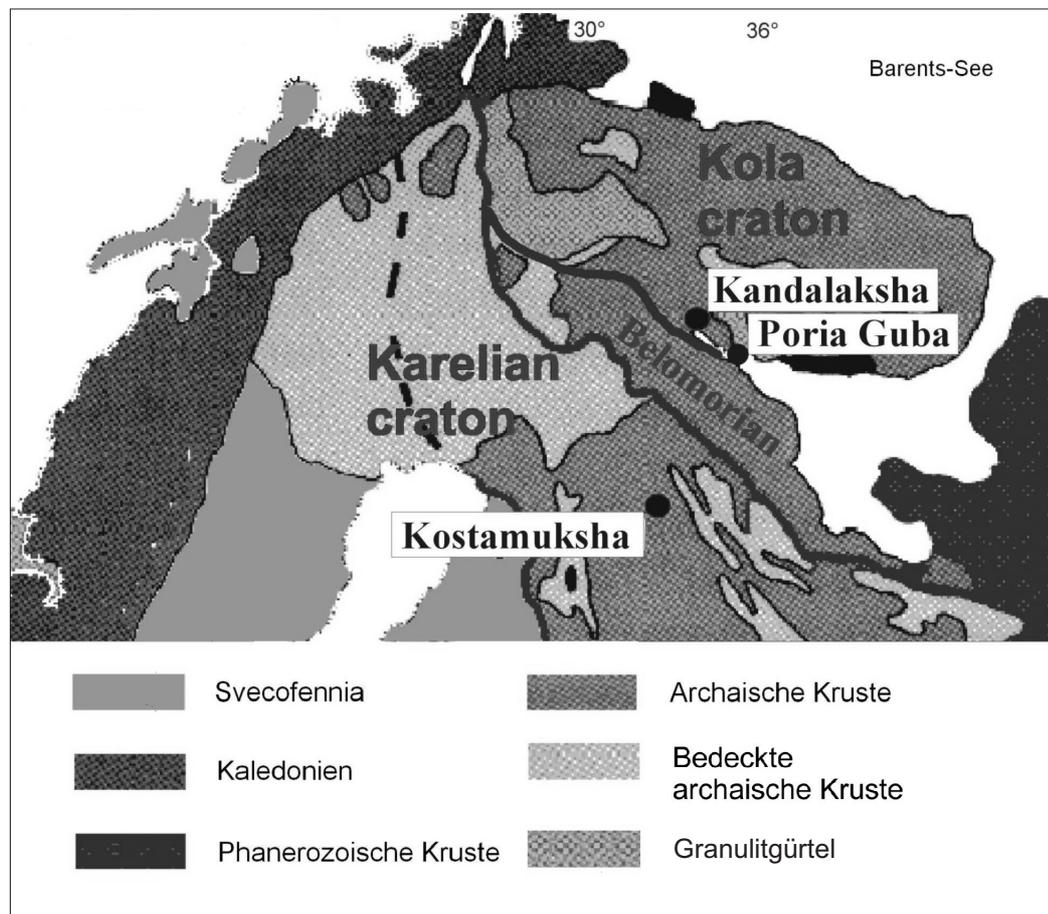
Geologisch-mineralogische Grundlagen

1.1. Geologie des Baltischen Schildes

Die Kola-Halbinsel und die Provinz Karelien liegen im Nordosten des Baltischen Schildes und bilden dessen ältesten Teil. Bei beiden Regionen handelt es sich um archaische Kratone, die im späten Archaikum vor ca. 2,8 Ga entstanden. Zwischen ihnen liegt die Region Belomorian, die durch intensive proterozoische Deformation und hochgradige Metamorphose geprägt worden ist. Der Lamproitmagnetismus in Poria Guba steht vermutlich in Zusammenhang mit der Kollision des Belomorian-Lappland-Gürtels mit dem Kola-Kraton vor ca. 1,75 Ga (Nikitina et al., 1999). Auf der Kola-Halbinsel waren Riftsysteme bis ins Devon wiederholt aktiv (Claesson et al., 2000).

Neben dem östlichen erfuhr auch der westliche Randbereich des karelischen Kratons tektonische und metamorphe Überprägung. Diese erfolgte während der Svecofennischen Orogenese vor ca. 2,0 - 1,75 Ga. Das Zentrum des karelischen Kratons ist dagegen seit dem Paläoproterozoikum relativ unverändert.

Abb. 1.1 Vereinfachte geologische Karte des Baltischen Schildes. Modifiziert nach Gee und Zeyen (1996) mit Angabe der Probenlokalationen.



1.2. Probenlokationen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben stammen von der Halbinsel Kola (Porja Guba und Kandalaksha) und aus der Provinz Karelien (Kostamuksha).

Die Stadt Kostamuksha liegt nahe an einem Grabensystem, das Metasedimente von Vulkaniten trennt (Abb. 1.2). Die vulkanischen Gesteine sind hauptsächlich submarin eruptierte Komatiite und Basalte. Die Bildung komatiitischer Magmen erfordert Temperaturen, welche die Temperatur des heutigen Mantels überschreiten, und machen eine Bildung in einem "mantle plume" wahrscheinlich (Puchtel et al., 1998).

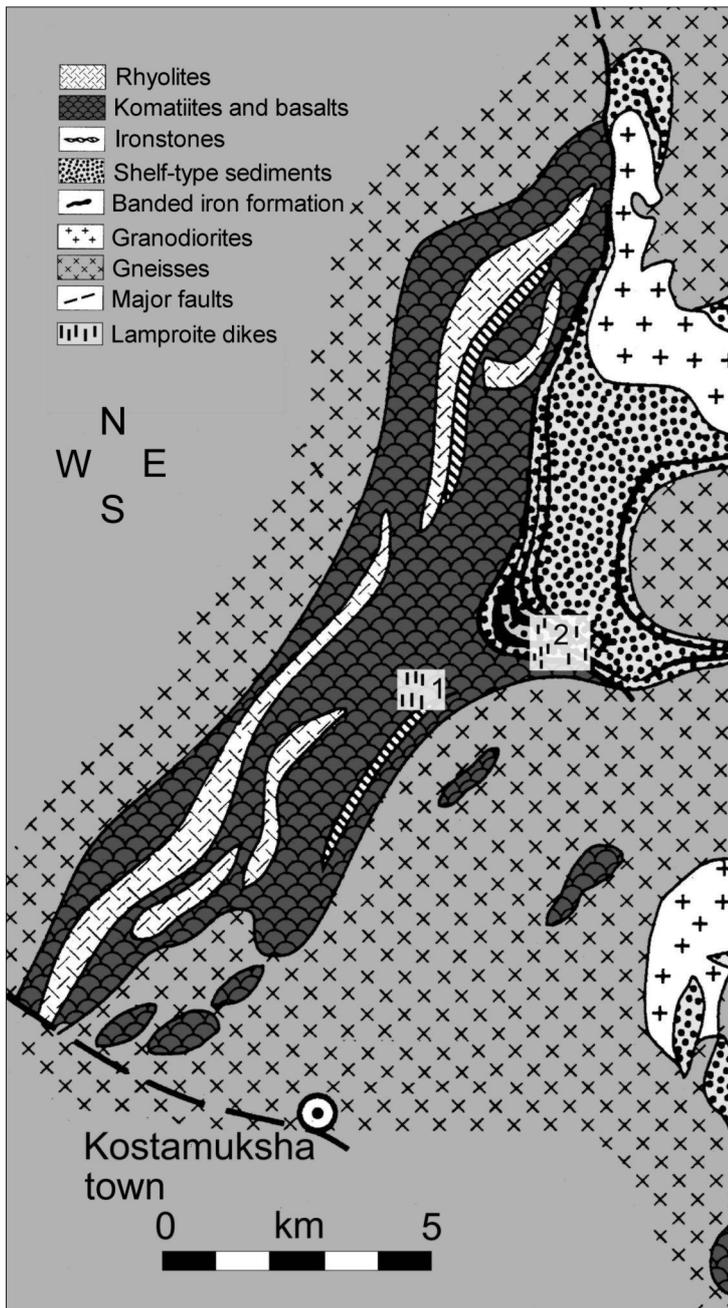


Abb. 1.2 Vereinfachte geologische Karte des Gebiets um Kostamuksha nach Puchtel et al. (1998).



Abb. 1.3 Tagebaugelände nahe Kostamuksha entspricht Lokation 1 in Abb. 1.2.



Abb. 1.4 Lamproitgang KL D28. Breite ca. 80 cm.

In Kostamuksha erfolgte die Probennahme in einer Mine, in der eisenhaltiger Quarzit im Tagebau gefördert wird (Abb. 1.3). Die Lamproitgänge von Kostamuksha haben eine Breite von wenigen Dezimetern bis zu wenigen Metern, ihre Länge kann mehrere hundert Meter betragen (Abb. 1.4). Da der Tagebau ständig in Betrieb ist und so wenig verwittertes Probenmaterial an die Oberfläche gelangt, ist die Probennahme hier besonders im Hinblick auf Edelgasuntersuchungen sinnvoll. Eine verwitterungsbedingte Betonung der krustalen und atmosphärischen Komponenten kann so weitgehend ausgeschlossen werden. Weiterhin verhindert die kurze Expositionszeit an der Oberfläche die Bildung signifikanter Mengen kosmogener Nuklide, insbesondere ^3He und ^{21}Ne , wodurch die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung ebenfalls verändert werden kann.

Eine eigene Probennahme in Poria Guba bzw. Kandalaksha scheiterte an der finanziellen Lage des russischen Partnerinstituts IPGG. Die hier untersuchten Proben stammen aus dem Fundus des IPGG und wurden von Dr. Kirill Lokhov im Jahr 1997 überbracht.

1.3. Allgemeine Petrologie von Lamproiten und Kimberliten

Kimberlite und Lamproite und die von ihnen geförderten Mantelxenolithe (z. B. Diamanten) liefern Informationen über die Druck- und Temperaturbedingungen des tiefen subkontinentalen Mantels. Kimberlit- und Lamproitvulkanismus tritt hauptsächlich in präkambrischen Kontinentalkernen auf. Das Volumen der weltweit bekannten Lamproitvorkommen wird auf ca. 75 km^3 geschätzt, bei Kimberliten beträgt es ca. 5000 km^3 (Mitchell, 1991). Damit gehören insbesondere Lamproite zu den seltensten Gesteinen überhaupt.

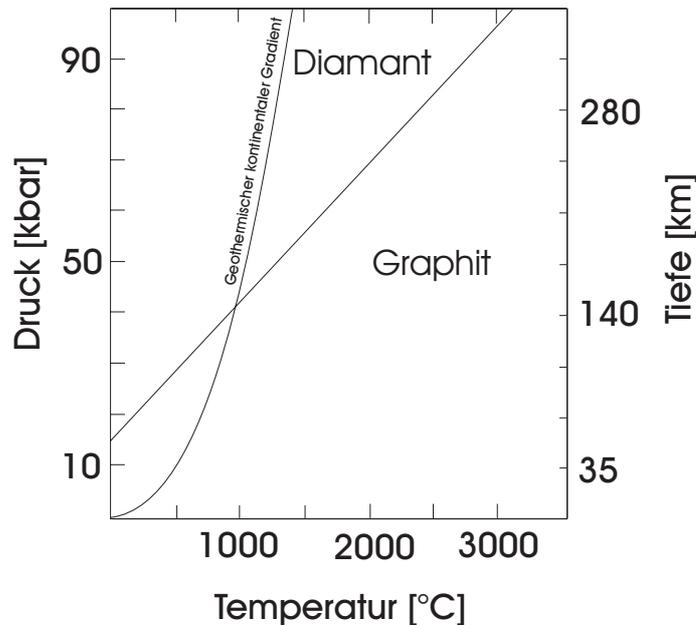
Die Interaktion mit fluiden Phasen ist verantwortlich für die Entstehung des Kimberlit- bzw. Lamproitmagma, welches spezifisch leichter als das umgebende Mantelmaterial ist. Der hohe Anteil bestimmter Ionen und Moleküle (K^+ , H_2O , F^- , CO_2 und andere) bewirkt eine geringe Viskosität des Magmas, eine Voraussetzung für einen schnellen Aufstieg. Dieser erfolgt durch vorhandene "Schwachstellen" in der Lithosphäre. Krustale Kontamination sollte aufgrund des rapiden Aufstiegs (z. B. Kelley und Wartho, 2000) für ihre Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein Indiz für den schnellen Aufstieg der Magmen sind Diamantvorkommen, denn unter hohen Temperaturen und oxidierenden Bedingungen reagieren Diamanten in kurzer Zeit zu CO_2 . Die Existenz von Diamanten gibt weiterhin einen Hinweis auf die Entstehungstiefe der Magmen, da Diamanten nur unter Druck- und Temperaturbedingungen stabil sind, die unter Kontinenten in Tiefen von über 140 km herrschen (Abb. 1.5).

Sowohl Kimberlite als auch Lamproite besitzen eine feinkörnige, mikrokristalline Grundmasse, in welche Phänokristalle eingebettet sein können. Diese Grundmasse kann im Falle der Lamproite dominiert sein von (Ti-reichem, Al-armem) Phlogopit, Olivin (Forsterit), (Al- und Na-armem) Diopsid, (Fe-reichem) Leucit oder (Fe-reichem) Sanidin. Daneben können Apatit, Perovskit, Chromit, Magnetit, Quarz, Kalifeldspat und Calcit als Akzessorien auftreten. Die Grundmasse von Kimberliten besteht aus Phlogopit, Olivin, Spinell, Perovskit, Ilmenit, Diopsid, Apatit oder Serpentin. Als Phänokristalle kommen in Kimberliten und Lamproiten meist Olivin und Phlogopit vor. Kimberlite sind prinzipiell stärker durch Minerale des tieferen, Lamproite durch Minerale des oberen Mantels geprägt.

Typisch für Kimberlite und Lamproite sind die im Vergleich zu ozeanischen Basalten hohen Gehalte an inkompatiblen Elementen. So liegen z. B. Konzentrationen an Kalium (angegeben als K_2O) bei 3 -9 %, das Verhältnis $K_2O/Na_2O >3$. Typische Konzentrationen an TiO_2 betragen 1-7 %. Die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen wie CO_2 und H_2O können bis zu 5 % betragen.

Abb. 1.5 p-T Diagramm von Kohlenstoff. Der kontinentale geothermische Gradient ermöglicht Diamantbildung erst ab ca. 140 km Tiefe.



Lamproite und Lamprophyre

Eine Zuordnung der Lamproite zu den Lamprophyren war lange umstritten. Gemeinsamkeiten in der Mineralzusammensetzung legten eine solche Zuordnung nahe. So sind z. B. Lamprophyre bekannt, die aus Phänokristallen von Phlogopit zusammen mit Klinopyroxen in einer Matrix aus Kalifeldspat bestehen.

Neuere geochemische und mineralogische Daten zeigen jedoch deutliche Unterschiede zwischen Lamproiten und lamprophyrischen Gesteinen (Mitchell und Bergmann, 1991). Allgemein wird heute davon ausgegangen, dass es sich um verschiedene Gesteine handelt.

1.4. Charakterisierung eigener Proben sowie Ergebnisse aus russischen Untersuchungen

Untersuchungen zur Geochemie der Edelgase in Kimberliten und Lamproiten fanden an insgesamt 23 Gesamtgesteinsproben und 15 Separaten von gesteinsbildenden Mineralen statt. Die untersuchten Proben haben eine graue bis braune Farbe und bestehen aus einer feinkörnigen Grundmasse, in welche Phänokristalle eingebettet sein können.

Die Grundmasse der Kostamuksha-Lamproite besteht aus Phlogopit, Olivin, Klinopyroxen und Amphibol. Als Phänokristalle treten Olivin und Phlogopit auf. Anhand ihrer Zusammensetzung

können sie als Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Olivin-Lamproite bzw. Pyroxen-Phlogopit-Lamproite klassifiziert werden.

Die Poria Guba-Lamproite setzen sich aus einer Grundmasse aus Phlogopit und Orthoklas sowie Phänokristallen von Pyroxen, Amphibol, Phlogopit und Orthoklas zusammen. Anhand ihrer Zusammensetzung sind sie als Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas-Lamproite bzw. Amphibol-Phlogopit-Orthoklas-Lamproite zu bezeichnen.

Poria Guba- und Kandalaksha-Kimberlite bestehen aus einer Grundmasse von Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas, in die Phänokristalle von Phlogopit und Orthoklas eingebettet sind.

In allen Proben ist Olivin meist nahezu vollständig serpentinisiert; auch treten Chlorit, Eisenoxide sowie Karbonat als sekundäre Minerale auf. Diamantvorkommen wurden von den russischen Kollegen für die Proben KL D20 und KL D26 aus Kostamuksha angegeben. In 60 kg Probenmaterial von Lamproit KL D26 wurden jedoch nur sehr wenige Diamanten gefunden. Deren Durchmesser beträgt $< 1\text{ mm}$.

Abb. 1.6 Dünnschliffbild des Lamproiten KL D20. Mitte: Phlogopit, unten rechts: Alterierter Klinopyroxen. Ausschnittgröße ca. $100 \times 115 \mu\text{m}$



Die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Gesamtgesteinsproben sowie ihren Zustand bei der Gasextraktion (gemahlen oder ungemahlen) zeigt Tab. 1.1. Da die Untersuchungen der Edelgaszusammensetzung von Fluideinschlüssen einen Schwerpunkt dieser Arbeit bilden sollten, erfolgten sowohl mechanische als auch thermische Gasextraktion vorzugsweise an ungemahlenem Material. Lediglich eine Gesamtgesteinsprobe (KL D26-II) wurde vor der thermischen Entgasung gemahlen.

Die Separation von Mineralen aus Gesamtgesteinsproben erfolgte in Russland, da die hierzu notwendige Probenmenge nicht direkt nach Deutschland überführt werden konnte. Die Mineralseparation erforderte u. a. das Mahlen der Minerale ($< 63 \mu\text{m}$ Korngröße), wodurch der Grossteil der in Fluideinschlüssen gebundenen Edelgase entwich. Aufgrund des relativ hohen Verwitterungsgrades lieferte die Mineralseparation aus 60 kg Gesamtgestein von KL D26 nur sehr

geringe Mengen an Mineralseparaten. Aus zwei Gesamtgesteinsproben konnten im GFZ Potsdam jedoch Phänokristalle per Hand separiert werden (KL 4016 car und PGK 12a ph-II).

Die mechanische Gasfreisetzung aus Gesamtgesteinsproben erfolgte aus jeweils ca. 400mg gebrochenen und ungemahlene Materials. Die hierbei extrahierten Gasmengen sind z. T. nur unwesentlich grösser als typische Blindwerte. In Anbetracht der zu erwartenden Gasmengen bei der Extraktion aus deutlich geringeren Probenmengen bereits gemahlener Minerale erschien eine mechanische Gasextraktion aus Mineralseparaten nicht sinnvoll. Tabelle 1.2 gibt eine Übersicht über die untersuchten Minerale.

Neben den Edelgasanalysen erfolgte im GFZ Potsdam eine erneute Bestimmung der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der zugeschickten Gesamtgesteinsproben sowie einiger Mineralseparate. Zum einen konnte die Qualität der russischen Messergebnisse nicht immer als besonders hoch erachtet werden (Lokhov, pers. Mitteilung). Weiterhin sollte der Einfluss von Probenheterogenität minimiert werden, da sowohl die Edelgasuntersuchungen als auch die Haupt- und Spurenelementbestimmung zwar nicht an identischem, aber doch an räumlich sehr eng benachbartem Probenmaterial erfolgen konnte. Es wurden bestimmt:

- Spurenelemente in allen Gesamtgesteinsproben und einigen Mineralen (ICP-MS),
- F⁻ in allen Gesamtgesteinsproben und einigen Mineralen nach Pyrohydrolyse (Ionensensitive Elektrode),
- Hauptelemente in allen Gesamtgesteinsproben (ICP-AES und RFA),
- CO₂ und H₂O in allen Gesamtgesteinsproben (IR-Spektroskopie),
- Hauptelemente in verschiedenen Mineralen (Elektronenstrahl-Mikrosonde).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen befinden sich im Anhang.

Tab. 1.1 Mineralogische Zusammensetzung sowie Probenzustand der untersuchten Gesamtgesteinsproben vor der Gasextraktion.

Probenbezeichnung	Klassifikation	Probenzustand bei der Gasextraktion
KL D20	Pyroxen-Phlogopit-Olivin Lamproit*	ungemahlen
KL D20cr	Pyroxen-Phlogopit-Olivin Lamproit*	ungemahlen
KL D21-I	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KL D21-II	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KL D21cr	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KL D26-I	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Olivin Lamproit*	ungemahlen
KL D26-II	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Olivin Lamproit*	gemahlen (< 63 µm)
KL D26cr	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Olivin Lamproit*	ungemahlen
KL D28	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KL D28cr-I	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KL D28cr-II	Pyroxen-Phlogopit Lamproit	ungemahlen
KQ S1	Quarzit	ungemahlen
KQ S1cr	Quarzit	ungemahlen

Probenbezeichnung	Klassifikation	Probenzustand bei der Gasextraktion
PGL 12/2-I	Pyroxen-Amphibol-Phlogopit-Orthoklas Lamproit	ungemahlen
PGL 12/2-II	Pyroxen-Amphibol-Phlogopit-Orthoklas Lamproit	ungemahlen
PGL 3818	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Lamproit	ungemahlen
PGL 3818cr	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Lamproit	ungemahlen
PGK 12a	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Kimberlit	ungemahlen
PGK 12a cr	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Kimberlit	ungemahlen
PGK 13b	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Kimberlit	ungemahlen
PGK 13b cr	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Kimberlit	ungemahlen
KK 3631	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Kimberlit	ungemahlen
KK 3631cr	Amphibol-Pyroxen-Phlogopit-Orthoklas Kimberlit	ungemahlen

* in diesen Proben wurden Diamanten nachgewiesen.

Tab. 1.2 Für Edelgasanalysen verwendete Mineralseparate sowie deren Zustand vor der Gasextraktion.

Probenbezeichnung	Mineral	Probenzustand bei der Gasextraktion
KL 1-4 ph	Phlogopit	gemahlen (< 63 µm)
KL D20 ph	Phlogopit	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 ph	Phlogopit	gemahlen (< 63 µm)
KL D28 ph	Phlogopit	gemahlen (< 63 µm)
KL 4016 car	Karbonat	ungemahlen
KL D26 car	Karbonat	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 kfs	Kalifeldspat	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 qz	Quarz	gemahlen (< 63 µm)
KL D28 kfs	Kalifeldspat	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 cpx-I	Klinopyroxen	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 cpx-II	Klinopyroxen	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 amp-I	Amphibol	gemahlen (< 63 µm)
KL D26 amp-II	Amphibol	gemahlen (< 63 µm)
PGK 12a ph-I	Phlogopit	gemahlen (< 63 µm)
PGK 12a ph-II	Phlogopit	ungemahlen

Ergebnisse der russischen Untersuchungen

Von russischer Seite aus erfolgten Untersuchungen an Lamproiten aus Kostamuksha und Poria Guba zur Sr- und Nd-Isotopengeochemie, zur LREE-Geochemie (Light Rare Earth Elements), zur

Geochronologie (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd) sowie zur Zusammensetzung fluider Phasen an chemisch aktiven Gasen. Diese Untersuchungen erfolgten am IPGG (Institute for Precambrian Geology and Geochronology) in St. Petersburg.

Die geochronologischen Untersuchungen ergaben für den Lamproitvulkanismus in Kostamuksha ein Alter von 1230 ± 5 Ma; das Alter des Lamproitvulkanismus in Poria Guba wurde mit 1720 ± 8 Ma bestimmt (Nikitina et al., 1999). Der Lamproitvulkanismus in Poria Guba steht vermutlich in Zusammenhang mit der Kollision des Belomorian-Lappland-Gürtels mit dem Kola-Kraton, die vor 1,75 Ga erfolgte. Poria Guba liegt an der Grenze zwischen beiden Regionen. Die Lamproite aus Kostamuksha sind dagegen typische Vertreter eines kontinentalen Intraplatten-Vulkanismus.

Die geochemischen Daten zeigen für Lamproite von beiden Lokationen die Anwesenheit zweier verschiedener Mantelquellen: Eine aus einer angereicherten Mantelquelle stammende Komponente neben einer Komponente des verarmten Mantels. Krustale Kontamination der Lamproitmagen nach der Eruption scheint anhand der H₂O- und CO₂-Gehalte der Proben vernachlässigbar. Diese sind mehrere Größenordnungen höher als im umgebenden Gestein. Weitere Ausführungen finden sich in Belyatskii et al. (1997) und Nikitina et al. (1999).

Probenbezeichnung

Zum besseren Verständnis wurden die russischen Probenbezeichnungen nicht direkt übernommen; die hier verwendeten Probenbezeichnungen setzen sich vielmehr aus drei Teilen zusammen. Hierbei bezeichnet der erste Buchstabenblock Probenlokation und Gesteinstyp:

KKKandalaksha Kimberlit
KLKostamuksha Lamproit
KQKostamuksha Quarzit
PGK.....Poria Guba Kimberlit
PGLPoria Guba Lamproit

Es folgt der von russischer Seite angegebene Probenname, wie er auch in den Veröffentlichungen (Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999) verwendet wird. Bei Mineralseparaten schliesst sich ein Kürzel für das jeweilige Mineral an (Tab. 1.2).

Die Abkürzung "cr" hinter einigen Gesamtgesteinsproben steht für mechanische Gasextraktion ("crushing"). Die thermische Entgasung durch stufenweises Aufheizen war die am häufigsten angewandte Methode der Gasfreisetzung. Für Mineralseparate erfolgte ausschließlich thermische Gasfreisetzung. Eine nähere Bezeichnung für thermische Gasfreisetzung erfolgt daher nicht.

Da thermische und mechanische Gasextraktion von Gesamtgesteinsproben nicht an identischem Probenmaterial stattfinden konnte, kann ein Einfluss von Probeninhomogenität auf die Edelgaszusammensetzung prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. Dieser wurde daher in einigen Fällen durch mehrere Analysen von Material der gleichen Probe überprüft. Römische Ziffern am Ende der Probenbezeichnung stehen für mehrere Edelgasmessungen der gleichen Probe.

Geochemie der Edelgase

2.1. Edelgase als geochemische Tracer

Die Zusammensetzung der Edelgase in einem bestimmten Reservoir (z. B. Mantel, Kruste, Atmosphäre) kann im Gegensatz zur Zusammensetzung chemisch aktiver Elemente ausschließlich durch physikalische Prozesse verändert werden. Diese Prozesse umfassen die Produktion bestimmter Edelgasnuklide durch Kernreaktionen, Transportprozesse wie die Diffusion und Verteilungsprozesse, verursacht durch unterschiedliche Löslichkeit. Während sich Diffusion sowohl auf die Element- und Nuklidverhältnisse als auch auf Isotopenverhältnisse auswirken kann, ist das Löslichkeitsverhalten der Edelgase hauptsächlich vom Atomradius abhängig und wirkt sich daher nur auf die Elementverteilung aus.

Unter geologisch relevanten Bedingungen gehen Edelgase keine chemischen Bindungen ein und unterliegen daher keiner chemischen Fraktionierung. Chemischer Fraktionierung können aber die Elemente unterliegen, welche durch natürliche Kernprozesse Edelgasnuklide produzieren (U, Th, K, F, O und weitere).

Die Edelgase können durch die Angabe von *Isotopenverhältnissen* (z. B. $^3\text{He}/^4\text{He}$), *Nuklidverhältnissen* (z. B. $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$), *Elementverhältnissen* (z. B. He/Ne) sowie von *Absolutkonzentrationen* unterschiedliche geochemische Informationen liefern.

Da sich die Isotopenzusammensetzungen der Edelgase in verschiedenen Reservoiren (unterer Mantel, oberer Mantel, Kruste, Atmosphäre) z. T. erheblich unterscheiden (z.B. Ozima und Podosek, 1983; Mamyrin und Tolstikhin, 1984), können *Isotopenverhältnisse* zur Bestimmung der Herkunft einer Probe herangezogen werden. Daneben können Isotopenverhältnisse weitere Informationen liefern: Da einzelne Edelgasisotope vorwiegend primordial sind (^3He , ^{20}Ne , ^{36}Ar), bei anderen dagegen die Bildung durch Kernprozesse überwiegt (^4He , ^{40}Ar), lassen sich z. B. anhand der Edelgas-Isotopenzusammensetzungen von Mantelproben Aussagen zum Entgasungszustand des Erdmantels machen (Porcelli und Wasserburg, 1995a, 1995b; O'Nions und Tolstikhin, 1996; Allègre, 1997).

Auf die *Nuklid- und Elementverhältnisse* kann Diffusion im Vergleich zu Isotopenverhältnissen wegen der grösseren Massenunterschiede einen stärkeren Einfluss haben. Da zusätzliche Fraktionierungsprozesse anhand der unterschiedlichen Atomradien möglich sind, ist eine Charakterisierung unterschiedlicher Reservoire anhand von Nuklidverhältnissen schwieriger. Umgekehrt können Nuklidverhältnisse sowie Elementverhältnisse Informationen zu Prozessen wie Löslichkeit der Edelgase in einer Phase sowie Verteilung der Edelgase zwischen verschiedenen Phasen liefern (Carroll und Draper, 1994; Fisher, 1997).

Edelgas-Absolutkonzentrationen werden hauptsächlich für Altersbestimmungen verwendet. Bei bekanntem Probenalter können z. B. auch Diffusionsverluste berechnet werden.

2.2. Natürliche Edelgasreservoirs

Die Isotopenverhältnisse unterschiedlicher Reservoirs sind in Tab. 2.1 und Tab. 2.2 zusammengefasst. Eine grafische Darstellung der Helium- und Neon-Isotopenzusammensetzung unterschiedlicher Reservoirs zeigt Abb. 2.1 bzw. Abb. 2.2.

2.2.1. Solare und planetare Edelgaszusammensetzung

Allgemein wird davon ausgegangen, dass vor der Bildung von Sonne und Planeten vor ca. 4,55 Ga eine einheitliche Elementzusammensetzung im Sonnensystem herrschte. Diese Zusammensetzung wird als *primordial* bezeichnet. Die primordialen Häufigkeiten der verschiedenen Elemente sind durch ihre Bildung während verschiedener Nukleosyntheseprozesse bestimmt. Die Seltenheit der Edelgase auf terrestrischen Planeten ist auf spätere Fraktionierungsprozesse zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Edelgaszusammensetzung der primitivsten Meteorite (kohlige Chondrite) fanden sich zwei verschiedene Verteilungsmuster, die für sich jeweils recht einheitlich zusammengesetzt sind. Man bezeichnet sie als *solare* und *planetare* Muster.

Edelgase mit solarem Muster entstammen dem Sonnenwind. Ihre Zusammensetzung unterscheidet sich von der primordialen Häufigkeit durch den Verlust an leichteren Edelgasen. Das Xe/He-Elementverhältnis des Sonnenwinds ist ca. 10-20 mal größer als die primordiale Zusammensetzung (Ozima und Podosek, 1983). Für die Elementfraktionierung ist wahrscheinlich unterschiedliches Diffusions- und Adsorptionsverhalten der Edelgase verantwortlich.

Das planetare Muster ist ebenso wie das solare recht einheitlich, jedoch ist dessen Herkunft bis heute nicht klar. Materie mit planetarer Edelgaszusammensetzung wurde im Gegensatz zu Materie mit solarer Verteilung noch nicht eindeutig auf der Erde nachgewiesen. Ob sich in der Atmosphäre eine planetare Komponente befindet, ist umstritten. Die Häufigkeiten von Neon, Argon und Krypton entsprechen zwar dem planetaren Muster, ein Defizit an Xenon im Vergleich zur planetaren Komposition um den Faktor 23 macht jedoch die Existenz einer planetaren Komponente in der Atmosphäre ungewiss. Helium kann nicht zum Vergleich herangezogen werden, da es aus der Atmosphäre in den Weltraum entweicht.

Der Nachweis einer planetaren Komponente auf der Erde könnte die ungelöste Frage nach der atmosphärischen Neonzusammensetzung klären helfen, welche einerseits als Mischung einer solaren mit einer planetaren Komponente gedeutet werden kann. Andererseits können auch Diffusionsprozesse in einem frühen Stadium des Sonnensystems für die heutigen Neon-Isotopenverhältnisse der Atmosphäre verantwortlich sein: Eine stark aufgeblähte und erhitzte Protoatmosphäre in einem T-Tauri-Stadium der Sonne könnte die Unterschiede der $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse des Mantels (13,5) und der Atmosphäre (9,8) aufgrund von Massenfraktionierung bei der Diffusion erklären (z. B. Farley und Poreda, 1992). Fraktionierende Diffusion einer Protoatmosphäre in einer frühen Phase der Erde sollte sich jedoch auch in der $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverteilung widerspiegeln, diese jedoch ist in allen irdischen Reservoirs einheitlich.

Nach beiden Modellen sollte die Luft jedoch weniger ^{21}Ne enthalten (Abb. 2.2). Vermutlich wurde die Atmosphäre später durch ^{21}Ne aus Kernprozessen angereichert.

2.2.2. Ozeanischer und subkontinentaler Erdmantel

Der ozeanische Mantel

Mitte der 60er Jahre setzte sich die Erkenntnis durch, dass die treibende Kraft der Plattentektonik Mantelkonvektion ist. Durch Mantelkonvektion wird Material des Mantels an den mittelozeanischen Rücken an die Oberfläche gefördert (MORB = **M**id **O**cean **R**idge **B**asalt). Weiteres Material des subozeanischen Mantels entstammt dem Hot-Spot-Vulkanismus (OIB = **O**cean **I**sland **B**asalts).

Sowohl MORB als auch OIB sind im Vergleich zu den Mantelregionen, aus denen sie stammen, an inkompatiblen Elementen angereichert. Die Mantelquelle von MORB ist an inkompatiblen Elementen im Vergleich zur Kruste verarmt, bei OIB weniger verarmt und teilweise sogar angereichert. Daraus entwickelte man in den 70er Jahren das Modell eines geschichteten Mantels mit zwei voneinander unabhängigen Mantelregionen. Als Quelle von MORB vermutete man eine durch Bildung ozeanischer Kruste an inkompatiblen Elementen bereits verarmte obere Mantelregion. OIB sollte dagegen einer unteren Mantelregion mit einer ursprünglichen, primitiven Zusammensetzung entstammen und durch sog. "mantle-plumes", d. h. regional begrenzt aufsteigendes Material des tiefen Mantels nach oben gefördert werden (Hofmann, 1997). Das Modell wird durch geophysikalische Messungen (seismische Diskontinuität bei 670 km) und durch einen Vergleich von Wärmefluss mit Materiefluss an Helium aus dem Erdinnern (O'Nions und Oxburgh, 1983) gestützt.

Dieses einfache Mantelmodell erklärt jedoch nicht die im Vergleich mit MORB deutlich höhere Variabilität von OIB in der Element- und Isotopenzusammensetzung der inkompatiblen Elemente. Vermutet wird z. B. Transport von ozeanischer Kruste und (in geringerem Umfang) Sedimenten durch Subduktion in den tiefen Mantel (Hofmann, 1997).

Die Isotopenverhältnisse der Edelgase unterscheiden sich sowohl für MORB als auch für OIB von der atmosphärischen Zusammensetzung (Tab. 2.1). Überschüsse an ^3He und ^{20}Ne werden einer primordialen Quelle zugeschrieben, da die jeweiligen Isotopenverhältnisse $^3\text{He}/^4\text{He}$ und $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (Abb. 2.1 und 2.2) der solaren Zusammensetzung ($^3\text{He}/^4\text{He} \sim 4 \cdot 10^{-4}$; $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \sim 13,8$) ähneln. MORB ist in seiner Isotopenzusammensetzung im Vergleich zu OIB stärker radiogen (^4He , ^{40}Ar) bzw. nukleogen (z. B. ^{21}Ne aus der Reaktion $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$) geprägt, da die Mantelquelle von MORB stärker entgast ist. So lässt die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenzusammensetzung von MORB auf ein Mantel-Endglied mit einem Isotopenverhältnis von 40.000 schließen (Marty und Humbert, 1997), während die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenzusammensetzung von OIB mit ca. 6000 angenommen wird (Valbracht et al., 1997b).

Überschüsse an radiogenem ^{129}Xe aus dem β^- -Zerfall von ^{129}I in MORB im Vergleich zu OIB belegen aufgrund der geringen Halbwertszeit von ^{129}I (16 Ma) eine frühe Manteldifferenzierung.

Inwieweit subduzierte Edelgase zur Zusammensetzung des *unteren* Mantels beitragen oder ob sie bereits vorher entgasen (Hiyagon, 1994), ist noch unklar. Der Beitrag von atmosphärischem Argon zur Zusammensetzung des *oberen* Mantels ist gering. Da der obere Mantel als entgast angenommen wird, würden bereits geringe Konzentrationen subduzierter atmosphärischer Edelgase dessen Edelgas-Isotopenzusammensetzung signifikant verändern.

Der subkontinentale Mantel

Während es eine relativ große Anzahl an Edelgasdaten von jüngeren ozeanischen Basalten gibt (z.B. Sarda et al., 1988; Hiyagon et al., 1992; Honda et al., 1991; Rocholl et al., 1996; Niedermann et al., 1997; Niedermann und Bach, 1998; Bach und Niedermann, 1998), existieren nur wenig Edelgasinformationen über den alten subkontinentalen Mantel.

Edelgasuntersuchungen an Kontinentalen Riftbasalten (**CRB**) aus dem Massif Central, der Eifel und dem Pannonischen Becken (Dunai und Baur, 1995) liefern teilweise Neon-Isotopenzusammensetzungen, die gut mit MORB zu vereinbaren sind, teilweise aber $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse von bis zu 8, die unter dem Wert von 9,8 für Luft-Neon liegen. Addition von nukleogenem oder kosmogenem Neon ist anhand der $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse als Erklärung auszuschließen. Massenfraktionierung kann bei der Eruption zwar in den Laven auftreten, nicht aber in den mitgeführten Mantelxenolithen. Ein einfacher Fraktionierungsschritt reicht im übrigen nicht aus, eine solche Zusammensetzung zu erreichen. Interessant wären in diesem Zusammenhang $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, da sich hier ebenfalls Massenfraktionierung zeigen müsste. Diese werden jedoch von Dunai und Baur (1995) nicht angegeben. Ob eine planetare Komponente für die kleinen Neon-Isotopenverhältnisse verantwortlich ist, müssen weitere Untersuchungen klären. Andere kontinentale Mantelxenolithe zeigen MORB-ähnliches Neon mit einem erhöhten nukleogenen ^{21}Ne -Anteil aus der Produktion im subkontinentalen Mantel (Althaus, 1999).

Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von Proben des kontinentalen Mantels ist abhängig vom Alter der Proben. Rezente Proben unterscheiden sich in ihrer Helium-Isotopenzusammensetzung nur unwesentlich von Proben des oberen ozeanischen Mantels. Kamensky et al. (1990) geben ein Eruptionsalter von 1 Ga als Maximalwert zur Bestimmung eines Mantelursprungs in Proben an, die thermisch entgast wurden. Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis älterer Proben ist durch radiogenen Zuwachs an ^4He und gleichzeitige Diffusion nicht mehr vom krustalen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis zu unterscheiden. Lediglich einzelne Mineralphasen (Amphibol) sind gegen Diffusionsverluste von Helium besser geschützt.

2.2.3. Kontinentale Kruste und Atmosphäre

Die kontinentale Erdkruste ist an primordialen Edelgasen verarmt, ihre Isotopenzusammensetzung wird daher durch Edelgasnuklide aus Kernprozessen bestimmt. Die Mutternuklide der durch natürliche Kernreaktionen gebildeten Edelgasnuklide (U, Th und K) sind inkompatibel und daher in der Kruste im Vergleich zum Mantel angereichert. Beide Prozesse, Verarmung an primordialen Nukliden und Anreicherung an in-situ produzierten Nukliden durch Kernreaktionen, prägen die Isotopenzusammensetzung der Kruste (Tab. 2.1; Abb. 2.1 und 2.2). So wird das durchschnittliche $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis der Erdkruste mit $\sim 2 - 4 \times 10^{-8}$ durch die Produktion von ^4He aus dem Zerfall von U/Th und ^3He durch Einfangreaktionen von ^6Li bestimmt. Das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis der Erdkruste ist kleiner als der atmosphärische Wert, zurückzuführen auf nukleogenes ^{21}Ne und ^{22}Ne (Kap. 2.3.2.).

Entsprechend den nichtflüchtigen inkompatiblen Elementen, die sich nach ihrer Mobilisierung durch partielles Aufschmelzen des Mantels bevorzugt in der Kruste angereichert haben, ist die

Atmosphäre das Reservoir, in dem sich die ebenfalls inkompatiblen, aber flüchtigen Edelgase gesammelt haben bzw. sammeln. Eine Ausnahme bildet Helium. Da das Schwerefeld der Erde nicht stark genug ist, Helium in der Atmosphäre zurückzuhalten, diffundiert es nach einer durchschnittlichen Verweildauer von ca. 10^6 a in den Weltraum.

Die folgenden Tabellen (2.1 und 2.2) zeigen die Isotopenverhältnisse und normierten Edelgaskonzentrationen terrestrischer Reservoirs:

Tab. 2.1 Edelgas-Isotopenverhältnisse unterschiedlicher irdischer Reservoirs

Edelgas-isotopenverhältnisse	Atmosphäre	Kontinentale Kruste	OIB	MORB
$^3\text{He}/^4\text{He}$ (10^{-6})	1,38 ¹	0,02-0,04 ²	37 ⁵	11 ⁷
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	9,80 ¹	<9,80 ⁸	13,3 ³	12,5 ³
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	0,029 ¹	>0,029 ⁸	0,040 ³	0,059 ³
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	295,5 ¹	20.000 ⁷ (1.650-170.000)	5.000 ⁶ -6.000 ⁵	40.000 ⁴
$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	0,9832 ¹	0,99 ⁷ (0,97-1,01)	0,98 ⁷	1,05 ⁷ (1,02-1,11)
$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	0,3294 ¹	0,398 ⁷ (0,342-1,20)	0,33 ⁷ (0,326-0,334)	0,36 ⁷ (0,326-0,386)

- | | |
|-----------------------------|--|
| 1) Ozima und Podosek (1983) | 2) Mamyrin und Tolstikhin (1984) |
| 3) Niedermann et al. (1997) | 4) Marty und Humbert (1997) |
| 5) Valbracht et al. (1997a) | 6) Marty et al. (1998) |
| 7) Allègre et al. (1987) | 8) Krustales Endglied nach Kennedy et al. (1990) |

Tab. 2.2 Durchschnittliche Edelgas-Konzentrationen unterschiedlicher irdischer Reservoirs

Edelgas-konzentrationen	Atmosphäre ¹	Kontinentale Kruste ²	OIB ²	MORB ²
^3He (10^{-10}cm^3 STP/g)	0,000048	0,02 (0,0003-0,06)	0,26 (0,03-0,42)	2,66 (1,1-4,2)
^{20}Ne (10^{-10}cm^3 STP/g)	109	2,6 (1-5)	5,8 (0,5-8,0)	1,68 (0,8-3,9)
^{36}Ar (10^{-10}cm^3 STP/g)	208	12,7 (3-37)	8,6 (0,7-14,0)	0,74 (0,38-1,0)
^{84}Kr (10^{-12}cm^3 STP/g)	431	64 (17-117)	20,0 (1,5-32,1)	3,2 1,6-4,4
^{132}Xe (10^{-12}cm^3 STP/g)	15,5	4,6 (1,3-7,7)	1,05 (0,02-1,45)	0,46 (0,27-5,88)

- 1) Ozima und Podosek (1983), atmosphärische Konzentrationen bezogen auf die Masse der Erde ($5,976 \cdot 10^{27}$ g)
- 2) Allègre et al. (1987)

Die grafische Darstellung unterschiedlicher Edelgasreservoirs anhand ihrer Helium-Isotopenverhältnisse zeigt Abb. 2.1. Zur Darstellung ihrer Neon-Isotopenzusammensetzung eignet sich ein Drei-Isotopen-Diagramm (Abb. 2.2).

Abb. 2.1 Die Helium-Isotopenverhältnisse verschiedener Reservoirs unterscheiden sich um bis zu 3 Größenordnungen. Solare und planetare Zusammensetzung nach Ozima und Podosek (1983), übrige Isotopenverhältnisse siehe Tab. 2.1.

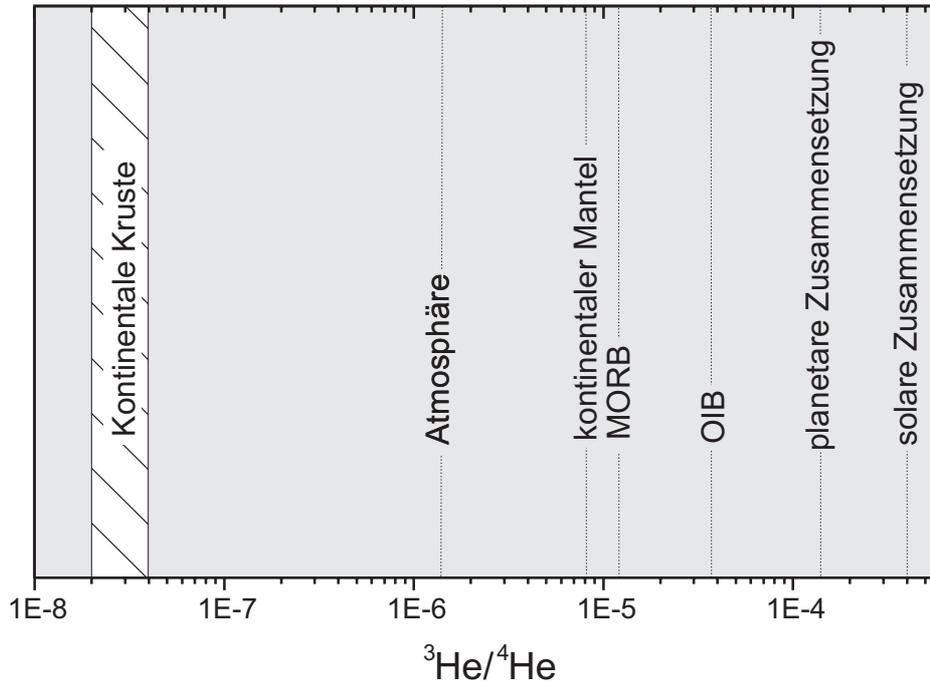
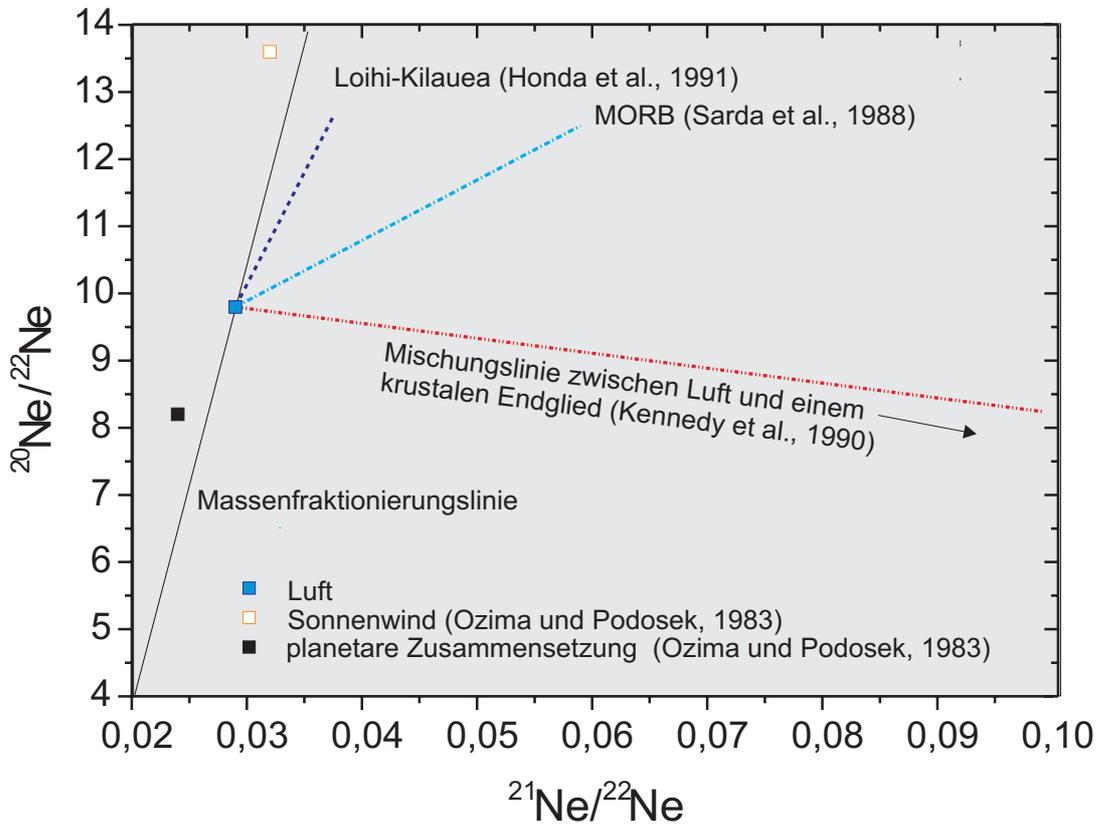


Abb. 2.2 Neon-Isotopenzusammensetzung unterschiedlicher Reservoirs, dargestellt in einem Drei-Isotopen-Diagramm. OIB-Proben liegen auf der Loihi-Kilauea Linie.



2.2.4. Literaturdaten zu Edelgasen in Kimberliten, Lamproiten und verwandten Gesteinen

Es gibt nur wenige veröffentlichte Untersuchungen zur Geochemie der Edelgase in Kimberliten, Lamproiten oder verwandten Gesteinen (z. B. Karbonatiten).

Kaneoka und Takaoka (1991) können afrikanischen Kimberliten anhand von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - und $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ -Isotopenverhältnissen mindestens drei verschiedene Mantelquellen zuordnen. Sie gehen in ihren Untersuchungen davon aus, dass unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für Helium und Argon und deren Mutternuklide (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th bzw. ^{40}K) zwischen Magma und mitgeführten Xenolithen zu erhöhten Verhältnissen von $^{36}\text{Ar}/\text{K}$ bzw. $^3\text{He}/(\text{U}+\text{Th})$ führen können.

Sasada et al. (1997) fanden in Karbonatiten Überschüsse im Vergleich zur atmosphärischen Zusammensetzung sowohl für ^{129}Xe als auch für die fissiogenen Xenonotope (Kap. 2.3.3.) ^{132}Xe , ^{134}Xe und ^{136}Xe . Diese Isotopensignatur gleicht derjenigen von MORB-Proben. Die Anwesenheit von Überschuss- ^{129}Xe , welches aus dem β^- -Zerfall von primordiales ^{129}I entstanden sein muss, macht eine Kontamination durch krustale Edelgase unwahrscheinlich. Ebenfalls wurden Überschüsse an ^{40}Ar nach Korrektur für in-situ-Produktion gefunden. Die Neon-Isotopenverhältnisse variieren sehr stark, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse liegen zwischen 0,01 und 10, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ zwischen 0,03 und 1,25. Verantwortlich hierfür ist die in-situ-Produktion von nukleogenem ^{21}Ne und ^{22}Ne durch natürliche Kernreaktionen (Kap. 2.3.2.).

Der vorliegenden Thematik kommt eine Veröffentlichung von Marty et al. (1998) am nächsten, welche Edelgasuntersuchungen an 380 Ma alten Karbonatiten der Kola-Halbinsel durchführten. Diese fanden im Gesamtgestein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse von bis zu 7 R_a (R_a bezeichnet das Helium-Isotopenverhältnis der Luft). In Fluideinschlüssen fanden sich noch höhere $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse von bis zu 19 R_a . In-situ-Produktion kann die erhöhten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse nicht erklären was ein Vergleich mit berechneten Produktionsverhältnissen (Mamyrin und Tolstikhin, 1984) zeigt. Die Neon-Isotopenverhältnisse liegen zwischen Luft und einem Mantelendglied mit $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} > 9,8$. Im Drei-Isotopendiagramm ergibt sich ein linearer Verlauf, der etwas stärker durch nukleogenes ^{21}Ne beeinflusst ist als bei OIB-Proben. Extrapolation auf ein solares $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis von 13,5 liefert ein $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis von 0,045. Gemessene $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse in den Fluideinschlüssen von bis zu 3000 liegen ebenfalls über dem atmosphärischen Wert. Aus einem Diagramm $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ bzw. $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ errechnet sich für das "Kola-Endglied" ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von ~ 5000 . Ein ähnlicher Wert wird auch für OIB angenommen und legt damit ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von 5000-6000 für den primitiven Mantel nahe. Unklar bleibt das im Vergleich mit dem solaren Wert zwei Größenordnungen höhere $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis (~ 18) für das von Marty et al. (1998) postulierte Mantel-Plume-Endglied. Da karbonatischer Vulkanismus mit Subduktion von ozeanischer Kruste in Verbindung gesetzt wird, bei der eine Elementfraktionierung der subduzierten Edelgase möglich ist, wird recyceltes Argon als Ursache angenommen.

2.3. Edelgasproduktion durch natürliche Kernprozesse

Neben der Produktion durch Nukleosynthese wurden und werden Edelgasisotope zusätzlich durch verschiedene natürliche Kernprozesse nachgebildet. Diese können spontan ablaufen (z.B. radioaktiver Zerfall) oder induziert werden (z.B. Kernumwandlung). Spontan ablaufende Reaktionen benötigen keine Aktivierungsenergie, da die emittierten Teilchen die Energiebarriere zwischen Anfangs- und Endzustand nicht überwinden, sondern durchtunneln. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur Masse der emittierten Teilchen ist, ist nicht die Spontanspaltung, sondern der α -Zerfall die bevorzugte Zerfallsart schwerer Kerne. Folgende Prozesse sind für die Bildung von Edelgasnukliden verantwortlich:

- Der radioaktive **Kernzerfall** unter Emission verschiedener Teilchen (α , β^+ , β^- , γ) oder Elektroneneinfang (radiogene Nuklide),
- Die **Kernumwandlung** (nukleogene Nuklide),
- Die spontane oder induzierte **Kernspaltung** schwerer Kerne (fissiogene Nuklide),
- Die **Kernzertrümmerung** durch kosmische Strahlung (kosmogene Nuklide).

2.3.1 Radiogene Edelgasnuklide

Durch radioaktiven Zerfall entsteht spontan aus einem Kern unter Emission von Teilchen ein leichteres Tochternuklid. Ein radioaktiver Zerfall ist nur dann möglich, wenn ein positiver Masseunterschied zwischen Ausgangs- und Endprodukt vorhanden ist. Da Masse und Energie nach Einstein äquivalent sind, entspricht die Massendifferenz zwischen Mutter- und Tochternuklid der Energiebilanz der Reaktion. Im einfachsten Fall geht ein Nuklid A durch Emission eines Teilchens x in das Nuklid B über:



Der radioaktive Zerfall folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung, d. h. die Zahl der zerfallenden Atome pro Zeiteinheit $-dN/dt$ ist proportional der Zahl der vorhandenen Atome:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N . \quad (2.2)$$

Hierbei ist λ die Zerfallskonstante. Die Anzahl der Atome N zu einem Zeitpunkt t lässt sich durch Integration (mit $N(t_0) = N_0$) bestimmen:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{t_0}^t dt \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda t \quad (\text{mit } t_0 = 0) \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (2.5)$$

Für durch Kernzerfall entstanden radiogen Edelgasnuklide lautet das Zerfallsgesetz bezogen auf eine produzierte Anzahl D :

$$\Rightarrow D = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (2.6)$$

Radiogene Edelgasnuklide sind ^4He , ^{40}Ar und ^{129}Xe . $^4\text{He}^{2+}$ ist synonym mit dem α -Teilchen und entsteht hauptsächlich als Produkt der Zerfallsreihen von ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U . In geringem Umfang wird es durch verschiedene Einfang- und Spaltungsreaktionen gebildet. Die Produktion von ^{40}Ar aus dem Zerfall von ^{40}K wird anhand der Anwendung zur Datierung (Geochronologie) in Kap. 2.3.5 näher diskutiert. Als Produkt des β^- -Zerfalls des bereits ausgelöschten Nuklids ^{129}I entstand in der Frühzeit der Erdgeschichte ^{129}Xe .

2.3.2. Nukleogene Edelgasnuklide

Nukleogenes Helium

Die Bildung von ^3He erfolgt neben der direkten Produktion durch Spontanspaltung von ^{238}U und ^{244}Pu über verschiedene Kernumwandlungsreaktionen. Bei diesen werden thermische Neutronen oder α -Teilchen hauptsächlich von Li eingefangen. Dabei wird zunächst ^3H gebildet, welches mit einer Halbwertszeit von 12 Jahren zu ^3He zerfällt. Für einen durchschnittlichen Gehalt an Li und U/Th in der Kruste (Manson und Moore, 1982) errechnen sich für die aufgeführten Reaktionen die in Tabelle 2.3 angegebenen Isotopenverhältnisse (Mamyrin und Tolstikhin, 1984).

Tab. 2.3 Bildungsprozesse von nukleogenem ^3He und resultierende $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse (nach Mamyrin und Tolstikhin, 1984) bei durchschnittlicher krustaler Zusammensetzung (Manson und Moore, 1982)

Reaktion	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (errechnet)
$^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He}$	$\sim 10^{-8}$
$^7\text{Li} (\alpha, 2\alpha) ^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He}$	$< 7 \times 10^{-9}$
$^7\text{Li} (\gamma, \alpha) ^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He}$	$\sim 10^{-13}$
$^{238}\text{U} (\text{sf}^1) ^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He}$	$\sim 8 \times 10^{-12}$

1) sf = spontaneous fission, Spontanspaltung

Für geologische Proben ist lediglich die erste Reaktion aufgrund des hohen Einfangquerschnitts von ${}^6\text{Li}$ für thermische Neutronen von Bedeutung. Die Bildungswahrscheinlichkeit des so erzeugten ${}^3\text{He}$ ist neben der Konzentration des Targetelements abhängig vom Fluss der Neutronen mit der notwendigen Energie. Dieser hängt ab vom Neutroneneinfangquerschnitt der umgebenden Atome, der Neutronenausbeute von (α, n) -Reaktionen der Nachbaratome und der Bremswirkung der Atome. Sind diese Parameter bekannt, lässt sich ein ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis aus in-situ-Produktion berechnen (Mamyrin und Tolstikhin, 1984). Angaben zur Berechnung finden sich in Kap. 4.1.1.

Nukleogene Neonisotope

Während ${}^{20}\text{Ne}$ fast ausschließlich primordial ist, entstehen die Isotope ${}^{21}\text{Ne}$ und ${}^{22}\text{Ne}$ auch über verschiedene Kernumwandlungsreaktionen. Die relative Produktion dieser Isotope in Mantel und Kruste (Yatsevich und Honda, 1990) zeigt Tabelle 2.4; der Berechnung liegt die durchschnittliche Zusammensetzung von Mantel und Kruste nach Manson und Moore (1982) zugrunde.

Tab. 2.4 Bildungsprozesse von nukleogenem ${}^{21}\text{Ne}$ und ${}^{22}\text{Ne}$ sowie relative Produktion in Mantel und Kruste nach Yatsevich und Honda (1990)

Isotop	Reaktion	Produktionsrate (%) Mantel	Produktionsrate (%) Kruste
${}^{21}\text{Ne}$	${}^{18}\text{O}(\alpha, n){}^{21}\text{Ne}$	96,43	99,94
	${}^{24}\text{Mg}(n, \alpha){}^{21}\text{Ne}$	3,57	0,06
${}^{22}\text{Ne}$	${}^{19}\text{F}(\alpha, n){}^{22}\text{Ne}(\beta^+){}^{22}\text{Ne}$	27,25	78,57
	${}^{19}\text{F}(\alpha, p){}^{22}\text{Ne}$	7,40	21,30
	${}^{25}\text{Mg}(n, \alpha){}^{22}\text{Ne}$	65,35	0,13

Da die Erdkruste an Magnesium im Vergleich zum Mantel verarmt ist, sind dort hauptsächlich die Reaktionen ${}^{18}\text{O}(\alpha, n){}^{21}\text{Ne}$ und ${}^{19}\text{F}(\alpha, n){}^{22}\text{Na}(\beta^+){}^{22}\text{Ne}$ für die Bildung nukleogener Neonisotope verantwortlich.

Experimentelle Arbeiten (Hünemohr, 1989) zeigen, dass in Mg-armen Mineralen das ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis über mehrere Größenordnungen dem O/F-Verhältnis proportional ist. Als Regressionsgleichung wird angegeben:

$$\log({}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}) = (1,038 \pm 0,021) \log({}^{18}\text{O}/{}^{19}\text{F}) + \log(2,2 \pm 0,3). \quad (2.7)$$

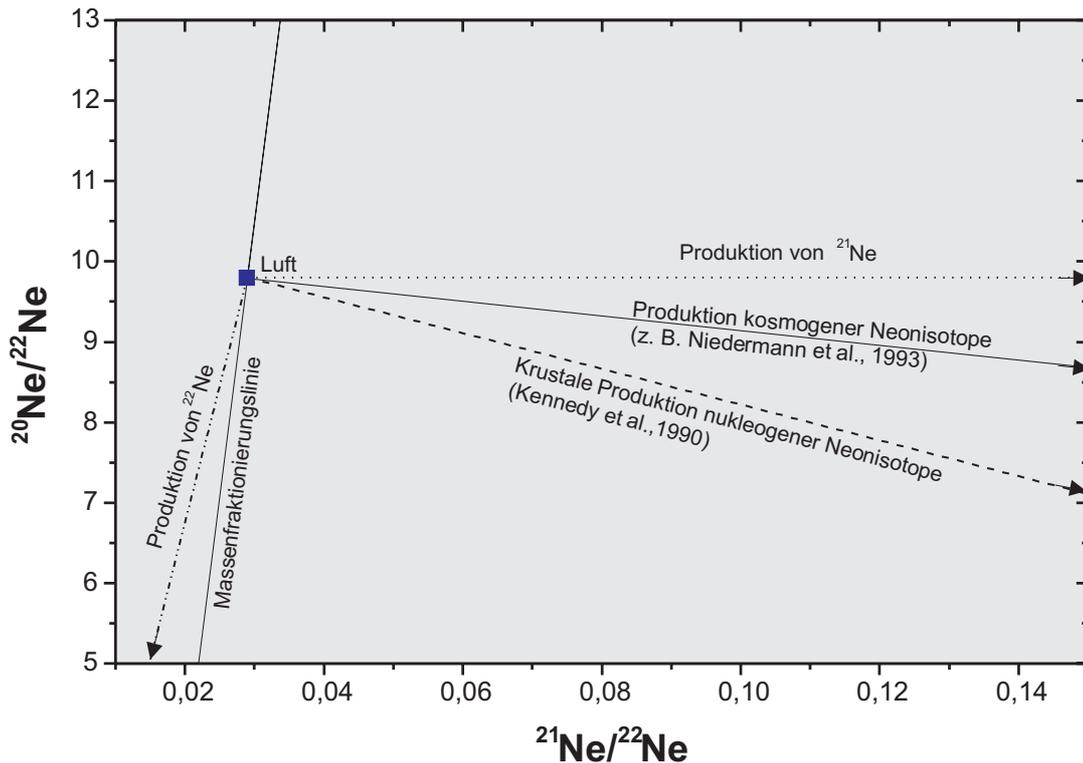
Über das durchschnittliche ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Bildungsverhältnis in krustalen Gesteine (0,45) errechnet sich ein O/F-Verhältnis der Kruste von ~ 110 . Das durchschnittliche O/F-Verhältnis der Kruste ist jedoch ~ 750 . Kennedy et al. (1990) führen diese Diskrepanz auf eine erhöhte Konzentration von Fluor in U/Th-reichen Mineralen oder in unmittelbarer Nähe solcher Minerale zurück. Die durchschnittliche Reichweite der α -Teilchen beträgt in Gestein nur ca. 10 - 40 μm .

Für Mantelgesteine muß zusätzlich die Bildung der Neonisotope durch Einfangreaktionen des Magnesiums berücksichtigt werden (Yatsevich und Honda, 1997), da der Mantel im Vergleich zur Kruste reicher an Mg ist und gleichzeitig ärmer an F ($\text{F}/\text{Mg} \sim 0,000076$; Manson und Moore, 1982). Lamproite weisen im Vergleich zur durchschnittlichen Zusammensetzung des Mantels hohe

Konzentrationen an Fluor auf (bis über 1%). Das F/Mg-Verhältnis liegt sogar über dem krustalen Verhältnis von $\sim 0,031$. Daher kann für Lamproite die Produktion von Neonisotopen über Einfangreaktionen des Mg vernachlässigt werden.

In einem Neon Drei-Isotopen-Diagramm (Abb. 2.3) werden Mischungslinien der Neon-Isotope aus verschiedenen Kernprozessen gezeigt, ausgehend von der Luftzusammensetzung.

Abb. 2.3 Neon Drei-Isotopen-Diagramm mit Produktionslinien für verschiedene Prozesse der Isotopenbildung, ausgehend von der Isotopenzusammensetzung von Luft.

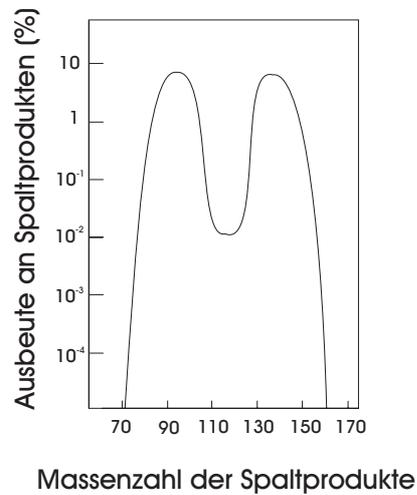


2.3.3. Fissiogene Edelgasnuklide

Oberhalb der Atommasse 230 sind alle Atomkerne instabil bezüglich Kernspaltung. Als Spaltprozesse treten spontane und n-induzierte Kernspaltung auf. Ungeradzahlige Kerne neigen zu n-induzierter Kernspaltung. Der Einfangquerschnitt ungeradzahliger Kerne für Neutronen ist größer als bei geradzahligen Kernen, da der entstehende Compoundkern (ein kurzlebiges Zwischenprodukt) geradzahlig und somit stabiler ist. So zerfallen die in geologischen Prozessen relevanten Kerne ^{238}U und ^{244}Pu spontan, während für ^{235}U die n-induzierte Spaltung bevorzugt ist.

Die Verteilungskurve der Spaltprodukte aus oben genannten Zerfallsprozessen zeigt für ^{238}U zwei Maxima bei den Massen 138 und 95 und ein lokales Minimum für symmetrische Spaltproduktverteilung. Bei anderen schweren Mutternukliden verschiebt sich die Lage der schweren Spaltprodukte mit steigender Masse des Mutternuklids zu höheren Massen, während das erste Maximum um die Masse 95 von der Masse des Mutternuklids unabhängig ist (Abb. 2.4).

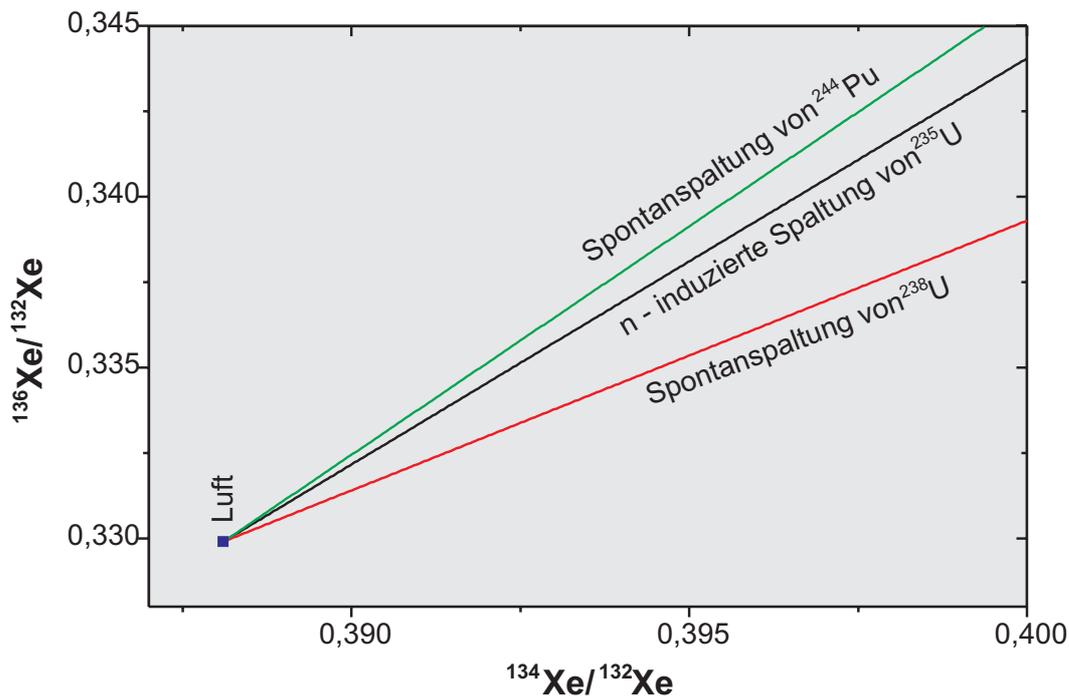
Abb.2.4 Massenverteilung von Spaltprodukten der Spontanspaltung von ^{238}U . Die Verteilungsfunktion hat einen bimodalen Verlauf. Nach Holleman und Wiberg (1985).



Die durch Kernspaltung hauptsächlich gebildeten Edelgasisotope sind ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe und ^{136}Xe sowie ^{84}Kr und ^{86}Kr . Die Ausbeute an ^{86}Kr , dem häufigsten fissiogenen Kryptonisotop, ist im Vergleich zu ^{136}Xe , dem häufigsten fissiogenen Xenonisotop, kleiner. Gleichzeitig ist der Anteil primordialer Isotope zur Gesamtmenge bei Krypton deutlich höher als bei Xenon. Daher wirken sich fissiogene Kryptonisotope weniger auf die Isotopenzusammensetzung des Krypton aus als fissiogene Xenonisotope auf die Isotopenzusammensetzung des Xenon.

Da die Isotopenverteilung der Spaltprodukte vom Mutternuklid abhängt, lässt sich in einem Drei-Isotopen-Diagramm ($^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$) die Art des Zerfallsprozesses diskriminieren (Abb. 2.5).

Abb. 2.5 Isotopenverteilung des Xenon bei verschiedenen Spaltprozessen. Nach Ozima und Podosek (1983).



Tab. 2.5 gibt eine Übersicht über die signifikante Produktion verschiedener Edelgasnuklide durch Kernreaktionen.

Tab. 2.5 Produktion verschiedener Edelgasnuklide durch unterschiedliche Kernprozesse

Isotop	Produktion durch Kernzerfall	Produktion durch Kerneinfang	Produktion durch Spontanspaltung
^3He	$^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He} \quad (t_{1/2} = 12 \text{ a})$	$^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H}$	-
^4He	$^{232}\text{Th} (6\alpha) ^{208}\text{Pb} \quad (t_{1/2} = 14,01 \times 10^9 \text{ a})$ $^{235}\text{U} (7\alpha) ^{207}\text{Pb} \quad (t_{1/2} = 0,738 \times 10^9 \text{ a})$ $^{238}\text{U} (8\alpha) ^{206}\text{Pb} \quad (t_{1/2} = 4,468 \times 10^9 \text{ a})$	-	-
^{20}Ne	-	-	-
^{21}Ne	-	$^{18}\text{O} (\alpha, n) ^{21}\text{Ne}$ $^{24}\text{Mg} (n, \alpha) ^{21}\text{Ne}$	-
^{22}Ne	$^{22}\text{Na} (\beta^+) ^{22}\text{Ne} \quad (t_{1/2} = 2,6 \text{ a})$	$^{19}\text{F} (\alpha, n) ^{22}\text{Ne}$ $^{25}\text{Mg} (n, \alpha) ^{22}\text{Ne}$	-
^{36}Ar	-	$^{35}\text{Cl} (n, \gamma) ^{36}\text{Ar}$	-
^{38}Ar	-	$^{35}\text{Cl} (\alpha, n) ^{38}\text{Ar}$	-
^{40}Ar	$^{40}\text{K} (\text{EC}^* \text{ oder } \beta^+) ^{40}\text{Ar} \quad (t_{1/2} = 1,25 \times 10^9 \text{ a})$	-	-
^{78}Kr	-	-	-
^{80}Kr	-	-	-
^{82}Kr	-	-	abgeschirmt
^{83}Kr	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{84}Kr	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{86}Kr	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{124}Xe	-	-	-
^{126}Xe	-	-	-
^{128}Xe	-	-	-
^{129}Xe	$^{129}\text{I} (\beta^-) ^{129}\text{Xe} \quad (t_{1/2} = 17 \times 10^6 \text{ a})$	-	-
^{130}Xe	-	-	abgeschirmt
^{131}Xe	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{132}Xe	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{134}Xe	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$
^{136}Xe	-	-	$^{238}\text{U} \quad (t_{1/2} = 4,47 \times 10^9 \text{ a})$ $^{244}\text{Pu} \quad (t_{1/2} = 8,2 \times 10^7 \text{ a})$

*EC = electron capture (Elektroneneinfang)

2.3.4. Kosmogene Edelgasnuklide

Durch hochenergetische kosmische Strahlung können Kernreaktionen ausgelöst werden, durch die u. a. Edelgasnuklide gebildet werden. Diese sog. Kernzertrümmerungsreaktionen ("Spallation") können direkt durch (primäre) Protonen aus der kosmischen Strahlung verursacht werden oder durch (sekundäre) Neutronen, die aus den Reaktionen der primären Strahlung mit Gasatomen der Atmosphäre stammen. Die Produktion kosmogener Nuklide ist neben der Bestrahlungsdauer auch von der Intensität der kosmischen Strahlung abhängig. Diese wiederum hängt ab

- von der geomagnetischen Breite der Probenlokation,
- von der Höhe der Probenlokation über dem Meeresspiegel,
- von einer möglichen Bedeckung der Probe, da die Reichweite der kosmischen Strahlung begrenzt ist. Ihre Halbwertstiefe beträgt in Gestein ca. 0,4 m.

Sind diese Parameter bekannt, kann aus der Menge kosmogener Nuklide auf die Dauer geschlossen werden, während der die Probe kosmischer Strahlung ausgesetzt war; d. h. ein sog. "Bestrahlungsalter" kann errechnet werden (z. B. Lal, 1988).

Signifikante Konzentrationsänderungen aufgrund der Produktion durch kosmische Strahlung sind nur bei solchen Nukliden zu beobachten, die in geringen Konzentrationen vorliegen. Hierzu zählen auch einige Edelgasisotope. Daher können Kernzertrümmerungsreaktionen deutliche Änderungen in der Konzentration dieser Edelgasisotope und in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bewirken. In Silikatgesteinen werden hauptsächlich Helium- und Neonisotope gebildet. Die Produktionsverhältnisse betragen für Heliumisotope $^3\text{He} : ^4\text{He} \sim 1 : 4$, für Neonisotope $^{20}\text{Ne} : ^{21}\text{Ne} : ^{22}\text{Ne} \sim 1 : 1 : 1$. Die Produktion kosmogener Neonisotope zeigt Abb. 2.3, ausgehend von atmosphärischer Zusammensetzung.

Konzentrationsänderungen durch Produktion aus kosmischer Strahlung sind für ^3He und ^{21}Ne wegen ihrer geringen Häufigkeit im Gestein am signifikantesten. Die Berechnung eines Bestrahlungsalters anhand kosmogener Edelgase erfolgt z. B. über die Produktion von ^{21}Ne in Quarz (Niedermann et al., 1994; Niedermann, 2000). Dieser weist eine einfache und definierte chemische Zusammensetzung auf.

Da Edelgasisotope durch kosmische Strahlung nur im Kristallgitter gebildet werden, zeigt ein Vergleich der Isotopenverhältnisse zwischen Gesteinsmatrix und Fluideinschlüssen, inwieweit kosmogene Isotope zur Zusammensetzung beitragen.

Hierbei zeigt sich für die untersuchten Gesamtgesteinsproben, dass keine signifikante Edelgasproduktion durch kosmische Strahlung stattgefunden hat (Kap. 4.1.1.) Die Proben aus Kostamuksha waren durch Quarzitbedeckung abgeschirmt, die vor Beginn des Tagebaus mindestens 30m mächtig war (Abb. 1.3). Die kurze Zeitspanne, während der die Proben nach Abbau des Quarzits kosmischer Strahlung ausgesetzt waren, reicht für eine signifikante Produktion kosmogener Nuklide nicht aus. Das Probenmaterial aus Poria Guba (Kimberlite und Lamproite) stammt zum Teil aus Bohrkernen (PGK 12a), diese und die übrigen Kimberlite waren russischen Angaben zufolge ebenfalls durch hohe Bedeckung abgeschirmt.

2.3.5. Geochronologie: Die K-Ar-Methode

Zur Datierung lassen sich folgende Edelgasisotope verwenden:

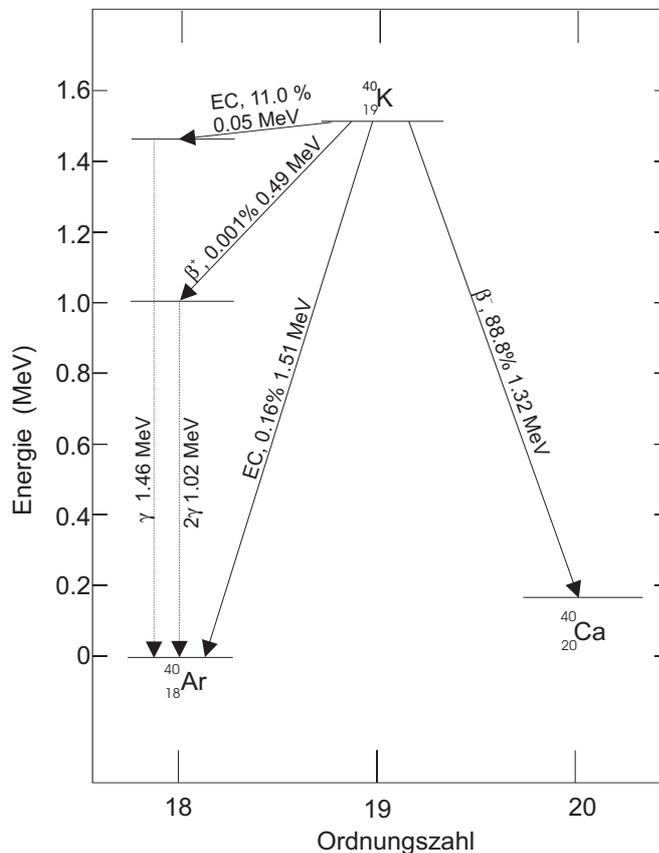
- radiogenes ^4He aus dem Zerfall von Uran bzw. Thorium,
- nukleogenes ^{21}Ne , gebildet über die Reaktion $^{18}\text{O} (\alpha, n)^{21}\text{Ne}$,
- fissionene Xenonisotope, gebildet aus der Spontanspaltung von ^{238}U ,
- radiogenes ^{40}Ar aus dem Zerfall von ^{40}K .

Datierung über radiogenes ^4He liefert infolge des hohen Diffusionsvermögens von Helium in den meisten Fällen lediglich Minimalalter.

Voraussetzungen für eine Datierung über nukleogenes Neon oder fissionenes Xenon sind, da die gebildeten Mengen dieser Isotope sehr klein sind, hohe Konzentrationen an Uran und Thorium. Dies beschränkt die Anwendung auf wenige Minerale wie z. B. Pechblende, Monazit und Zirkon (Eikenberg et al., 1993; Ragettli et al., 1994).

Das Element K besteht aus den drei Isotopen ^{39}K , ^{40}K und ^{41}K . Nach der Mattauschen Isobarenregel gibt es keine zwei benachbarten stabilen Kerne gleicher Teilchen-, aber unterschiedlicher Ladungszahl (sog. Isobaren), da der weniger stabile Kern direkt durch β -Zerfall in den stabileren übergehen kann (Keller, 1993). ^{40}K ist daher instabil und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 1,25 Ga (Steiger und Jäger, 1977) zu ^{40}Ca und ^{40}Ar (Abb. 2.6).

Abb. 2.6 Zerfallsschema von ^{40}K . Modifiziert nach Beckinsale und Gale (1969).



Obwohl der β^- -Zerfall zu ^{40}Ca mit $\sim 89\%$ der Hauptzerfallsprozess des ^{40}K ist, ist dessen Anwendung für Altersbestimmungen im Vergleich zur K-Ar-Methode beschränkt. Änderungen im Isotopenverhältnis $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ sind wegen der gewöhnlich hohen Konzentrationen an ^{40}Ca gering und limitieren eine Anwendung auf Gesteine mit einem hohen K/Ca-Verhältnis (Nelson und McCulloch, 1989).

Durch Elektroneneinfang und β^+ -Zerfall entsteht zu lediglich $\sim 11\%$ ^{40}Ar , jedoch sind Änderungen im Isotopenverhältnis für Argon wegen dessen geringerer Häufigkeit im Gestein signifikanter als für Ca. Kalium und Argon zählen zu den inkompatiblen Elementen, d. h. Kalium wurde in der Kruste im Vergleich zum Mantel angereichert, Argon in der Atmosphäre durch Ausgasen des Mantels. Somit eignet sich die Methode vor allem zur Datierung von K-reichen Mineralen wie Kalifeldspat, Kaliumglimmer und Hornblende. Datierung an Gesamtgesteinen liefern nur dann richtige Alter, wenn das am wenigsten Ar-retentive K-haltige Mineral kein Ar durch Diffusion verloren hat. Die natürliche Isotopenverteilung von Kalium ist für verschiedene Gesteinstypen konstant. Daher wird zur Konzentrationsbestimmung von ^{40}K die Gesamtkonzentration an Kalium ermittelt (z. B. flammenphotometrisch) und mit der natürlichen Isotopenverteilung $^{40}\text{K}/\text{K} = 0,0001167$ (Steiger und Jäger, 1977) multipliziert. Das K-Ar-Alter errechnet sich nach

$$t = \frac{1}{\lambda_{tot}} \ln \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}_r * \lambda_{tot}}{{}^{40}\text{K} * \lambda_{EC}} + 1 \right) \quad (2.8)$$

λ_{EC} = Zerfallskonstante für Elektroneneinfang

λ_{tot} = totale Zerfallskonstante

Der radiogene Anteil $^{40}\text{Ar}_r$ wird aus einer gemessenen ^{40}Ar -Konzentration $^{40}\text{Ar}_m$ durch Korrektur für atmosphärisches Argon bestimmt:

$${}^{40}\text{Ar}_r = {}^{40}\text{Ar}_m - 295,5 * {}^{36}\text{Ar} \quad (2.9)$$

Die Datierung verschiedener K-reicher Mineralseparate gleichen Alters kann auch anhand eines Diagramms $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ (Abb. 2.7) erfolgen. Im Idealfall liegen die Messwerte auf einer Geraden (*Isochrone*), die der folgenden Geradengleichung entspricht:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} = \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_I + \left(\frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}} * \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{EC} + \lambda_{\beta}} * (e^{\lambda_{tot}t} - 1) \right) \quad (2.10)$$

λ_{β} = Zerfallskonstante für den β^- -Zerfall

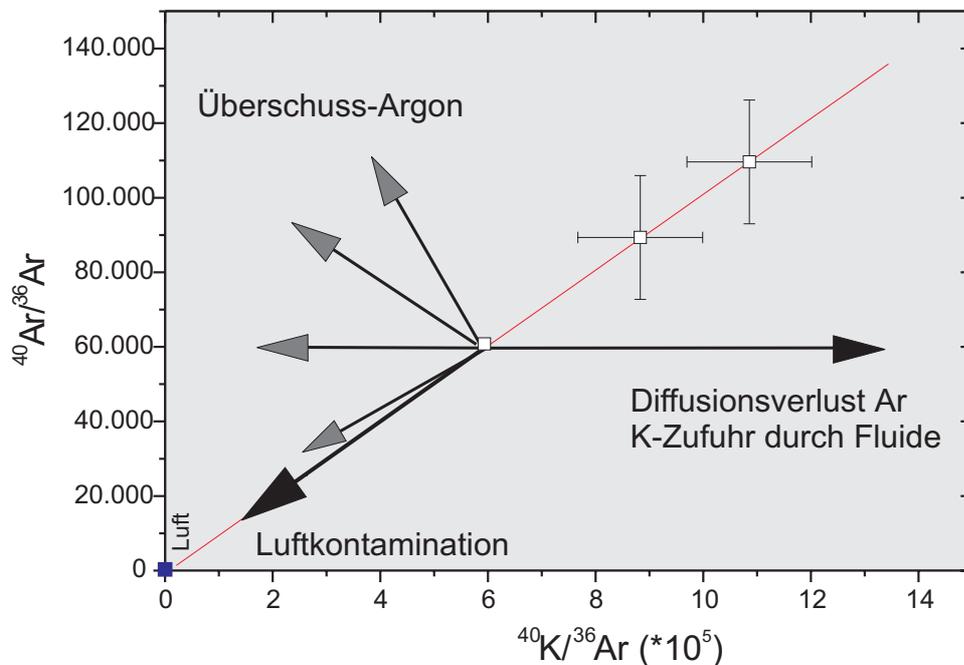
$$\text{mit } \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_I = \text{Achsenabschnitt; } \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{EC} + \lambda_{\beta}} * (e^{\lambda_{tot}t} - 1) = \text{Steigung,}$$

Wenn der Wert des Achsenabschnitts dem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis der Luft entspricht, kann über die Steigung der Isochrone, die dann einem $^{40}\text{Ar}_r/^{40}\text{K}$ -Verhältnis entspricht, nach Gleichung 2.8 ein Alter errechnet werden.

Durch Luftkontamination der Proben verschieben sich die Datenpunkte auf der Isochronen in Richtung der Luftzusammensetzung. Dies hat prinzipiell auf die Steigung keine Auswirkung, erhöht aber die Ungenauigkeit des daraus ermittelten Alters.

Fehler treten bei der Bestimmung eines Alters auf, wenn die Proben bei der Eruption nicht vollständig ausgasen. Nicht entgasetes Argon mit einer Isotopenzusammensetzung von ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) > 295,5 (Luftwert) liefert bei der Altersbestimmung zu hohe Alter. Ebenso ergeben sich zu hohe Alter, wenn eine fluide Phase dem System Argon mit einem Isotopenverhältnis ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) > 295,5 zugeführt hat. Zu geringe Alter werden ermittelt, wenn nach der Eruption durch Diffusion Argon verloren ging oder K-Zufuhr durch eine fluide Phase erfolgte. Rückstossverluste von ^{40}Ar beim Zerfall von ^{40}K sind aufgrund der minimalen Rückstossenergie vernachlässigbar. Abb. 2.7 zeigt die Auswirkungen der genannten Prozesse in einem Drei-Isotopen-Diagramm.

Abb. 2.7 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenplot. Gezeigt werden verschiedene Prozesse, durch die Altersbestimmungen verfälscht werden können.



2.4. Transport- und Verteilungsprozesse

2.4.1. Diffusion

Den Transport von Materie entlang eines Konzentrationsgradienten bezeichnet man als Diffusion. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist vom Konzentrationsgradienten, der Temperatur und von der Masse der Teilchen abhängig. Die Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten beschreiben die sog. Fickschen Gesetze. Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt mathematisch, wie natürliche Systeme bestrebt sind, Verteilungssprünge auszugleichen:

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2} \quad \left(= \frac{dJ}{dx} \right) \quad (2.11)$$

Das zweite Ficksche Gesetz ist eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung bezüglich der Zeitabhängigkeit und 2. Ordnung bezüglich der Ortsabhängigkeit. Die Lösung der Differentialgleichung unter den Bedingungen

$$\begin{aligned} t_{(0)} \Rightarrow C_x = C_{x(0)}, & \quad \text{d. h. zu Beginn befinden sich alle diffundierenden Atome am gleichen Ort (sog. momentane ebene Quelle am Ursprung),} \\ C_0 \neq \infty, & \quad \text{d.h. die Konzentration der diffundierenden Atome ist endlich,} \\ C_0 = \text{const,} & \quad \text{d. h. die Konzentration der diffundierenden Atome ist konstant} \end{aligned}$$

lautet:

$$C_{x,t} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}}. \quad (2.12)$$

Daraus erhält man für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit **eines** Atoms im Abstand dx vom Ursprung x :

$$p(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} dx. \quad (2.13)$$

Welche Entfernung ein Atom in einem Zeitraum t durch Diffusion zurückgelegt hat, kann über das mittlere Abstandsquadrat berechnet werden. Es gilt:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx. \quad (2.14)$$

Setzt man Gl. 2.13 in Gl. 2.14 ein und löst das Integral, erhält man für das mittlere Abstandsquadrat einen einfachen mathematischen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , dem mittleren Diffusionsabstand $\sqrt{\overline{x^2}}$ und der Zeit t :

$$\overline{x^2} = 2Dt. \quad (2.15)$$

Tab. 2.6 Mittlere Diffusionsabstände verschiedener Edelgase nach 1,23 Ga bei 298 K.

Edelgas	Diffusionskoeffizient (cm ² /s)	Mittlerer Diffusionsabstand (cm) nach 1, 23 Ga bei 298K
He	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁹ (1)	8800 - 88000
Ne	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹⁴ (1)	28 - 2800
Ar	10 ⁻²¹ - 10 ⁻³³ (1, 2)	8,8 * 10 ⁻⁹ - 8,8 * 10 ⁻⁴

- 1) Ozima und Podosek, 1983
- 2) Evernden et al., 1960.

Der Diffusionskoeffizient D ist abhängig von der Temperatur. Diese Abhängigkeit wird durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben. Die experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten speziell für tiefe Temperaturen ($< 500^\circ\text{C}$) ist wegen der langsamen Reaktionszeit schwierig. Daher werden Diffusionskoeffizienten meist aus Hochtemperaturmesswerten auf tiefe Temperaturen extrapoliert. Minerale können jedoch bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Diffusionsmechanismen zeigen. Daher sind die angegebenen Diffusionskoeffizienten mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet. Tab. 2.6 zeigt errechnete mittlere Diffusionsabstände von Edelgasatomen nach 1,23 Ga (Alter der Kostamuksha Lamproite) unter Verwendung experimenteller Diffusionskoeffizienten von basaltischen Gläsern (Ozima und Podosek, 1983) sowie von Phlogopit und K-Feldspat (Evernden et al., 1960).

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich die Masseabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten:

$$D \sim \sqrt{\frac{1}{m}}. \quad (2.16)$$

Diffusion aus Gesteinen und Mineralen erfolgt in zwei Schritten: Diffusion aus dem Kristall bis an Korngrenzen (Volumendiffusion) und Diffusion von Korngrenzen aus der Probe (Oberflächendiffusion). Beide Prozesse haben unabhängige Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien. Allgemein hat die Volumendiffusion einen kleineren Diffusionskoeffizienten und größere Aktivierungsenergie.

Während die Oberflächendiffusion unabhängig von der Korngröße ist, erfolgt die Volumendiffusion schneller bei kleiner Korngröße. So wurde z. B. durch stufenweises Heizen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Diffusion aus ozeanischen Basalten die Oberflächendiffusion, aus Graniten die Volumendiffusion ermittelt. Dies deckt sich mit der Beobachtung von geringerer Korngröße der Basalte im Vergleich zu den Graniten. Damit ist der für die Gesamtdiffusion geschwindigkeitsbestimmende, d. h. langsamere Schritt abhängig von der Korngröße.

Der bei Kalifeldspat manchmal zu beobachtende hohe Diffusionsverlust von ^{40}Ar ist auf die Bildung von Pertit zurückzuführen, einer im Vergleich zu Kalifeldspat feinkörnigeren Mischung aus Albit und Orthoklas bzw. Mikroklin.

2.4.2. Löslichkeit und Verteilung der Edelgase in silikatischen Schmelzen

Die Löslichkeit der Edelgase in Silikatschmelzen ist neben ihrer Fugazität abhängig vom Atomradius der Edelgase und der chemischen Zusammensetzung der Schmelze. Mit steigendem Atomradius nimmt die Löslichkeit linear ab, d. h. in einer gegebenen Schmelze ist die Anzahl der Absorptionsplätze für Edelgase mit kleinerem Radius größer als diejenige für Edelgase mit größerem Radius. Weiterhin hängt die Löslichkeit von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab (Carroll und Draper, 1994). Bei silikatischen Schmelzen geht man von einer Position der Edelgasatome in den Zentren von vier- bis achtegliedrigen Silikateinheiten aus. Saure Schmelzen zeigen eine höhere Löslichkeit für Edelgase als basische Schmelzen, welche einen

höheren Anteil an Netzwerkwandlern (oktaedrisch koordinierte ein- bis zweiwertige Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+) haben, die die Absorptionsplätze blockieren.

Beim Aufstieg eines Magmas kommt es zu einer Druckentlastung, so dass die Löslichkeit in der Schmelze kleiner wird und gelöste Fluide in die Gasphase übergehen können. Leichte Edelgase sind im Vergleich zu den schwereren Edelgasen in der Schmelze besser löslich (Carroll und Draper, 1994), so dass die Gasphase relativ an schweren Edelgasen angereichert wird. Das Überführen der Edelgase in eine Gasphase wird weiterhin durch das Entlösen anderer fluider Komponenten (insbesondere H_2O und CO_2) beeinflusst (sog. "stripping").

Das Abkühlen einer Schmelze kann schneller erfolgen, als zur Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung notwendig ist. So zeigen Untersuchungen an MORB-Gläsern gleiche Verhältnisse $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ in der Matrix und den Fluideinschlüssen (Fisher, 1997) bei unterschiedlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen, obwohl die Löslichkeit von Helium in MORB-Schmelzen ungefähr zehnmal größer ist als die von Argon.

Während und nach dem Magmenaufstieg kristallisieren Minerale aus der Schmelze. Edelgase verbleiben bei der Kristallisation bevorzugt in der Schmelze. In Kristallen können Edelgase nur auf Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekte), in Fehlstellen (Schottky-Defekte) und bei Band- und Schichtsilikaten (Amphibol und Glimmer) zwischen den Silikatbändern bzw. Schichten eingebaut sein.

Isotopenfraktionierung

Isotopenfraktionierung kann bei masseabhängigen Prozessen wie Diffusion und Löslichkeit auftreten. Fraktionierung durch Diffusion kann bei Edelgasisotopen mit hohem relativem Masseunterschied eine Rolle spielen. So unterscheiden sich ^3He und ^4He in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur um ca. 15% (Gl. 2.16). Für die untersuchten Proben ist eine Helium-Isotopenfraktionierung jedoch von untergeordneter Bedeutung: Die zum Vergleich mit den gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen herangezogenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in unterschiedlichen Reservoiren unterscheiden sich um bis zu drei Größenordnungen (vgl. Abb. 2.1). Weiterhin wird die Unsicherheit berechneter $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse mit 100 % angenommen (siehe Kap. 4.1.1.).

Fraktionierung durch unterschiedliche Löslichkeit spielt für Edelgasisotope bei den Temperaturen geologischer Prozesse keine Rolle. Die Bindungsenergien der über induzierte Dipolkräfte ab- und adsorbierten Edelgase betragen nur wenige kJ/mol (typische Größe: 20kJ/mol) und sind damit deutlich schwächer als bei chemischen Bindungen, die typischerweise Größen von ~200 kJ/mol aufweisen. Aufgrund der geringen Bindungsenergien befinden sich bei Standardbedingungen nur wenige Edelgasatome im Grundzustand, der Nullpunktschwingung ($kT \gg hv$). Die Masseabhängigkeit der Schwingung wird mit zunehmender Schwingungsfrequenz kleiner. Daher ist Isotopenfraktionierung durch unterschiedlich starke Bindungen der Edelgasisotope unbedeutend bei geologischen Prozessen. Sie kann jedoch bei sehr tiefen Temperaturen, wie sie z. B. zum Anfrieren der Edelgase notwendig sind, bedeutend werden.

Analytische Bestimmung der Edelgasisotope

3.1. Grundprinzip der Sektorfeld-Massenspektrometrie

Für massenspektrometrische Untersuchungen erhalten ionisierte Atome oder Moleküle durch eine Beschleunigungsspannung eine definierte Translationsenergie. Durch ein äusseres homogenes magnetisches oder elektrisches Feld werden sie im Ultrahochvakuum masseabhängig auf eine Kreisbahn abgelenkt.

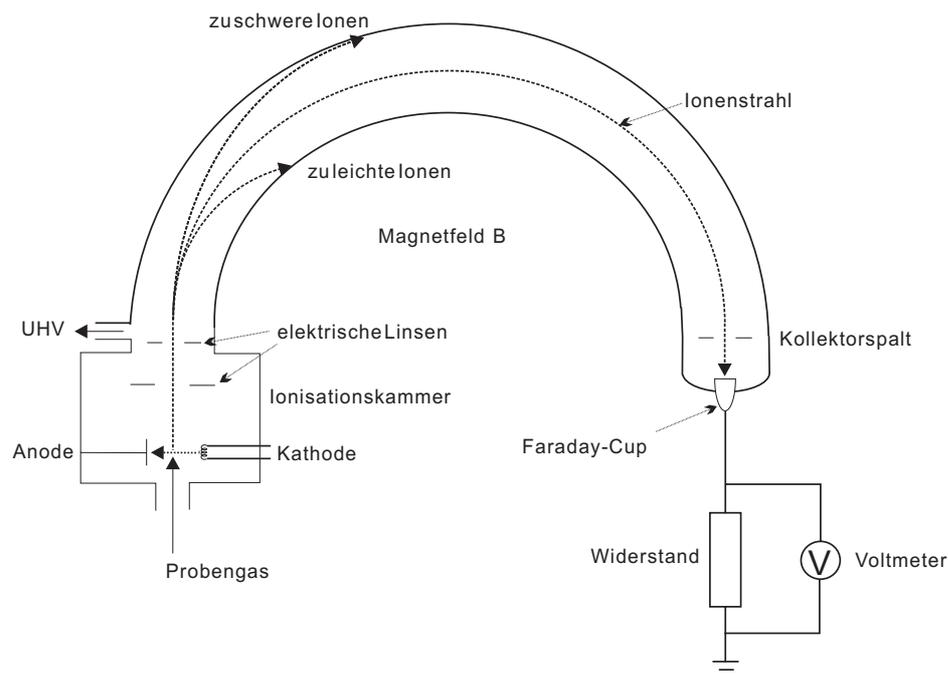
Je nach Beschaffenheit der Probe (flüchtig oder nichtflüchtig) muss diese vor der Ionisation verdampft werden. Die Ionisation geschieht im einfachsten Fall durch Elektronenstoß. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt durch eine Reihe elektrischer Linsen mit fallendem positiven Potential, die Ablenkung der Ionen erfolgt durch ein Magnetfeld, welches durch einen Elektromagneten erzeugt wird.

Nach Beschleunigung und Ablenkung der Ionen treffen diese auf einen Detektor. Im allgemeinen haben die auf den Detektor auftreffenden Ionenströme eine Stromstärke von maximal $\sim 10^{-10}$ A. Ionenströme oberhalb etwa 10^{-13} A werden mit einem Faraday-Cup detektiert, der über einen hochohmigen Widerstand ($10^{11} \Omega$ beim verwendeten Gerät) geerdet ist. Der Spannungsabfall entlang des Widerstands beträgt dann bei maximalem Ionenstrom ca. 10 V.

Ionenströme $< 10^{-13}$ A müssen vor der Detektion verstärkt werden. Die Verstärkung erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und kann über eine Reihe von Dynoden diskret erfolgen oder kontinuierlich mit einem sog. Channeltron.

Den allgemeinen Aufbau eines Massenspektrometers zeigt Abb. 3.1.

Abb. 3.1 Prinzipskizze eines Massenspektrometers. Modifiziert nach Hesse et al. (1987).



3.1.1. Physikalische Grundlagen der Ionentrennung

Beschleunigt man Ionen unterschiedlicher Masse m und Ladung e durch eine angelegte Spannung U , so haben diese nach der Beschleunigung eine masseabhängige Geschwindigkeit v ; es gilt:

$$\frac{mv^2}{2} = eU \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}. \quad (3.1)$$

Fliegt ein Ion mit der Geschwindigkeit v durch ein Magnetfeld mit der Induktion B , so wird es durch die magnetische Kraft

$$F = e(B \times v) \quad (3.2)$$

masseabhängig auf eine Kreisbahn abgelenkt, wenn die Richtungsvektoren der Ionenbewegung und die Feldvektoren des Magnetfeldes orthogonal zueinander stehen. Der Lorentzkraft wirkt die Zentrifugalkraft des Ions entgegen. Es gilt:

$$\frac{mv^2}{r} = e(B \times v) \quad (3.3)$$

Da die Geschwindigkeit der Ionen durch die angelegte Spannung vorgegeben ist, lassen sich Gl. 3.1 und Gl 3.3 zusammenfassen, es gilt:

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 B^2}{2U} \quad (3.4)$$

Die Kombination einer masseabhängigen Geschwindigkeitsverteilung und eines masseabhängigen Ablenkungswinkels ist das Grundprinzip der Ionentrennung in der Sektorfeld-Massenspektrometrie. Die Ionentrennung erfolgt nach Gl. 3.4 abhängig von dem Verhältnis m/e (Masse/Ladung).

Aus Gl. 3.4 ergibt sich weiterhin, dass eine Ionentrennung prinzipiell durch Variation zweier Parameter möglich ist: Durch Variieren der Beschleunigungsspannung U oder der Stärke des Magnetfelds B .

Am Anfang der Entwicklung von Massenspektrometern standen Geräte, bei denen ein konstantes Magnetfeld durch einen Permanentmagneten erzeugt wurde. Die masseabhängige Ablenkung erfolgte durch Variation der Beschleunigungsspannung. Die Auflösung solcher Geräte war nicht sehr hoch, was die Bandbreite der Anwendungen einschränkte. Isotopenverhältnisse ließen sich nur in Ausnahmefällen bestimmen. Das änderte sich erst durch die Entwicklungen von A. Nier in den 40er Jahren: Anstatt eines Permanentmagneten wurde ein Elektromagnet zur Ablenkung der Ionen verwendet. Zur masseabhängigen Ablenkung der Ionen wird bei konstanter Beschleunigungsspannung das Magnetfeld variiert. Elektromagnete ermöglichen deutlich höhere Magnetfelder und damit eine bessere Auflösung. Es sind jedoch nach Gl. 3.4 auch höhere Beschleunigungsspannungen notwendig. Daher werden Ionen, deren Flugbahn nicht der Krümmung der Flugröhre entspricht, aufgrund ihres hohen Impulses in diese gleichsam "eingeschossen". Bei nachfolgenden

Messungen können sie dann durch erneute Impulsübertragung wieder freigesetzt werden (sog. "Memory-Effekt", vgl. Abb. 3.7).

Die Einstellung eines definierten Magnetfeldes erfolgt durch Abgleich von vorgegebenem und gemessenem Magnetfeld. Zur Bestimmung des Magnetfeldes macht man sich den sog. Hall-Effekt zunutze: Senkrecht zum Magnetfeld und zur Stromrichtung wird in einem stromdurchflossenen Leiter eine Spannung induziert, die dem Produkt aus Stromstärke und magnetischer Induktion proportional ist. Nach diesem Prinzip wird in einer sog. Hall-Sonde die magnetische Feldstärke gemessen. Der Abgleich des gemessenen Magnetfeldes mit dem eingestellten Magnetfeld erfolgt durch Veränderung des Versorgungsstroms des Magneten. Die Regelung des Versorgungsstroms erfolgt über eine Elektronik, in welche die von der Hall-Sonde gemessene Feldstärke eingeht.

3.1.2. Empfindlichkeit und Auflösung

Die Bestimmung aller stabilen Edelgasisotope in einem Gerät stellt an dieses besondere Anforderungen: Zum einen ist im allgemeinen in geologischen Proben die Konzentration an Edelgasen, insbesondere von Krypton und Xenon, sehr klein (engl. "rare gases") und verlangt daher eine hohe Empfindlichkeit. So liegen typische Xenonkonzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Proben im Bereich von $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ STP pro Gramm Probe}$. Die während einer Messung zu bestimmende Xenonkonzentration ist noch kleiner, da die eingewogene Probenmenge kleiner als ein Gramm ist und die Probe in mehreren Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen (sog. "stepwise heating") entgast wird.

Die Trennung von Ionen mit sehr kleiner Massendifferenz verlangt zum anderen eine hohe Auflösung. Diese ist definiert als

$$A = \frac{m}{\Delta m} . \quad (3.5)$$

Zwei benachbarte Signale gelten dann als aufgelöst, wenn sie sich um nicht mehr als 10 % der Peakhöhe überlappen. Für die Trennung der Signale von ${}^3\text{He}^+$ ($m = 3,016 \text{ u}$) und den überlagernden Signalen von HD^+ ($m = 3,022 \text{ u}$) und H_3^+ ($m = 3,024 \text{ u}$) ist daher eine Auflösung von $A \geq 500$ nötig.

Die Parameter Empfindlichkeit und Auflösung sind nicht unabhängig voneinander veränderbar; eine Erhöhung der Auflösung geht prinzipiell mit einer Verringerung der Empfindlichkeit einher und umgekehrt.

3.2. Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers VG 5400 und der Präparationseinheit

Die Apparatur zur Bestimmung der Edelgase (Abb. 3.2) setzt sich aus folgenden Baugruppen zusammen:

- Einem Gasextraktionsteil mit verschiedenen Möglichkeiten der Gasfreisetzung. Aus Gesteinsproben erfolgt die Gasfreisetzung durch Zertrümmern der Probe mit einem sog. Probenknacker (mechanische Freisetzung) oder durch stufenweises Aufheizen der Probe in einem Extraktionsofen (thermische Freisetzung). Weiterhin kann die Edelgaszusammensetzung von Wasserproben und Gasproben bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden derartige Proben nicht untersucht.
- Einem Gasreinigungsteil zur Entfernung reaktiver Gase wie z. B. H_2O , CO_2 , N_2 , C_xH_y , welche die Messung stören können.
- Zwei Kryostaten, in denen die Edelgase angefroren und durch stufenweises Aufheizen sequentiell freigesetzt werden.
- Dem eigentlichen Massenspektrometer. Es handelt sich dabei um ein Gerät der Firma Micromass[®] (VG 5400), dieses umfaßt die Ionenquelle, das Trennrohr, den Magneten und die Detektion über Elektronenmultiplier oder Faraday-Käfig.
- Der Geräte-Steuerung, Datenaufnahme und Auswertung mittels PC.

3.2.1. Methoden zur Gasextraktion

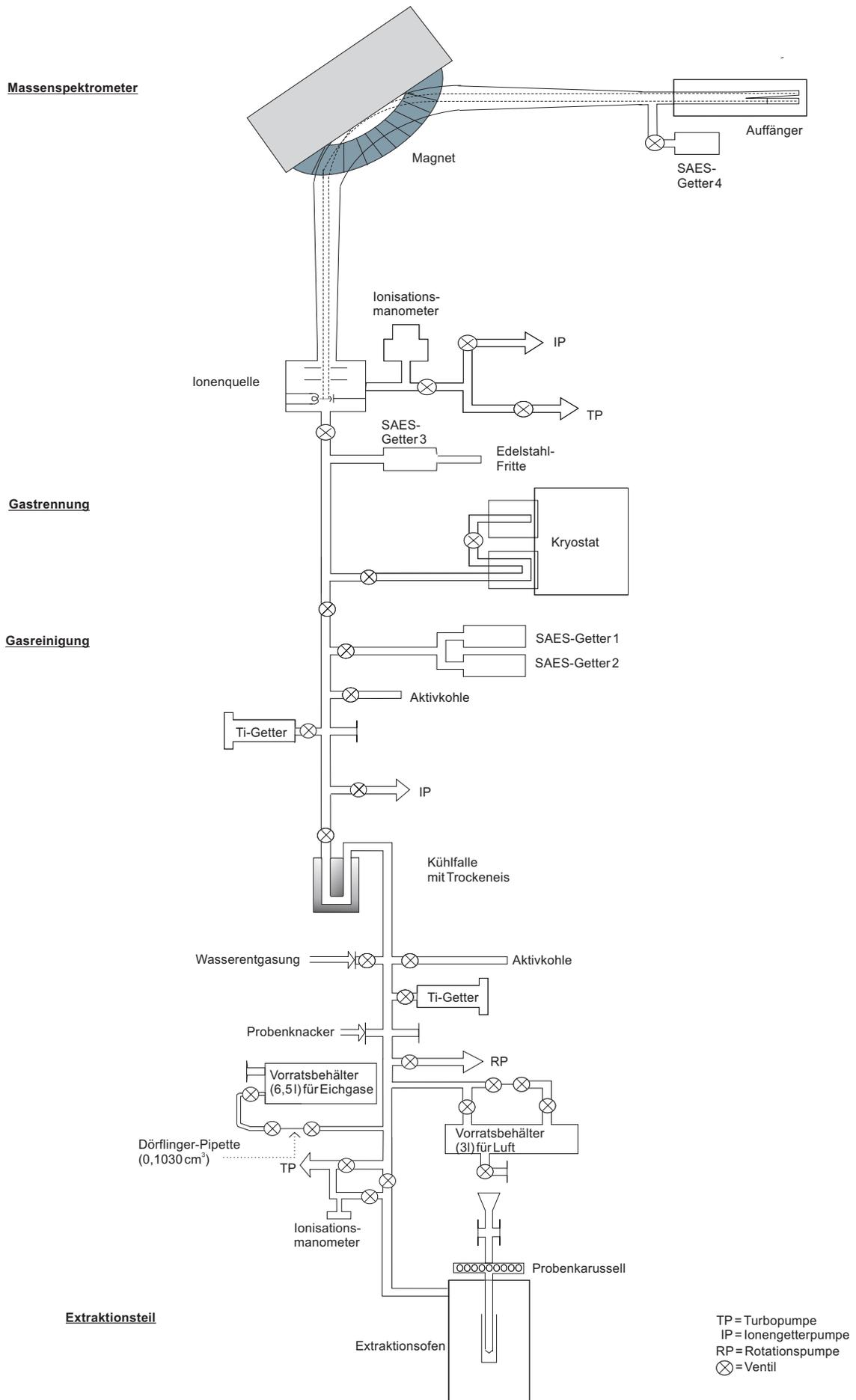
Die Proben werden vor der *thermischen* Freisetzung der Gase in einem Probenkarussell gelagert, welches über 14 Probenpositionen verfügt. Nach der Bestückung des Probenkarussells wird dieses über mehrere Tage geheizt und evakuiert, um die an den Wänden und auf den Proben adsorbierten Gase zu entfernen.

Der Probeneinlass erfolgt durch Drehen des Karussells über einen Abwurfschacht, der senkrecht in einen Tantal-Tiegel mit Molybdäneinsatz mündet ("Revolver-Prinzip"). In diesem werden die Proben erhitzt. Probenkarussell, Abwurfschacht und Tiegel sind vakuumdicht miteinander verbunden und können wahlweise über einen zweistufigen Pumpstand, bestehend aus einer Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe, oder über das Pumpsystem des Gasreinigungsteils evakuiert werden.

Beim Hochvakuumofen handelt es sich um einen elektrischen Kurzschlussöfen, bestehend aus einem Heizrohr aus Graphit, in dessen Mitte sich der Tantal-Tiegel befindet. Das Heizelement erhitzt über den äusseren Tantaliegel den inneren Molybdäntiegel auf Temperaturen von bis zu 2000°C. Die Temperaturmessung erfolgt über ein W-Re-Thermoelement. Um Oxidation von Heizrohr und Tantaliegel zu verhindern, wird der äussere Ofenraum durch ein separates Pumpsystem evakuiert.

Prinzipiell ist es möglich, Edelgase aus unterschiedlichen Lokalisationen in der Probe (Fluideinschlüsse und Matrix) durch stufenweises Aufheizen sukzessive freizusetzen. Daher erfolgt die vollständige thermische Extraktion der Gase einer Probe in mehreren (gewöhnlich drei

Abb. 3.2 Schemazeichnung der Apparatur zur Bestimmung der Edelgase.



bis fünf) Einzelschritten mit ansteigenden Temperaturen. Die Entgasung in jeder einzelnen Temperaturstufe erfolgt durch kontrolliertes Aufheizen auf die gewünschte Temperatur. Nach 20-minütigem Heizen bei Endtemperatur wird das Gas in den Gasreinigungsteil eingelassen.

Zur Entgasung der Fluideinschlüsse ohne gleichzeitiges Freisetzen einer Matrixkomponente wird die Probe *mechanisch* mit einem “Crusher” zerkleinert. Eine vollständige Entgasung von Gesteinsproben ist nicht möglich, daher beschränken sich die durch mechanisches Zerkleinern gewonnenen Edelgasinformationen auf Isotopen-, Element- und Nuklidverhältnisse.

Vor der Messung befinden sich die Proben in einem aus sog. “AR-Glas” bestehenden Probenlager, welches über sechs Probenpositionen verfügt. Die Diffusion von Helium durch AR-Glas ist deutlich geringer als durch gewöhnliches Glas. Wie bei thermischer Entgasung wird das Gasextraktionssystem nach Laden der Proben über mehrere Tage auf ca. 110°C geheizt und über das Puppsystem des Gasreinigungsteils evakuiert, um adsorbierte Gase zu entfernen.

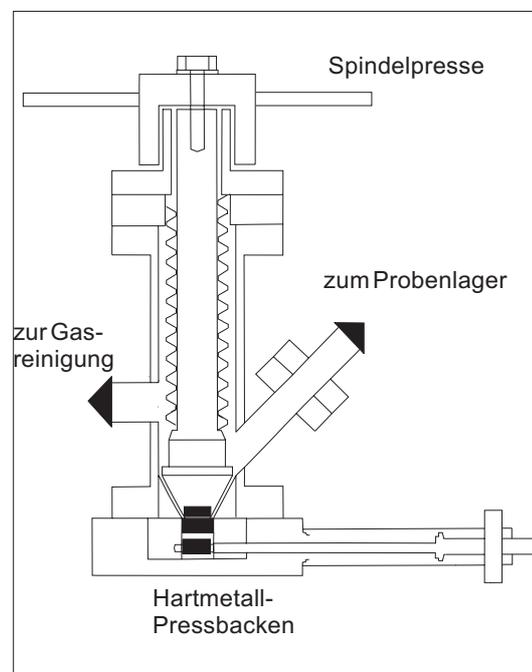


Abb. 3.3 Schemazeichnung des Probenknackers.
Zeichnung von H. Dörflinger, modifiziert.

3.2.2. Gasreinigung und Gasspeicherung

Die freigesetzte Gasphase besteht neben einem geringen Anteil an Edelgasen hauptsächlich aus H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 und C_xH_y . Hohe Konzentrationen dieser Gase kontaminieren das Massenspektrometer und können z. B. durch Stossprozesse oder isobare Interferenzen (Kap. 3.3.3) die Edelgasbestimmung stören. Sie müssen daher möglichst frühzeitig quantitativ entfernt werden.

Dazu wird schrittweise zunächst Wasserdampf an einer mit Trockeneis gekühlten Kühlschleife kondensiert. Zwei mit Titan gefüllte Getter absorbieren bei 400°C N_2 , O_2 und CO_2 . Die Kapazität der Getter ist begrenzt und der Prozess der Gasabsorption reversibel, daher werden die Gase bei 750°C oder bei hohem Kontaminationsgrad bei 850°C später wieder freigesetzt und die Getter evakuiert. Zur Entfernung von H_2 , CO_2 und Kohlenwasserstoffen dienen zwei SAES[®]-Getter,

welche eine Zr-Al-Legierung enthalten. Diese zeigen ein temperaturabhängiges Absorptionsverhalten. Bei Raumtemperatur ist die reaktive Oberfläche der Getter sehr schnell mit Wasserstoff gesättigt, da dessen *Adsorption* (Bindung an die Oberfläche) schnell erfolgt, die *Absorption* durch das Festkörpervolumen aber langsam. Kohlenwasserstoffe werden daher bei Raumtemperatur nur schlecht entfernt. Bei höheren Temperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) erfolgt die **A**bsorption des Wasserstoffs schneller als seine **A**dsorption, so dass genügend freie Oberfläche zur Verfügung steht, um auch Kohlenwasserstoffe aus dem Gasgemisch zu entfernen.

Ausschließlich bei He- und Ne-Bestimmungen werden zusätzlich zwei mit flüssigem N_2 gekühlte Adsorptionsfallen mit Aktivkohle verwendet sowie eine mit flüssigem N_2 gekühlte Stahlfritte direkt am Massenspektrometer-Gaseinlaß, um Ar, Kr und Xe sowie Methan und CO_2 weiter zu reduzieren.

Aus messtechnischen Gründen ist es sinnvoll, die Edelgasisotope für jedes Edelgas getrennt zu bestimmen. Dazu müssen die Edelgase sequentiell freigesetzt werden, wobei man sich die mit steigender Masse der Edelgase ansteigende Desorptionstemperatur zunutze macht. Die Edelgase werden mit zwei kryogenen Kalköpfen angefroren. Diese arbeiten nach dem Prinzip der Expansionkühlung nach Gifford-McMahon, d. h. Helium, welches sich unter 16 bar Überdruck in einem geschlossenen Kreislauf befindet, wird expandiert. Der Prozess ist endotherm, die nötige Wärme wird der Umgebung (den Gasräumen) entzogen, die so bis auf etwa 10K gekühlt werden können. Durch gleichzeitiges Heizen der Kalköpfe, gesteuert durch ein elektronisches Regelsystem, können diese genau temperiert werden.

Der Gasraum des ersten Kalkopfs enthält eine Stahlfritte. In diesem werden bei 50K Argon, Krypton und Xenon angefroren und durch stufenweises Aufheizen schrittweise freigesetzt. Die Desorptionstemperaturen betragen 80K für Argon, 100K für Krypton und 190K für Xenon. Der zweite Kalkopf ist mit Aktivkohle ausgekleidet, so dass bei ca. 12 K neben Neon auch Helium angefroren werden kann. Die Gasfreisetzung erfolgt bei 35K für Helium und bei 120K für Neon.

3.2.3. Ionentrennung und Detektion

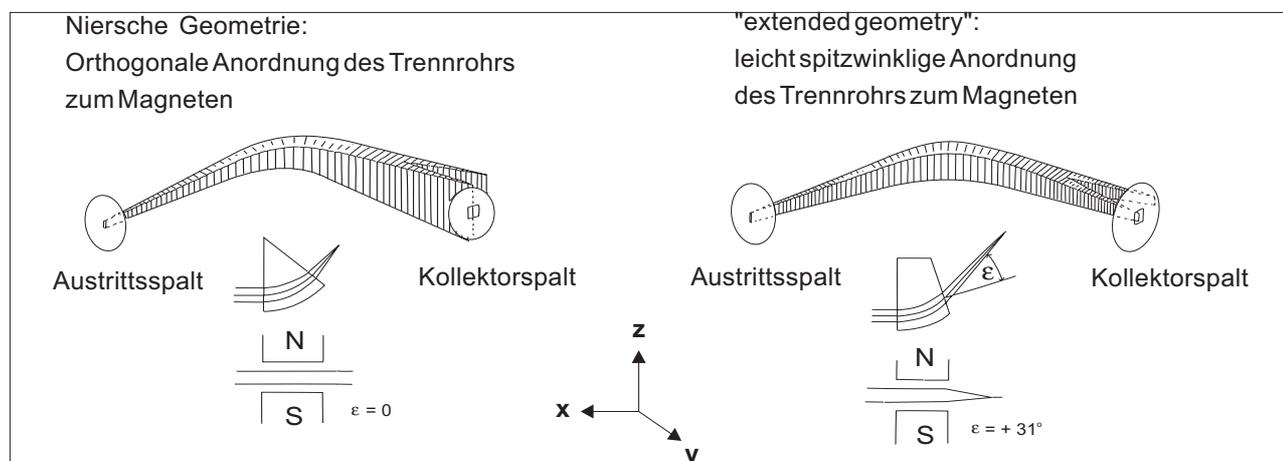
Das Massenspektrometer VG 5400 von Vacuum Generators[®] (heute Micromass[®]) ist ein 90° -Sektorfeld-Massenspektrometer. Es besteht aus einer Ionenquelle, einem Trennrohr mit Magneten und einem Detektionssystem. Die Ionenquelle dient der Ionisierung der Edelgasatome durch Elektronenstoß. Es handelt sich um eine modifizierte Niersche Ionenquelle (sog. "bright source"). Anschließend werden die Ionen durch ein System elektrischer Linsen mit fallendem Potential auf eine masseabhängige Geschwindigkeit beschleunigt und fokussiert. Das Beschleunigungspotential beträgt 4,5 kV. Im Trennrohr werden die Ionen durch das Magnetfeld auf eine Kreisbahn abgelenkt.

Die Polschuhenden des Magneten sind leicht spitzwinkelig zum Trennrohr versetzt, dies hat im Vergleich mit der klassischen Nier-Ionoptik (Polschuhenden des Magneten stehen orthogonal zur Flugröhre) Vorteile: Es erfolgt eine stärkere Fokussierung des Ionenstrahls in z-Richtung (siehe Abb. 3.4). Weiterhin sind beim Durchfahren des Massebereiches beginnend bei hohen oder kleinen Massen die jeweils an den Polschuhenden induzierten Magnetfelder ("fringing fields") im Bereich des Trennrohres identisch, d. h. Spektren unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Richtung des

Massedurchlaufes nicht. Die Brennebene befindet sich weiter weg vom Magneten, was das Anbringen mehrerer Detektoren vereinfacht ("extended geometry").

Insgesamt ergibt sich eine Auflösung wie für ein herkömmliches Gerät mit 54cm Trennradius, obwohl der Trennradius 27cm beträgt. Das bei gleicher Auflösung kleinere innere Volumen des Trennröhres erhöht die Empfindlichkeit. Zur Detektion dient ein axialer Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (Multiplier) und ein seitlich angebrachter Faraday-Detektor. Die Massenauflösung des Multipliers beträgt > 600 bezogen auf 5% Peakhöhe, die des Faraday-Detektors liegt bei ~ 200. Der nominelle Verstärkungsfaktor gegenüber dem Faraday-Detektor liegt ungefähr bei 80. Die Multiplier-Signale werden im Ionen-Zähl-Modus verarbeitet.

Abb.3.4 Verschiedene Trennrührgeometrien und deren Auswirkung auf den Ionenstrahl. Modifiziert nach Dickin (1997).



3.3. Bestimmung der Edelgase

3.3.1. Isobare Interferenzen

Für einige Edelgasisotope reicht die Auflösung des Massenspektrometers nicht aus, um diese von störenden Signalen fast gleicher Masse (sog. isobaren Interferenzen) zu trennen (Tabelle 3.1).

Tab. 3.1 Isobare Interferenzen verschiedener Edelgasionen

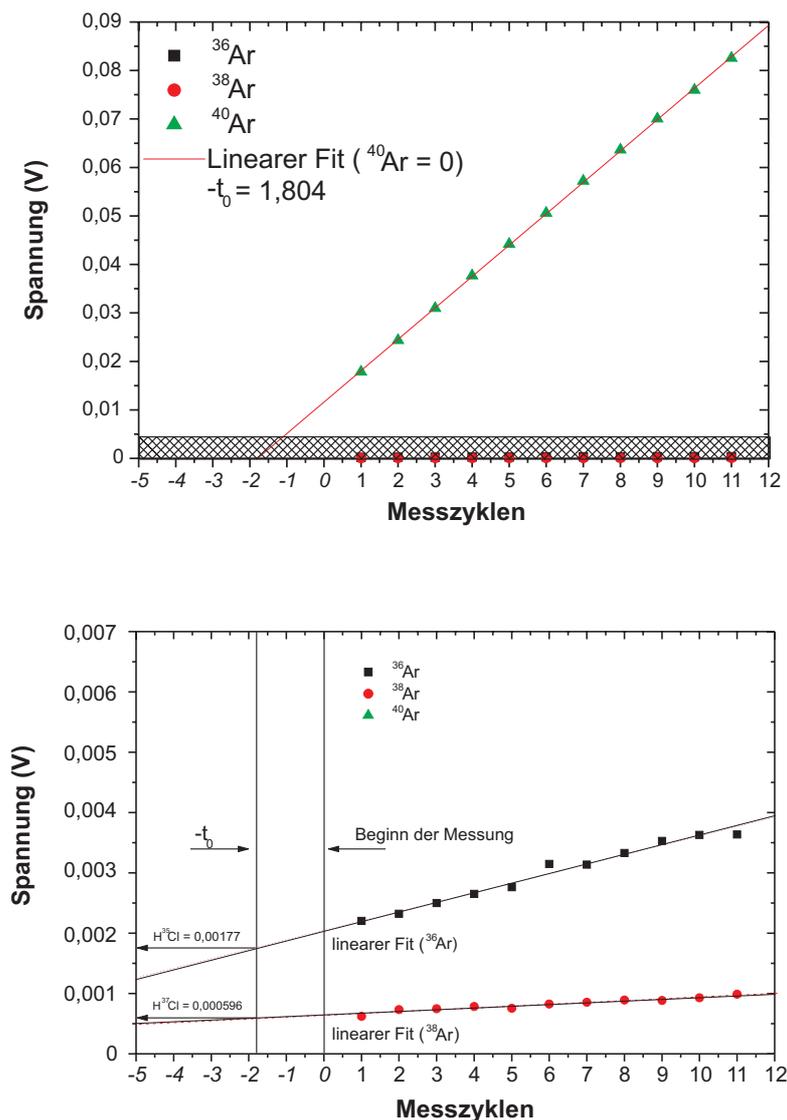
Edelgasisotop	m/e	isobare Interferenz	m/e	theoretisch notwendige Auflösung (m/Δm)
$^{20}\text{Ne}^+$	19,9924	$^{40}\text{Ar}^{2+}$	19,9812	1786
$^{22}\text{Ne}^+$	21,9914	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+}$	21,9949	6232
$^{36}\text{Ar}^+$	35,9659	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$	35,9549	3270
$^{38}\text{Ar}^+$	37,9675	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}^+$	37,9767	4127
$^{80}\text{Kr}^+$	79,9164	$(^{40}\text{Ar})^1$	79,9248	9514

- Die Interferenz kommt sowohl dadurch zustande, dass doppelt ionisiertes ^{40}Ar beschleunigt wird, vor der Ionentrennung aber eine Ladung verliert, als auch durch Detektion von $^{40}\text{Ar}_2^+$.

Zur Interferenzkorrektur der *Neonisotope* müssen von den Messwerten von ^{20}Ne und ^{22}Ne die jeweiligen Werte von $^{40}\text{Ar}^{2+}$ und CO_2^{2+} abgezogen werden. Diese werden berechnet aus den während der Neommessung ebenfalls bestimmten Konzentrationen an einfach geladenem CO_2^+ und $^{40}\text{Ar}^+$ und dem Bildungsverhältnis von einfach zu doppelt geladenen Ionen ($^{40}\text{Ar}^{2+}/^{40}\text{Ar}^+$ und $\text{CO}_2^{2+}/\text{CO}_2^+$). Dieses hängt vom Untergrund an H_2^+ , CH_4^+ und CO_2^+ über ein Polynom 2. Grades ab. Die Bestimmung des Polynoms erfolgt anhand der Bildungsverhältnis in Abhängigkeit vom Gehalt an H_2^+ , CH_4^+ und CO_2^+ aus verschiedenen Einzelmessungen. Für Neonbestimmungen werden daher die Gehalte an H_2^+ , CH_4^+ und CO_2^+ ebenfalls bestimmt. Weitere Informationen zur Interferenzkorrektur der Neonisotope finden sich in Niedermann et al. (1997).

Die Korrektur für ^{36}Ar und ^{38}Ar erfolgt über einen Korrekturfaktor, der in regelmäßigen Abständen neu bestimmt wird. Hierzu werden die Isotope ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar gemessen. Aus dem Anstieg von ^{40}Ar während der Messung, bedingt durch Memoryeffekte, wird auf einen (negativen) Zeitpunkt $-t_0$ extrapoliert, zu dem die Menge $^{40}\text{Ar} = 0$ wäre (Abb. 3.5).

Abb.3.5 Interferenzkorrekturbestimmung für Argon. Unten: Vergrößerter Ausschnitt des schraffierten Bereichs in der oberen Abbildung.



Die extrapolierten Messwerte von $m/e = 36$ und $m/e = 38$ zur Zeit $-t_0$ entsprechen dann der Menge an $H^{35}Cl$ bzw. $H^{37}Cl$. Das Verhältnis von $^{35}Cl/H^{35}Cl$ bzw. $^{35}Cl/H^{37}Cl$ zum Zeitpunkt $-t_0$ ergibt den Korrekturfaktor. Bei allen Argonmessungen wird $^{35}Cl^+$ bestimmt und über den ermittelten Korrekturfaktor der Messwert für $H^{35}Cl$ bzw. $H^{37}Cl$ errechnet, dieser wird von den Messwerten von $m/e = 36$ und $m/e = 38$ abgezogen.

3.3.2. Empfindlichkeit und Diskrimination

Zur Bestimmung der Gaskonzentration und der Isotopenzusammensetzung einer Probe müssen zunächst die *Empfindlichkeit* (das Verhältnis einer gemessenen Spannung zu einer bekannten Gasmenge), die *Diskrimination* (instrumentelle Isotopenfraktionierung) und der nominelle Verstärkungsfaktor des Multipliers gegenüber dem Faraday-Detektor ermittelt werden (sog. Gain).

Dies erfolgte in der vorliegenden Arbeit über die Bestimmung der Edelgase in einer Gasprobe mit bekannter Isotopenzusammensetzung und definierter Menge, einer sog. "Standard-Pipette".

Ein andere Möglichkeit, diese Parameter zu bestimmen, ist ein als "Isotopenverdünnung" bekanntes Verfahren. Dabei wird während der Probenmessung ein Aliquot definierter Menge und Isotopenzusammensetzung (ein sog. "Spike") dem Probegas zugeführt, um daraus die unbekannte Gasmenge zu berechnen. Dieses Verfahren wird häufig für die Argonbestimmung bei routinemäßigen K-Ar-Datierungen verwendet. Hierbei muß die Diskrimination separat bestimmt werden, dies geschieht im allgemeinen durch Bestimmung der Gaszusammensetzung einer Luftpipette.

Empfindlichkeit

Bei der Empfindlichkeitsbestimmung mit einer Standard-Pipette errechnet sich die Empfindlichkeit ε des Massenspektrometers für ein Edelgas als Quotient aus dem gemessenen Ionenstrom einer bekannten Standardgaskonzentration C eines Edelgases. Anstatt des Ionenstroms kann auch die daraus resultierende Potentialdifferenz U angegeben werden:

$$\varepsilon = \frac{U}{C}. \quad (3.6)$$

Diskrimination

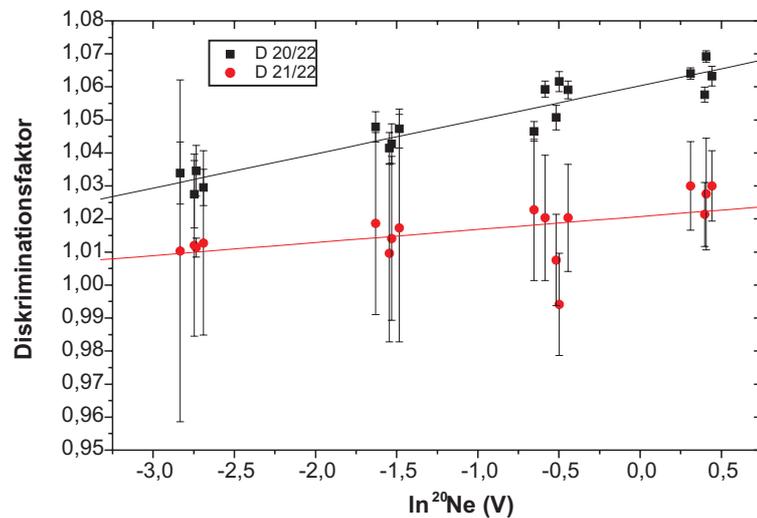
Die Diskrimination ist wie folgt definiert:

$$D = \frac{\left(\frac{A}{B}\right)_{\text{gemessen}}}{\left(\frac{A}{B}\right)_{\text{tatsächlich}}}. \quad (3.7)$$

mit A, B = verschiedene Isotope eines Elementes.

Durch Vergleich von verschiedenen Standardgasmessungen mit unterschiedlichen Gaskonzentrationen zeigt sich, dass die Diskrimination der Verhältnisse $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ bei Bestimmung mit dem Elektronen-Multiplier u. a. auch von der Gesamtmenge an Neon im Massenspektrometer abhängig ist. Daher wird bei Standardgasmessungen die Neon-Diskrimination an verschiedenen Fraktionen mit jeweils unterschiedlichem Gehalt an Neon bestimmt. Diesen Zusammenhang zeigt Abb. 3.6, in der die Diskriminationsfaktoren von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ logarithmisch gegen die Intensität von ^{20}Ne aufgetragen sind. Aus den Daten wird eine Ausgleichsgerade errechnet, mit deren Hilfe bei der Probenauswertung über die gemessene Menge an ^{20}Ne die gültige Diskrimination ermittelt wird. Die Diskrimination der übrigen Edelgase zeigt keine Abhängigkeit von ihrer Konzentration.

Abb. 3.6 Mengenabhängigkeit der Neon-Diskrimination. Aufgetragen ist der Diskriminationsfaktor gegen den natürlichen Logarithmus des ^{20}Ne -Messwerts.



3.3.3. Blindwertbestimmung

Die aus einer Probe extrahierten Edelgase bilden nur einen Teil der im Massenspektrometer vorhandenen Edelgase. Um die nicht aus der Probe stammenden Edelgase (Blindwerte) zu ermitteln, finden Messungen ohne Probenmaterial, aber ansonsten unter Messbedingungen statt. Bei der späteren Auswertung werden die Ergebnisse der Blindwertbestimmung von den Ergebnissen der Messungen an Gesteinsproben abgezogen, um so die Edelgaszusammensetzung der Probe zu erhalten.

Die an den Innenwänden der Apparatur adsorbierten Gase befinden sich durch ständiges Evakuieren in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem Gasraum. Wird das Pumpen beendet, so stellt sich ein neues Verteilungsgleichgewicht der Gase zwischen den Wänden und dem Gasraum ein, im Gasraum steigt der Druck an. Bei Einlass des Probengases in einen Teil der Extraktionslinie kann dieser nicht mehr evakuiert werden. Dadurch verändert sich die Edelgaszusammensetzung, da Gase zusätzlich von den Wänden desorbieren. Dieser Beitrag zu den Blindwerten ist unabhängig von der Art der Gasextraktion. Daneben liefern die verschiedenen Methoden der Entgasung zusätzliche Beiträge.

Von der Schmelzschlacke im Ofentiegel können Edelgase sorbiert werden, deren Entgasung temperaturabhängig ist. Daher werden regelmäßig Blindwertbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Auch im Probenknacker können sich Reste von zuvor gemessenen Proben befinden, welche bei folgenden Messungen ebenfalls entgast werden. Der Gesamtbeitrag der Blindwerte zu einer gemessenen Edelgaskonzentration ist im allgemeinen deutlich geringer als 10%. Typische Blindwerte zeigt Tabelle 3.2:

Tab. 3.2 Typische Blindwerte der verschiedenen Edelgase

⁴ He (10 ⁻¹² cm ³ STP)	²⁰ Ne (10 ⁻¹² cm ³ STP)	⁴⁰ Ar (10 ⁻⁸ cm ³ STP)	⁸⁴ Kr (10 ⁻¹² cm ³ STP)	¹³² Xe (10 ⁻¹² cm ³ STP)
5 - 15	0,5 - 2,5	0,05 - 2	0,05 - 0,4	0,02 - 0,2

3.3.4. Bestimmung der Edelgaszusammensetzung von Gesteinsproben

Vor Bestückung des Probenlagers wurden die Proben mit Aceton in einem Ultraschallbad ca.15 Minuten gereinigt, danach über mehrere Stunden bei 100°C getrocknet. War thermische Gasfreisetzung vorgesehen, wurden feinkörnige Proben in Behälter aus hochreiner Aluminiumfolie gegeben, um Verlust von Probenmaterial bei Drehen des Probenkarussells zu verhindern. Die eingewogenen Probenmengen für thermische Gasfreisetzung betragen bei dieser Arbeit maximal ca. 100 mg. Zur mechanischen Gasfreisetzung wurden ca. 400 mg Probenmaterial eingewogen.

Am Edelgasmassenspektrometer des GFZ Potsdam wurden bis zum Beginn dieses Vorhabens hauptsächlich ozeanische Mantelgesteine (Niedermann et al., 1997; Bach und Niedermann, 1998; Niedermann und Bach, 1998) und jüngere kontinentale Mantelgesteine (Althaus, 1999) untersucht. Im Vergleich mit diesen weisen die hier untersuchten Gesteine und einige gesteinsbildende Minerale alters- und zusammensetzungsbedingt deutlich höhere Gehalte von ⁴He und ⁴⁰Ar bei gleichzeitig geringen Konzentrationen der übrigen Edelgasnuklide auf. Dies erschwert die gleichzeitige Bestimmung der Edelgase einer Temperaturstufe in einer definierten Probenmenge, da die maximale mit dem Faraday-Cup bestimmbare Gasmenge (ca. 3,1 x 10⁻⁷ cm³ STP ⁴⁰Ar und ca. 1,2 x 10⁻⁶ cm³ STP ⁴He) überschritten wird, wenn gleichzeitig die übrigen Edelgase ein noch akzeptables Signal auf dem Multiplier erzeugen sollen. Daher war eine Modifikation des üblichen Messverfahrens („Normalverfahren“) erforderlich.

Sinnvoll ist ein Verfahren, bei dem die Bestimmung von Neon, Krypton und Xenon an der Gesamtmenge des Probengases erfolgt, die Bestimmung von Argon und Helium jedoch nur an einer Teilmenge. Um zu ermitteln, ob ein solches aufwendigeres Messverfahren („Lamproitverfahren“) angewandt werden muss oder das Normalverfahren benutzt werden kann, wurde zunächst der Partialdruck von ⁴He und ⁴⁰Ar direkt nach der Gasextraktion bestimmt, indem ein Volumensplit des Probengases (ca. 10 %) abgetrennt und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) untersucht wurde. Ergab die Auswertung der QMS-Analyse, dass Konzentrationen von ⁴He > 1,2 * 10⁻⁶ cm³ STP oder von ⁴⁰Ar > 3,1 * 10⁻⁷ cm³ STP vorlagen, war die Bestimmung dieser Edelgasisotope mit dem VG 5400 mit dem üblichen Messverfahren nicht möglich. In diesem Fall wurde das Lamproitverfahren angewandt: Nach dem Gaseinlass in den Gasreinigungsteil und der QMS-Analyse wurde ein Teil (ca. 10 % des Probengases) abgetrennt und bei 50K Argon, Krypton und Xenon an Kühlkopf 1 (KK 1) adsorbiert, anschliessend bei 35K Neon an Kühlkopf 2 (KK 2). Es folgte die Heli-

um-Bestimmung durch direkte Expansion des nicht angefrorenen Restgases in das Massenspektrometer. Danach wurde Argon bei 190K wieder freigesetzt und gemessen. KK 1 wurde anschliessend wieder auf 50K gekühlt, während Neon in KK 2 angefroren blieb. Aus dem verbleibenden Hauptanteil des Probengases wurden dann bei 50K Argon, Krypton und Xenon an KK 1 angefroren und bei 35K Neon in KK 2, so dass in zwei Schritten alles extrahierte Neon adsorbiert wurde. War das Lamproitverfahren wegen hoher Heliumkonzentrationen nötig, wurde das Helium aus dem Hauptvolumen verworfen. Wenn das Lamproitverfahren aufgrund hoher Argonkonzentrationen notwendig war, wurde das Argon aus dem Hauptvolumen durch Erhitzen von KK 2 auf 80K freigesetzt und verworfen. Die weiteren Bestimmungen erfolgten, nachdem zunächst KK 1 auf 100 K aufgeheizt und anschliessend Krypton analysiert wurde, dann auf 190 K zur Xenonbestimmung. Abschliessend erfolgte die Analyse von Neon nach Freisetzung durch Aufheizen von KK 2 auf 120K.

Thermische Edelgasbestimmung in Karbonaten

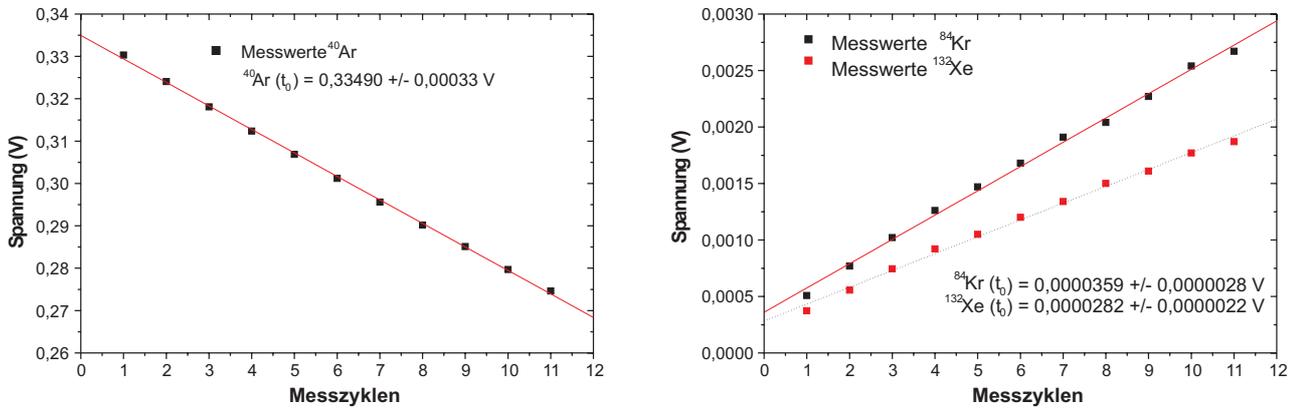
Unter den zu untersuchenden Mineralseparaten befanden sich zwei Karbonate (KL D26car und KL 4016car), bei deren thermischer Gasextraktion mit sehr hohen Partialdrücken von CO_2 zu rechnen ist, das durch das übliche Messverfahren nur unvollständig entfernt werden kann. Hohe Konzentrationen an CO_2 können die Bestimmung der Edelgase massiv stören (vgl. Kap. 3.2.2. und 3.3.1.) und das Massenspektrometer kontaminieren. Hohe Partialdrücke von ^4He und ^{40}Ar wurden bei der QMS-Analyse der Karbonate dagegen nicht beobachtet, so dass das normale Messverfahren angewendet werden konnte, welches aber zur effektiveren Entfernung von CO_2 modifiziert wurde. Das Probengas wurde wie üblich gereinigt, die Edelgase an die Kühlköpfe angefroren und durch stufenweises Heizen sukzessive freigesetzt. Dann wurde, anders als beim Normalverfahren, *jede* einzelne Edelgasfraktion nochmals in den Gasreinigungsteil expandiert und mit einem Titan-Getter nochmals gereinigt. Die sich anschliessenden Messungen erfolgten aus einem Volumen, welches um das Volumen des Gasreinigungsteils vergrössert war. Daraus ergab sich eine etwas geringere Empfindlichkeit infolge der höheren Verdünnung des Probengases.

Ablauf einer Messung nach Gaseinlass in das Massenspektrometer

Die Bestimmung der Edelgaskonzentration und Isotopenzusammensetzung erfolgt für jedes Edelgas getrennt in einer Einzelmessung. Eine solche Einzelmessung umfasst gewöhnlich 11 Messzyklen und dauert zwischen 18 und 30 Minuten. Während der Messung kann die Gasmenge durch Memoryeffekte (Abb. 3.7) zu- oder abnehmen. Daher werden die Messdaten auf einen Zeitpunkt $t = 0$, den Zeitpunkt des Gaseinlasses in das Spektrometer, extrapoliert.

Auch die Isotopenzusammensetzung kann sich während einer Messung ändern, im allgemeinen nähert sie sich der atmosphärischen Zusammensetzung an. Auch dann erfolgt eine Extrapolation auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses.

Abb. 3.7 Veränderung von Edelgaskonzentrationen während einer Messung. Zur Bestimmung der Gaskonzentration wird auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses extrapoliert.



Datenauswertung

Die Datenauswertung umfasst die mathematische Verarbeitung der Messwerte von Probenmessungen, Blindwertbestimmungen, der Standardgasmessungen und weiterer Kalibrationen. Die aus den Standardgasmessungen gewonnenen Resultate dienen der Berechnung von Empfindlichkeit, Diskrimination und Gain (Kap. 3.3.2.). Neon- und Argon-Interferenzkorrekturfaktoren (Kap. 3.3.1.) werden aus den Resultaten der jeweiligen Kalibrationsmessungen ermittelt. Mithilfe dieser Parameter und der jeweiligen Blindwerte wird aus den Messwerten eines Entgasungsschrittes die Konzentration und Isotopenzusammensetzung der Edelgase berechnet. Durch Zusammenfassen aller Entgasungsschritte erhält man die Edelgas-Gesamtzusammensetzung einer Probe. Die meisten dieser Berechnungen erfolgte bis dato von Hand oder mit für jeden Rechenschritt separaten BASIC Programmen und wurden im Rahmen dieser Arbeit grösstenteils auf Microsoft Excel[®]-Arbeitsblätter umgestellt.

3.3.5. Fehlerbetrachtung

Die angegebenen 2σ-Fehler der Edelgaskonzentrationen sowie der Edelgas-Isotopenverhältnisse betragen in einigen Fällen über 100 %. Eine kurze Betrachtung möglicher Fehlerquellen sowie deren mathematischer Analyse erscheint daher sinnvoll.

Messgrössen, die mit einer bestimmten *Messmethode* unter Verwendung von *Messinstrumenten* bestimmt werden, sind grundsätzlich mit Fehlern behaftet. Dabei muss zwischen statistischen und systematischen Fehlern unterschieden werden.

Systematische Fehler entstehen z. B. durch falsche Justierung oder ungenaue Eichung eines Messinstruments. Durch einen solchen systematischen Fehler werden alle Messwerte in eine bestimmte Richtung verschoben. Systematische Fehler können ggf. durch eine Korrektur behoben werden. Ist dies nicht möglich, müssen sie abgeschätzt werden. Im Rahmen einer Fehlerrechnung können nur statistische Fehler berücksichtigt werden, da nur diese den Gesetzen der Statistik genügen. Zu den systematischen Fehlern, die im Rahmen der verwendeten Edelgasanalytik die

Genauigkeit der Angabe von Edelgasisotopenverhältnissen beeinflussen, zählen z. B. die Ungenauigkeiten in der Angabe der Isotopenverhältnisse des Referenzgases. Diese können lediglich abgeschätzt werden, dürften aber in den meisten Fällen gegenüber statistischen Fehlern klein sein. Bestimmbare systematische Fehler sind z. B. die zeitabhängige Veränderung einer Messgrösse über die Messzeit (11 Messzyklen einer Messung). Solche Fehler lassen sich durch Extrapolation auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses in das Massenspektrometer korrigieren.

Statistische Fehler entstehen durch das Zusammenwirken einer mehr oder weniger grossen Anzahl von Einzelfehlern, z. B. Schwankungen der äusseren Versuchsbedingungen, Ungenauigkeiten beim Ablesen eines Messwerts oder die statistische Natur gewisser Messgrössen, etwa bei der Zählung einzelner Ionen. Die statistische Verteilung von Messwerten x kann durch eine Verteilungsfunktion $f(x)$ nach Gauss (Normalverteilungsfunktion) beschrieben werden:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2}. \quad (3.8)$$

Darin bedeutet x_0 den *wahren Wert* der Messgrösse x und σ die *Standardabweichung*.

Der wahre Wert der Messgrösse ist unbestimmbar; bestimmbar ist aber der *wahrscheinlichste Wert*. Hierzu wird die von Gauss stammende Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Danach ist der wahrscheinlichste Wert derjenige, für den die Summe der Quadrate der Abweichungen der Messwerte minimal ist. Wenn die Einzelmessungen mit gleicher Genauigkeit bestimmt wurden, ergibt sich für den wahrscheinlichsten Wert das arithmetische Mittel der Einzelmessungen. Bei der Bestimmung der Edelgase gilt dies z. B. unter bestimmten Voraussetzungen für die Ermittlung des wahrscheinlichsten Wertes aus 11 Einzelmesswerten (die Werte der Einzelmessungen dürfen sich nicht zusätzlich aufgrund messspezifischer Faktoren *systematisch* während der Messung verändern).

Die **Standardabweichung** σ ist ein Mass für die Streuung der Messwerte um den wahren Wert. Alle in dieser Arbeit angegebenen Fehler entsprechen der doppelten Standardabweichung (2σ). Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der wahre Wert im Bereich $x_0 \pm 2\sigma$ befindet, beträgt 95,5 %. Ein Wert ausserhalb dieses Bereiches ist also sehr unwahrscheinlich. Bei einer einfachen Standardabweichung liegt x_0 mit nur 68,3 % Wahrscheinlichkeit innerhalb der Fehlergrenzen. Auch innerhalb der Fehlergrenzen ist die Wahrscheinlichkeit, wo der wahre Wert liegt, nicht gleichmässig verteilt, sondern durch die Gauss'sche Normalverteilung vorgegeben: Ein Messwert nahe bei x_0 ist daher wahrscheinlicher als ein Messwert weit davon entfernt. Nähere Informationen z. B. in Papula (1982).

Die Bestimmung des Fehlers einer Grösse u , die sich aus zwei voneinander unabhängigen Grössen x, y mit individuellen Fehlern $\Delta x, \Delta y$ zusammensetzt, erfolgt nach dem sog. Gauss'schen Gesetz der **Fehlerfortpflanzung**. Dieses liegt z. B. der Bestimmung des Gesamtfehlers einer Edelgasgesamtmenge, eines Gesamtelementverhältnisses oder eines Gesamtisotopenverhältnisses aus den Messfehlern einzelner Temperaturstufen zugrunde.

Hierbei ergibt sich der mittlere absolute Fehler Δu_m der zusammengesetzten Grösse u aus der Wurzel der Quadrate der partiellen Ableitungen von u nach x und y :

$$\Delta u_m = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \Delta y\right)^2} \quad (3.9)$$

In den Untersuchungen dieser Arbeit erreichen die Fehler bei der Bestimmung einiger Isotopenverhältnisse manchmal 100 % und mehr. Für $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse ergeben sich solche Fehler nicht direkt aus der sehr geringen Konzentration an ^3He und dem daraus resultierenden Messfehler, sondern durch die gleichzeitig sehr hohe Konzentration an ^4He . Der Fehler bei der Bestimmung von ^3He wäre durch Vergrößerung der Probenmenge und damit der Absolutmenge an ^3He zu minimieren. Jedoch ist bei einem gegebenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis bei gleichzeitiger Bestimmung beider Heliumisotope in einer Messung die grösstmögliche Menge an ^3He durch die maximal bestimmbare Menge an ^4He festgelegt.

Bezogen auf den Ionenstrahl, der auf den Faraday-Cup trifft, werden für $m/e = 3$ nur etwa 63 % im Multiplier detektiert. Bei einer maximal mit dem Faraday-Detektor bestimmbaren Messgrösse von ~ 12 V und einem Isotopenverhältnis von $^3\text{He}/^4\text{He} = 10^{-9}$ (typische Isotopenverteilung in der Gesteinsmatrix der untersuchten Lamproite) ergibt sich ein Messwert des *Elektronenmultipliers* für ^3He von $8 * 10^{-9}$ V. Hieraus errechnet sich mit einem Widerstand von $10^{11} \Omega$ (Kap. 3.1.) ein Ionenstrom von $\sim 8 * 10^{-20}$ A. Bei einer Ladung von $1,6 * 10^{-19}$ C für ein einfach geladenes Teilchen (Elementarladung) entspricht dies *einem* detektierten Ion in zwei Sekunden Messzeit.

Messwerte dieser Grösse sind mit einem entsprechend hohen statistischen Fehler behaftet. Eine Verlängerung der Messzeit bewirkt einen Anstieg des Untergrunds bei gleichzeitigem Verlust an der zu bestimmenden Heliumkonzentration durch Memory-Effekte. Auch eine Erhöhung der Probenmenge ist sowohl aufgrund apparativer Parameter (maximale Probenmenge für thermische Extraktion ca. 1 g) als auch aufgrund zu erwartender Probleme bei der Bestimmung weiterer Edelgase, die in der Probe in hohen Konzentrationen vorliegen (z. B. ^{40}Ar), ausgeschlossen.

Ergebnisse und Diskussion

4.1. Charakterisierung der Edelgasisotopenzusammensetzung von Fluideinschlüssen

Zur Bestimmung der Herkunft einer fluiden Phase eignen sich insbesondere Helium- und Neon-Isotopendaten. Die Charakterisierung der Fluide erfolgt daher zunächst anhand ihrer Helium-Isotopenzusammensetzung (4.1.1.) und Neon-Isotopenzusammensetzung (4.1.2. und 4.1.3.).

Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis, welches in der Atmosphäre $1,38 \cdot 10^{-6}$ beträgt, liegt in Krustengesteinen bei $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ und beträgt für Mantelgesteine bis zu $3,7 \cdot 10^{-5}$. Luftkontamination ist für Helium im Vergleich zu den übrigen Edelgasen vernachlässigbar, da die Konzentration an Helium in der Atmosphäre vergleichsweise gering ist.

4.1.1. Helium-Isotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins: Vergleich gemessener mit berechneten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnissen

Von den untersuchten Proben zeigen Lamproite und gesteinsbildende Minerale bei thermischer Entgasung $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse zwischen $\sim 10^{-9}$ (KL D26 cpx-I) und $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ (KL D26 amp, KL 4016 cr). Die in Fluideinschlüssen der Lamproite aus Kostamuksha gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse liegen zwischen 2 und $4 \cdot 10^{-8}$.

Die Kimberlite aus Poria Guba sowie daraus separierte Phlogopite zeigen höhere $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse. Thermische Gasfreisetzung liefert $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse von bis zu $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ (PGK 12a ph-II). In Fluideinschlüssen liegen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse von bis zu $\sim 9 \cdot 10^{-7}$ (PGK 13b cr) vor. Die Darstellung der Resultate findet sich im Anhang.

Helium in einem Gestein setzt sich prinzipiell aus in-situ produziertem Helium und einer nicht in-situ produzierten Komponente zusammen. Diese kann durch Wechselwirkungen mit einer oder mehreren fluiden Phase(n) zugefügt worden sein.

In-situ wird ^3He in abgeschirmten Proben überwiegend durch die Reaktion $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}(\beta^-)^3\text{He}$ produziert (siehe Kap. 2.3.2.). Der notwendige Fluss an Neutronen stammt aus Kernreaktionen von α -Teilchen, produziert durch den radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium, mit überwiegend leichten Nukliden, sowie in geringerem Umfang aus der Spontanspaltung von ^{238}U . Die so erzeugten Neutronen werden teilweise auf thermische Energien abgebremst und ermöglichen die Bildung von ^3He aus ^6Li .

Die durch in-situ-Produktion zu erwartende Isotopenzusammensetzung lässt sich nach Mamyrin und Tolstikhin (1984) im Prinzip berechnen, wenn der Neutronenfluss und die Konzentration an Lithium bekannt sind. Es gilt:

$$\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{berechnet}} = n_f \left\{ \frac{\sum_k q_k S_k N_k}{\sum_i S_i N_i} \right\} P_{t^0} \left[\frac{\sigma_{\text{Li}} N_{\text{Li}}}{\sum_i \sigma_i N_i} \right]. \quad (4.1)$$

Es bedeutet: n_f = Neutronenausbeute pro Kernspaltung (ca. 1,15); q = Neutronenausbeute von (α, n) -Reaktionen; S = relative Bremskapazität; N = Anzahl der Atome pro Gramm Gestein; P_{t^0} = Wahrscheinlichkeit eines Neutrons, auf die notwendige Geschwindigkeit abgebremst zu werden (ca. 0,8); σ = Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen.

Neutronenausbeute, Bremskapazität und Wirkungsquerschnitt verschiedener Elemente zeigt Tab. 4.1.

Tab. 4.1 S = relative Bremskapazität; q = Neutronenausbeute von (α, n) -Reaktionen; σ = Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen (jeweils für verschiedene Elemente). Nach Mamyryn und Tolstikhin (1984).

	O	Si	Al	Fe	Mg	Li	K	Na	Ca	Ti	Gd
S	1,06	1,61	1,53	2,43	1,44	0,47	1,98	1,35	2,05	2,19	-
q	0,18	0,38	2,6	-	2,8	3,6	-	2,9	-	-	-
σ	$2 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,23	2,53	0,06	71	2,0	0,51	0,43	5,6	$4,6 \cdot 10^4$

Die Berechnung der ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopenzusammensetzung einer in-situ produzierten Komponente erfolgte für alle Gesamtgesteinsproben sowie für KL D26 amp. So berechnete Werte können um bis ~ Faktor 2 vom tatsächlichen Wert abweichen, insbesondere wenn die Konzentration einiger Spurenelemente nur unzureichend bekannt ist (Tolstikhin, pers. Anmerkung). Tab. 4.2 zeigt gemessene und berechnete ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse sowie berechnete Mantel- und Luftanteile. Gemessene Konzentrationen von ${}^4\text{He}$ und einiger Spurenelemente (U, Th, Li) finden sich in Tab. 4.4.

Tab. 4.2 Berechnete und gemessene ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse, gemessene ${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse sowie berechnete Mantel- und Luftanteile. Konzentrationen an ${}^4\text{He}$ und einiger Spurenelemente siehe Tab.4.4.

Probe	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ [10^{-6}] gemessen	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ [10^{-6}] berechnet ¹	He-Mantelanteil ² (%)	${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ [10^{-4}] gemessen	He-Luftanteil ³ (%)
KL D20	0,0076 $\pm 0,0054$	0,0042	-	7,1 $\pm 1,9$	0,063 $\pm 0,017$
KL D20 cr	0,028 $\pm 0,010$	-	-	1,31 $\pm 0,48$	0,34 $\pm 0,13$
KL D21-I	0,0263 $\pm 0,0052$	0,0132	-	7,00 $\pm 0,48$	0,0643 $\pm 0,0044$
KL D21-II	0,055 + 0,068 - 0,055	0,0132	-	-	0,0165 $\pm 0,015$
KL D21 cr	0,032 + 0,049 - 0,032	-	-	2,8 + 4,3 - 2,8	0,16 + 0,25 - 0,16
KL D26-I	0,0259 $\pm 0,0057$	0,0023	-	27,2 $\pm 2,4$	0,0165 $\pm 0,0055$
KL D26-II	0,0068 $\pm 0,0031$	0,0023	-	5,50 $\pm 0,36$	0,0818 $\pm 0,0054$

Probe	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}] gemessen	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}] berechnet ¹	He-Mantelanteil ² (%)	$^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ [10^{-4}] gemessen	He-Luftanteil ³ (%)
KL D26 cr	0,0190 $\pm 0,0072$	-	-	1,55 $\pm 0,60$	0,29 $\pm 0,11$
KL D28	0,0016 + 0,0018 - 0,0016	0,0012	-	2,67 $\pm 0,46$	0,169 $\pm 0,029$
KL D28 cr-I	0,047 $\pm 0,013$	-	-	2,70 $\pm 0,80$	0,167 $\pm 0,049$
KL D28 cr-II	0,0224 $\pm 0,0043$	-	-	0,93 $\pm 0,19$	0,484 $\pm 0,099$
KL D26amp-I	0,0508 $\pm 0,0094$	0,0014	0,25 ⁴ $\pm 0,18$	-	-
KL D26amp-II	0,0582 $\pm 0,0080$	0,0014	0,34 ⁴ $\pm 0,18$	100 ± 11	0,00450 $\pm 0,00050$
PGK 12a	0,278 $\pm 0,021$	0,048	3,00 ⁴ $\pm 0,81$	15,3 $\pm 1,2$	0,02941 $\pm 0,00023$
PGK 12a cr	0,449 $\pm 0,027$	-	5,1 $\pm 1,3$	11,1 $\pm 1,1$	0,04054 $\pm 0,00040$
PGK 12a ph-I	0,44 $\pm 0,24$	-	4,9 ⁴ $\pm 3,2$	0,513 $\pm 0,049$	0,877 $\pm 0,083$
PGK 12a ph-II	0,196 $\pm 0,054$	-	2,01 ⁴ $\pm 0,83$	11,5 $\pm 1,9$	0,0391 $\pm 0,0065$
PGK 13b	0,2598 $\pm 0,0095$	0,0081	2,78 ⁴ $\pm 0,72$	72,7 $\pm 3,4$	0,0619 $\pm 0,0029$
PGK 13b cr	0,887 $\pm 0,035$	-	10,4 $\pm 2,7$	113,4 $\pm 9,6$	0,00397 $\pm 0,00034$
PGK 3631	0,0207 $\pm 0,0043$	0,026	-	3,90 $\pm 0,21$	0,1154 $\pm 0,0062$
PGK 3631 cr	0,181 $\pm 0,026$	-	1,82 $\pm 0,57$	2,65 $\pm 0,41$	0,170 $\pm 0,026$
PGL 12/2-I	0,0067 $\pm 0,0028$	0,0080	-	3,9 $\pm 1,0$	0,116 $\pm 0,030$
PGL 3818	0,0346 $\pm 0,0035$	0,0016	-	44,7 $\pm 2,6$	0,1007 $\pm 0,0059$

- 1) Die Berechnung der in-situ-Produktionsrate erfolgte nach Mamyrin und Tolstikhin (1984)
- 2) Die Berechnung des Mantelanteils erfolgte mit einem angenommenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des kontinentalen Mantels von $8,3 \pm 2,1 * 10^{-6}$ und der kontinentalen Kruste von $3,0 \pm 1,0 * 10^{-8}$ nach Gl. (4.2)
- 3) Bezogen auf ein atmosphärisches $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnis von $4,5 * 10^{-7}$
- 4) Mantelanteil von der Gitter- und Fluideinschlusskomponente

Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gesamt-Isotopenverhältnis ergibt sich als Quotient aus den Gesamtmengen von ^3He und ^4He . Die Gesamtmenge erhält man durch Addition der ^3He - und ^4He -Mengen aller Temperaturstufen einer Probe.

Der Anteil M der Mantelkomponente an der Gesamtzusammensetzung lässt sich nach Gl. (4.2) berechnen, wobei die Zusammensetzung der jeweiligen Endglieder auf $^3\text{He}/^4\text{He} = 3,0 \pm 1,0 * 10^{-8}$ für die kontinentale Kruste und $^3\text{He}/^4\text{He} = 8,3 \pm 2,1 * 10^{-6}$ für den subkontinentalen Mantel festgelegt wird:

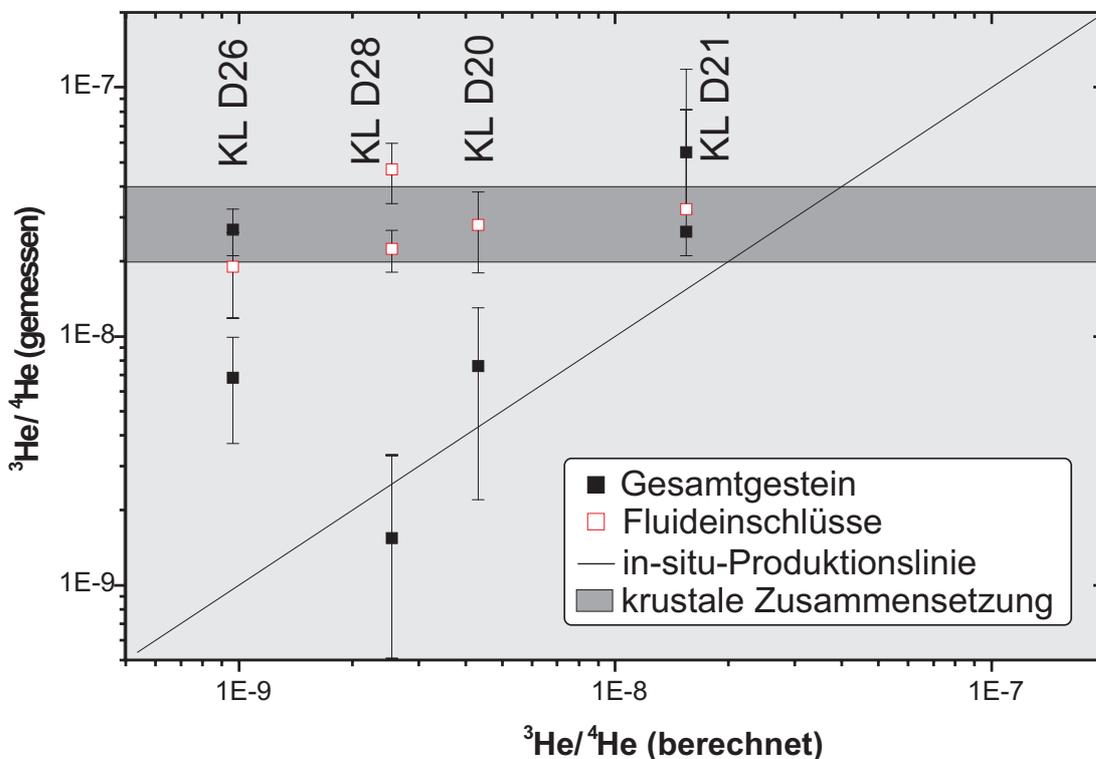
$$M = \frac{\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{gemessen}} - \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{krustal}}}{\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Mantel}} - \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{krustal}}} \quad (4.2)$$

Trägt man gemessene und berechnete Isotopenzusammensetzung gegeneinander auf, so können die Komponenten identifiziert werden, die zur Gesamtisotopenzusammensetzung beitragen (Abb. 4.1 und 4.2).

Wird das ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis einer Probe ausschließlich von in-situ produziertem Helium bestimmt, so stimmen gemessene und berechnete ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisse überein. In einem Diagramm gemessener vs. berechneter ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisse liegen die Messwerte dann auf einer Linie für gleiche gemessene und berechnete ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisse (in-situ-Produktionslinie in Abb. 4.1 und 4.2).

Gesamtgesteinsanalysen von Lamproiten aus Kostamuksha (Abb. 4.1) ergeben ein ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis zwischen dem für in-situ-Produktion berechneten und dem in Fluideinschlüssen gemessenen Wert, oder die beiden Messwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Abb. 4.1 Vergleich gemessener mit berechneten ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Isotopenverhältnissen von Lamproiten aus Kostamuksha. Das gemessene ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis stammt in unterschiedlichem Umfang aus in-situ-Produktion und einer Fluidkomponente mit krustalem Ursprung.



Dies spricht für unterschiedliche Beiträge der in-situ- und der nicht in-situ-Komponente zur Gesamtzusammensetzung. Während KL D28 und KL D20 in ihrem Gesamtisotopenverhältnis nur wenig von der Fluidkomponente geprägt werden, hat diese einen höheren Einfluss auf die

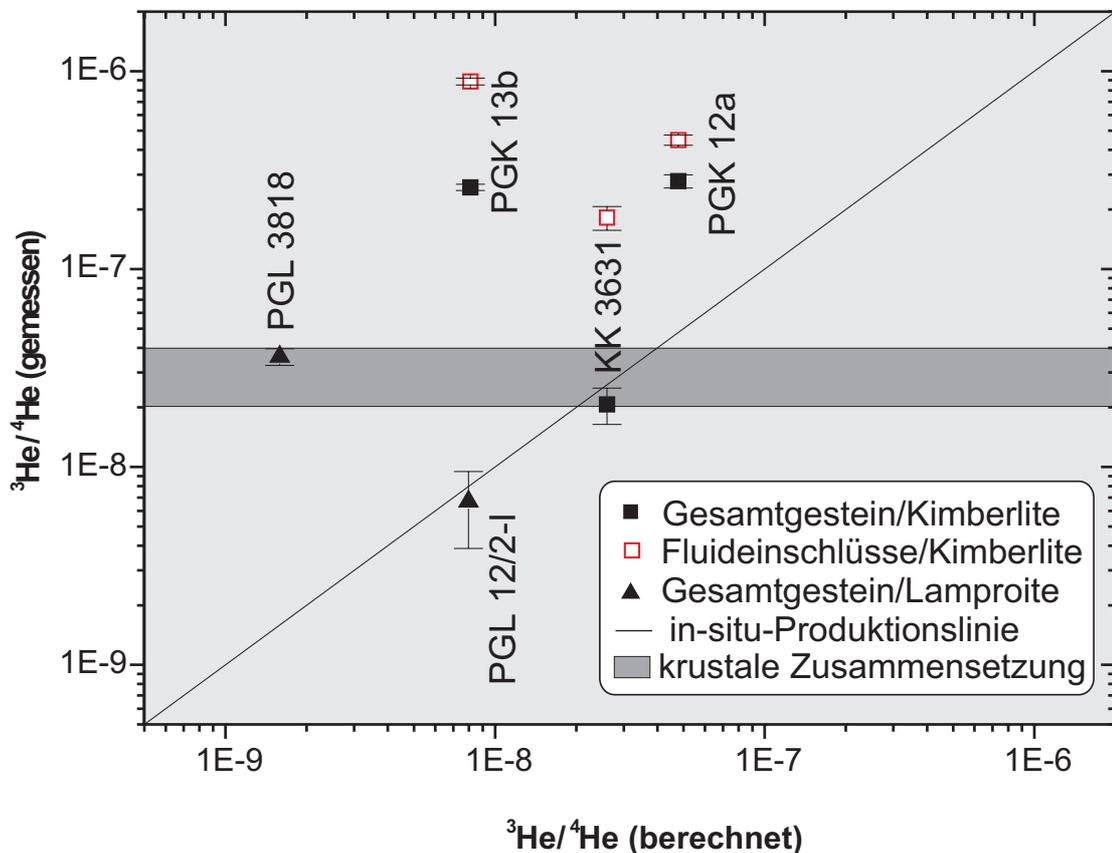
Gesamtzusammensetzung von KL D26. Für KL D21 ist eine Aussage schwierig, da das berechnete in-situ Produktionsverhältnis dem in Fluideinschlüssen gemessenen Verhältnis entspricht.

Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis in den Fluideinschlüssen liegt bei $2 - 4 \cdot 10^{-8}$ und ist einheitlicher als die Gesamtisotopenzusammensetzung. Diffusion aus der Matrix in die Fluideinschlüsse ist daher von untergeordneter Bedeutung. Ein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis von $2 - 4 \cdot 10^{-8}$ entspricht der durchschnittlichen Zusammensetzung der kontinentalen Kruste (Mamyrin und Tolstikhin, 1984). Ein erhöhtes Isotopenverhältnis als Hinweis auf eine Mantelkomponente ist nicht vorhanden.

Auch die Gesamtgesteinsproben aus Poria Guba bzw. Kandalaksha (Abb. 4.2) zeigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse, die zwischen einer berechneten in-situ-Produktion und der Zusammensetzung der Fluideinschlüsse liegen. Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis von PGK 12a, PGK 13b und PGL 3818 ist höher als es die reine in-situ-Produktion erwarten lässt. Sie zeigen somit den Beitrag einer Fluidkomponente an. PGL 12/2 und KK 3631 entsprechen in ihrer Gesamtisotopenzusammensetzung der berechneten in-situ-Produktion.

Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis der Fluideinschlüsse der drei untersuchten Kimberlite liegt bei $2 - 8 \cdot 10^{-7}$, was auf eine Komponente mit Mantelursprung in den Fluideinschlüssen schließen lässt.

Abb. 4.2 Vergleich gemessener mit berechneten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnissen von Kimberliten und Lamproiten aus Poria Guba/Kandalaksha. Das gemessene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis stammt in unterschiedlichem Umfang aus in-situ-Produktion und einer Fluidkomponente mit Hinweisen auf eine Mantelherkunft.



Die Berechnung des Mantelanteils der Fluidkomponente ergibt mit einem angenommenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des subkontinentalen Mantels von $8,3 \cdot 10^{-6}$ (Dunai und Baur, 1995) und der kontinentalen Kruste von $0,03 \cdot 10^{-6}$ (Mamyrin und Tolstikhin, 1984) für die Fluideinschlüsse der Kimberlite aus Poria Guba/Kandalaksha einen Mantelanteil von bis zu $\sim 10\%$ (Tab. 4.2).

Ausschluss atmosphärischer und kosmogener Komponenten

Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse der Kimberlite können nicht durch Kontamination von in-situ produziertem Helium mit Lufthelium erklärt werden (vgl. Abb. 2.1). Die Bestimmung einer atmosphärischen Heliumkomponente in den Kimberliten nur anhand der Heliumisotope ist zwar nicht möglich, durch Vergleich der gemessenen $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse mit dem $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnis der Atmosphäre ($4,5 \cdot 10^{-7}$) jedoch kann der Beitrag von Lufthelium abgeschätzt werden. Die gemessenen $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse sind im Vergleich mit dem atmosphärischen Wert um mehrere Größenordnungen höher (Tab. 4.2). Solche Unterschiede in den Verhältnissen können auch nicht durch Kontamination mit fraktionierter Luft erklärt werden. Der Anteil von atmosphärischem Helium in den Kimberliten ist somit vernachlässigbar.

Kosmogene Nuklide werden durch Kernzertrümmerung im Gitter produziert und verändern dort die Isotopenzusammensetzung (siehe Kap. 2.3.4.) Die Isotopenzusammensetzung der Fluideinschlüsse bleibt davon jedoch unberührt. Das Produktionsverhältnis kosmogener Heliumisotope beträgt $^3\text{He} : ^4\text{He} \sim 1 : 4$, daher sollte das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis *im Gitter* auch bei hohen Konzentrationen von ^4He aus in-situ-Produktion im Vergleich zu Fluideinschlüssen erhöht sein. Die untersuchten Kimberlite weisen jedoch höhere $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse *in Fluideinschlüssen* im Vergleich zur Matrix auf. Die Ursache für die in Kimberliten gemessenen Helium-Isotopenverhältnisse ist daher Interaktion der Gesteine mit einem Fluid mit Mantelherkunft.

4.1.2. Abhängigkeit der Helium-Isotopenzusammensetzung von der ^4He -Konzentration in Gesamtgestein und gesteinsbildenden Mineralen

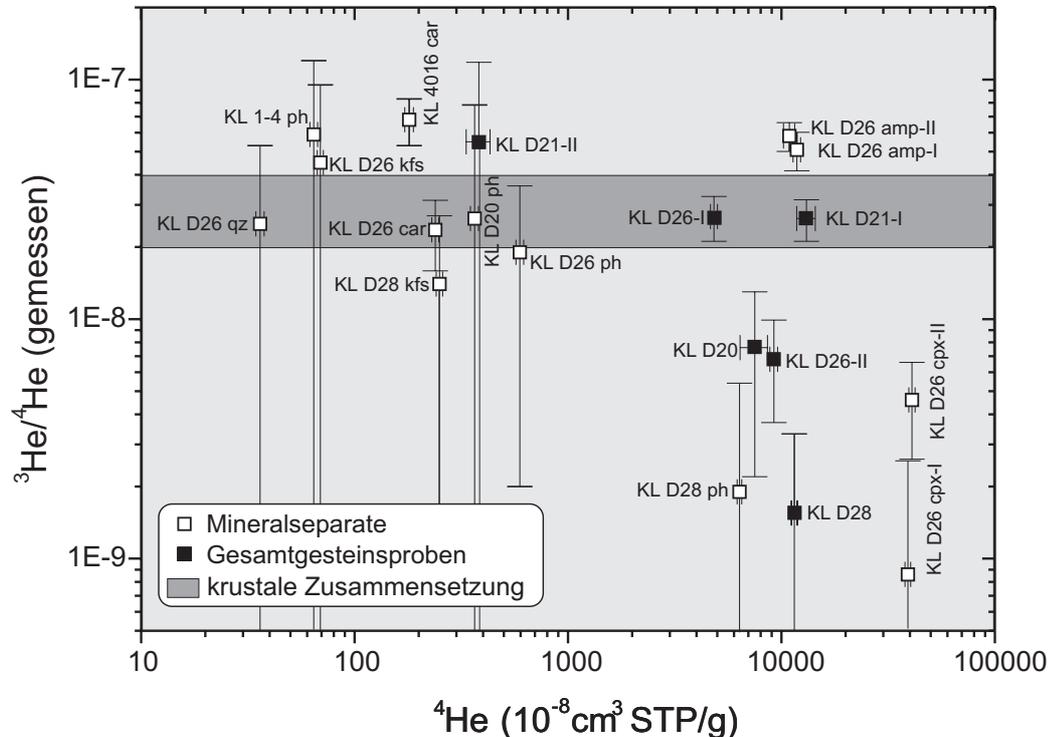
Für Mineralseparate aus Kostamuksha-Lamproiten konnte keine Bestimmung der Edelgase in Fluideinschlüssen nach *mechanischem* Entgasen erfolgen, da die Probenmengen sehr klein und die Minerale gemahlen waren, wodurch der Hauptanteil der Gase in Fluideinschlüssen bereits entwichen war.

Bei *thermischer* Entgasung (Abb. 4.3) zeigen Karbonate, K-Feldspäte, Quarz, drei der vier untersuchten Phlogopitseparate sowie die Gesamtgesteinsprobe KL D21-II Helium-Isotopenverhältnisse, die innerhalb des Fehlers mit der durchschnittlichen krustalen Zusammensetzung übereinstimmen oder geringfügig höher sind (KL 4016 car). Die Konzentrationen an ^4He sind vergleichsweise gering ($< 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$).

Die übrigen Minerale und Gesamtgesteinsproben zeigen deutlich höhere Konzentrationen an ^4He ($> 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$). Mit steigender Konzentration an ^4He ergibt sich für KL D26 cpx und KL D28 ph sowie einigen Gesamtgesteinsproben (KL D20, KL D26-II, KL D28) ein Trend zu kleineren $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen. Die Helium-Isotopenzusammensetzung dieser Proben wird durch radiogene Produktion von ^4He bestimmt.

Andere Lamproite (KL D26-I und KL D21-I) sowie KL D26 amp weisen zusätzlich erhöhte Anteile von Helium aus Fluideinschlüssen auf, wobei das (im Vergleich zur krustalen Zusammensetzung) leicht erhöhte $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des Amphibols dessen Mantelherkunft andeutet.

Abb. 4.3 Gemessene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Gesamtmenge an ^4He in Lamproiten aus Kostamuksha und daraus separierten Mineralen.

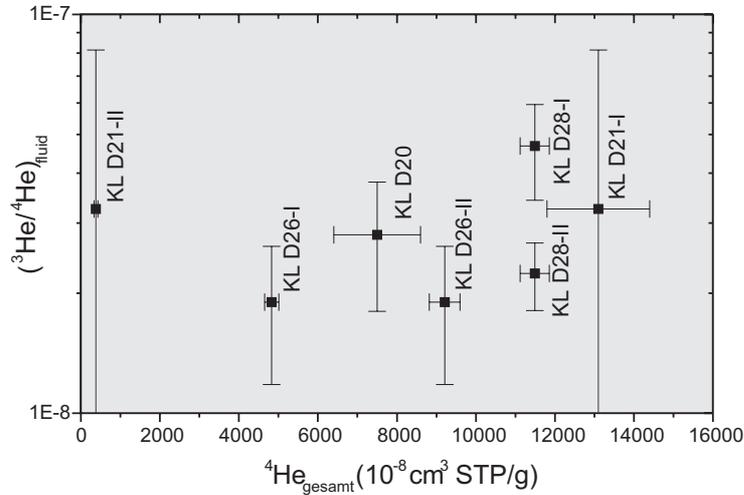


Ein Vergleich der Helium-Isotopenzusammensetzung der Fluide mit der Gesamtmenge an thermisch entgastem ^4He kann Hinweise auf Diffusion von Helium aus dem Gitter in die Fluideinschlüsse liefern. Wenn ^4He aus dem Gitter in signifikantem Umfang in die Fluideinschlüsse diffundiert, sollte mit steigender Konzentration an ^4He das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis in den Fluideinschlüssen kleiner werden. Dies gilt unter den Annahmen, dass

- für alle Lamproite die gleiche Helium-Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase zum Zeitpunkt der Wechselwirkung mit dem Magma vorlag,
- die Menge an ^4He aus Fluideinschlüssen im Vergleich zu in-situ produziertem ^4He der Gesteinsmatrix relativ konstant ist,
- Diffusionsverluste an in-situ produziertem Helium für alle Proben ungefähr gleich gross sind, so dass die gemessenen Heliumkonzentrationen vergleichbar sind (Kap. 4.2.2.).

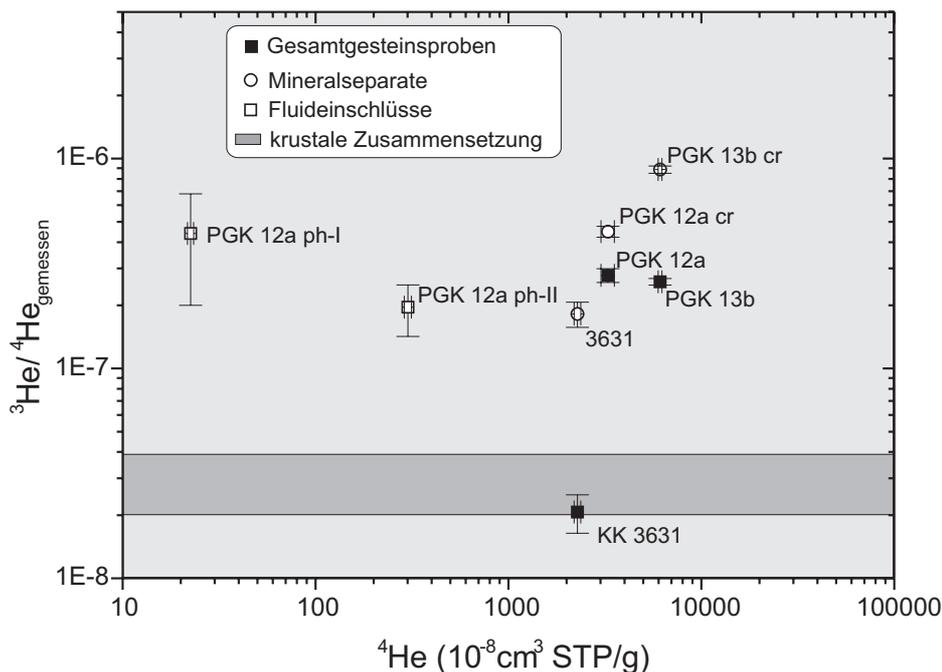
Lamproite aus Kostamuksha (Abb. 4.4) liefern keinerlei Hinweis auf kleinere $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse in den Fluideinschlüssen mit steigender Konzentration an ^4He im Gitter. Diffusion von Helium aus dem Kristallgitter in die Fluideinschlüsse scheint daher unwahrscheinlich.

Abb. 4.4 $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{fluid}}$ vs. $^4\text{He}_{\text{gesamt}}$ für Lamproite aus Kostamuksha. Trotz unterschiedlicher Konzentrationen an ^4He in der Gesteinsmatrix ist das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis in den Fluideinschlüssen relativ konstant. Diffusion von Helium aus dem Gitter in die Fluideinschlüsse ist relativ unwahrscheinlich.



Auch die Gesamtmenge an Helium zweier Kimberliten (PGK 12a und PGK 13b) sowie zweier aus PGK 12a separierten Phlogopite aus Poria Guba zeigt keine kleineren $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse mit steigender Konzentration an ^4He (Abb. 4.5). Ihre Zusammensetzung wird von der Zusammensetzung der fluiden Phase dominiert. KK 3631 zeigt dagegen deutlich kleinere Helium-Isotopenverhältnisse der Gesteinsmatrix. Wie aus Abb. 4.2 zu entnehmen ist, spielt Helium aus Fluideinschlüssen nur eine untergeordnete Rolle für die Helium-Gesamtzusammensetzung von KK 3631; das berechnete in-situ Produktionsverhältnis und die Helium-Zusammensetzung der Gesteinsmatrix zeigen gute Übereinstimmung.

Abb. 4.5 Gemessene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Gesamtmenge an ^4He in Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha und daraus separierten Mineralen.



Zusammenfassung von 4.1.1. und 4.1.2.

Die am Gesamtgestein bestimmten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse liegen zwischen einem berechneten in-situ-Produktionsverhältnis (Mamyurin und Tolstikhin, 1984) und den in den Fluideinschlüssen gemessenen Werten bzw. stimmen im Fehler mit diesen überein.

Die Helium-Isotopenzusammensetzung der **Lamproite** aus Kostamuksha ist hauptsächlich durch in-situ-Produktion und in geringerem Umfang durch eine *krustale* fluide Phase bestimmt. Diffusion von Helium aus der Matrix in die Fluideinschlüsse ist wenig wahrscheinlich.

In **Mineralseparaten** aus Kostamuksha ist die Hauptmenge der Edelgase aus Fluideinschlüssen durch Mahlen bereits entwichen. Die Isotopenzusammensetzung der Mineralseparate wird entweder durch in-situ-Produktion dominiert (KL D26 cpx, KL D26 ph) oder ist, bei nur unwesentlicher in-situ-Produktion, krustal geprägt (Quarz, Kalifeldspat, einige Phlogopite). Hinweise auf den Einfluss einer Mantelkomponente zeigt KL D26 amp.

Die Fluideinschlüsse zeigen für die **Kimberlite** aus Poria Guba und Kandalaksha eine deutliche Mantelsignatur im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis. Berechnungen ergeben einen Mantelanteil von bis zu 10 % in Fluideinschlüssen. Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis der Kimberlite aus Poria Guba wird weniger durch die in-situ-Produktion geprägt, bei ihnen wirkt sich daher Helium aus Fluideinschlüssen stärker auf die Gesamtisotopenzusammensetzung aus.

4.1.3. Neon-Isotopenzusammensetzung: Vergleich der Isotopenverhältnisse in Fluideinschlüssen und Matrix von Gesamtgesteinsproben

Der Ursprung einer fluiden Phase ist neben der Helium-Isotopenzusammensetzung auch anhand der Neon-Isotopenzusammensetzung bestimmbar. Neon hat drei stabile Isotope (^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne). Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung verschiedener irdischer Reservoirs sind für Neon geringer ausgeprägt als für Helium, doch für *alle* Isotopenverhältnisse signifikant. Dies ist für die Identifikation unterschiedlicher Reservoirs von Bedeutung, da z. B. auch Argon drei stabile Isotope aufweist (^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar). Jedoch zeigen verschiedene irdische Reservoirs keine signifikanten Unterschiede in ihren $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnissen. Die Identifikation der Quelle z. B. eines Fluids anhand der Argon-Isotopenzusammensetzung ist daher nur begrenzt möglich.

Im Gegensatz zu Helium wurden die übrigen Edelgase im Laufe der Erdgeschichte in der Atmosphäre angereichert. Somit ist Luftkontamination auch für die Neon-Isotopenzusammensetzung einer Probe relevanter. Diffusionsverluste sind dagegen für Neon geringer als für Helium.

Die grafische Darstellung von Neon-Isotopendaten erfolgt in einem Drei-Isotopen-Diagramm, in dem $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - gegen $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Isotopenverhältnisse aufgetragen werden.

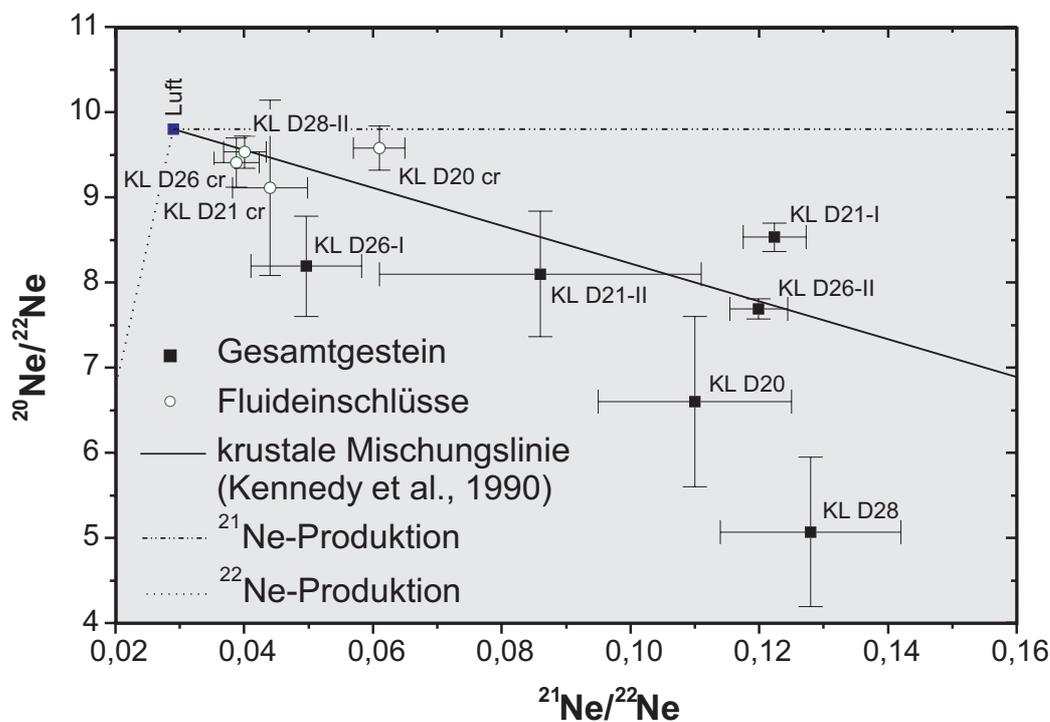
Kostamuksha-Lamproite

Kostamuksha-Lamproite (Abb. 4.6) zeigen im Vergleich zu Luft geringere $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse und erhöhte $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse in ihrer Gesamtzusammensetzung. Die Gesamtzusammensetzung

zung ergibt sich aus der Mittelwertbildung über die Isotopenverhältnisse aller thermischen Entgassungsschritte, gewichtet nach der jeweils freigesetzten Gasmenge.

Überschüsse von ^{21}Ne und ^{22}Ne sind zurückzuführen auf in-situ-Produktion dieser Isotope durch Kernumwandlungsreaktionen (sog. "Wetherill-Reaktionen"; Wetherill (1954); vgl. Kap. 2.3.2). Ein Vergleich mit dem für die kontinentale Kruste ermittelten durchschnittlichen Produktionsverhältnis nukleogener Neonisotope (Kennedy et al., 1990), dargestellt durch die sog. "krustale Mischungslinie", zeigt noch höhere Überschüsse an ^{22}Ne in Lamproiten. Ursache hierfür ist eine im Vergleich zur durchschnittlichen krustalen Zusammensetzung höhere Konzentration an ^{19}F in den Lamproiten (Kap. 2.3.2). Die Zusammensetzung der durch mechanisches Entgasen freigesetzten Fluidkomponente entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem für die kontinentale Kruste ermittelten Trend bzw. liegt für KL D20 etwas darüber.

Abb. 4.6 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm von Lamproiten aus Kostamuksha. Fluideinschlüsse zeigen krustale Zusammensetzung, die Gesamtzusammensetzung wird von in-situ-Produktion überlagert.



Stufenweise thermische Gasextraktion

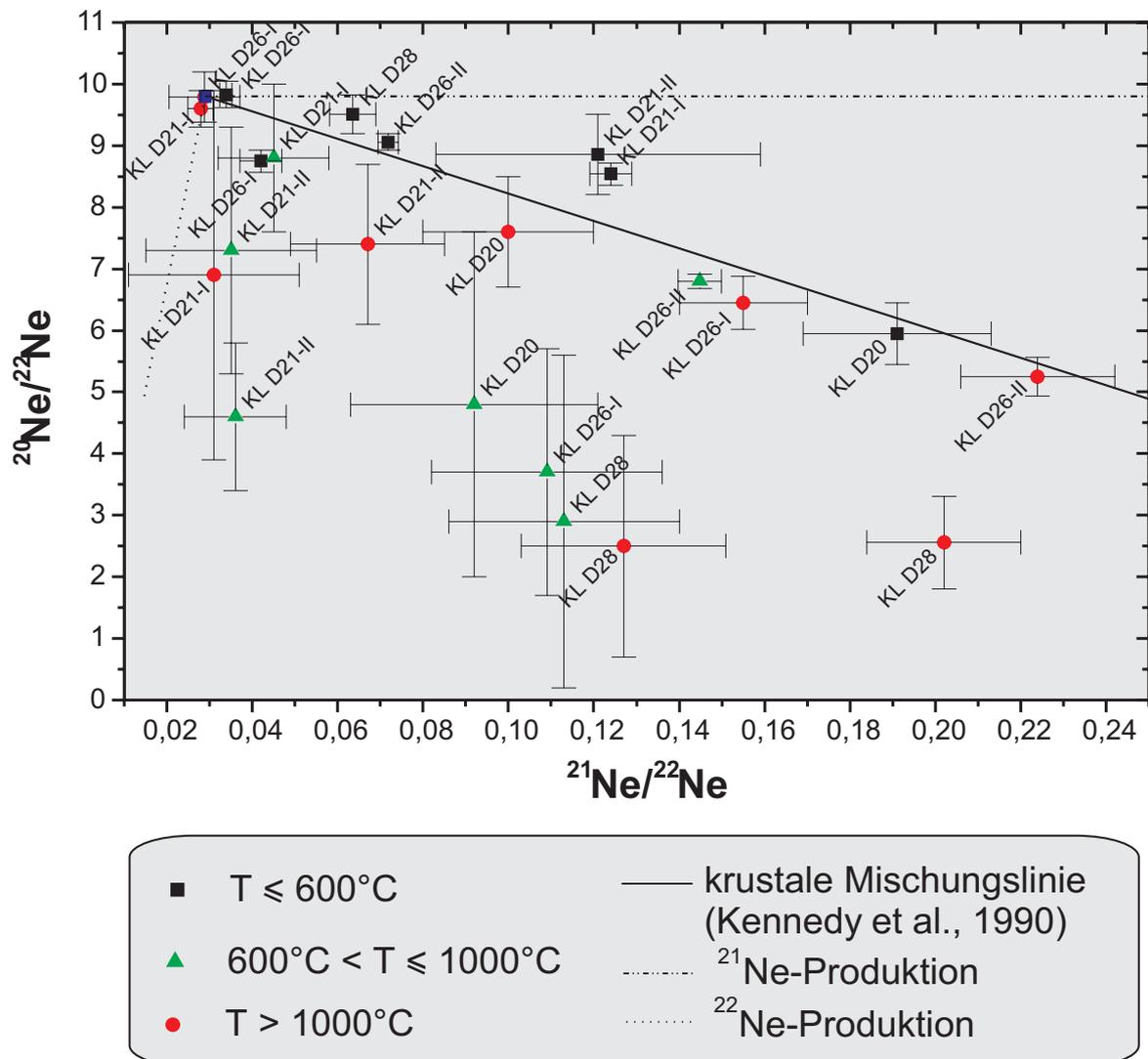
Aufgrund der unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung verschiedener Komponenten (Fluideinschlüsse und Gesteinsmatrix) ist deren Unterscheidung bei thermischer Gasextraktion möglich, wenn die Komponenten bei unterschiedlichen Temperaturen freigesetzt werden. Die teilweise grossen 2σ -Fehler bei den höchsten Extraktionstemperaturen (Abb. 4.8, Abb.4.9) sind auf die geringen in der Probe verbliebenen Gehalte an Neon zurückzuführen. Neon entgast bevorzugt unter 1000°C .

Abb. 4.7 zeigt die Neon-Isotopenzusammensetzung bei unterschiedlichen Entgassungstemperaturen für Lamproite aus Kostamuksha.

Bis 600°C entspricht die Neon-Isotopenzusammensetzung von thermisch entgastem Neon der von mechanisch freigesetztem Neon aus Fluideinschlüssen. In-situ produziertes Neon wird bis zu dieser Temperatur kaum freigesetzt, da sich im Vergleich mit der Zusammensetzung der Fluideinschlüsse keine Überschüsse an ^{22}Ne finden.

Ab 600°C beginnt zusätzlich die Entgasung von in-situ produziertem ^{21}Ne und ^{22}Ne aus der Gesteinsmatrix, welche im Vergleich zu den Fluideinschlüssen durch Überschüsse insbesondere an ^{22}Ne geprägt ist. Die Isotopenzusammensetzung der geringen Mengen Neon, die oberhalb einer Temperatur von 1000°C entgasen, lässt keine Rückschlüsse auf dessen Ursprung zu.

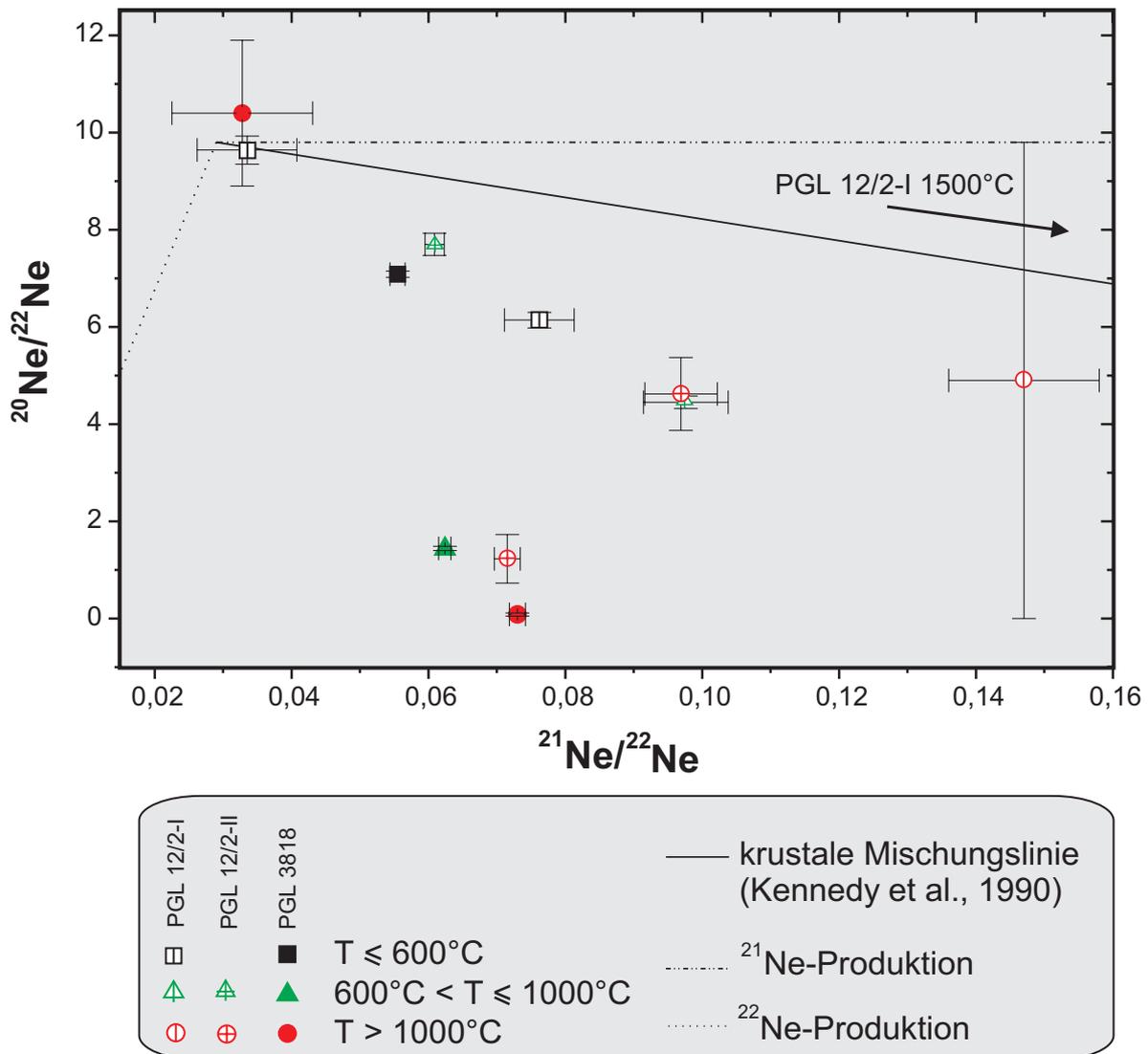
Abb. 4.7 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm einzelner Temperaturstufen von Lamproiten aus Kostamuksha. Bei unterschiedlichen Temperaturen wird Neon aus verschiedenen Lokalisationen in der Probe freigesetzt, die sich anhand ihrer Neon-Isotopenzusammensetzung unterscheiden.



Poria Guba-Lamproite

Die Neon-Isotopenzusammensetzung von Poria Guba-Lamproiten (Abb. 4.8) zeigt im Vergleich mit Lamproiten aus Kostamuksha lediglich in-situ produziertes Neon aus der Gesteinsmatrix.

Abb. 4.8 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm einzelner Entgasungsstufen von Lamproiten aus Poria Guba. Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung verschiedener Proben sind signifikanter als Unterschiede bei unterschiedlichen Freisetzungstemperaturen.



Bereits zwischen 400°C und 600°C zeigen sich in der Isotopenzusammensetzung im Vergleich zu krustalem Neon deutliche Überschüsse an ²²Ne. Da eine identische Neon-Isotopenzusammensetzung in Fluideinschlüssen und Gesteinsmatrix unwahrscheinlich ist, stammen die hohen Konzentrationen an ²²Ne aus in-situ-Produktion der Matrix und überlagern eventuell vorhandenes Neon in Fluideinschlüssen. Bis 1000°C Entgasungstemperatur zeigen sich, individuell für jede Probe, kaum weitere Hinweise auf Komponenten mit anderer Neon-Isotopenzusammensetzung.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen 400°C und 1000°C in der Neon-Isotopenzusammensetzung *verschiedener* Proben bei *gleicher* Extraktionstemperatur grösser als die

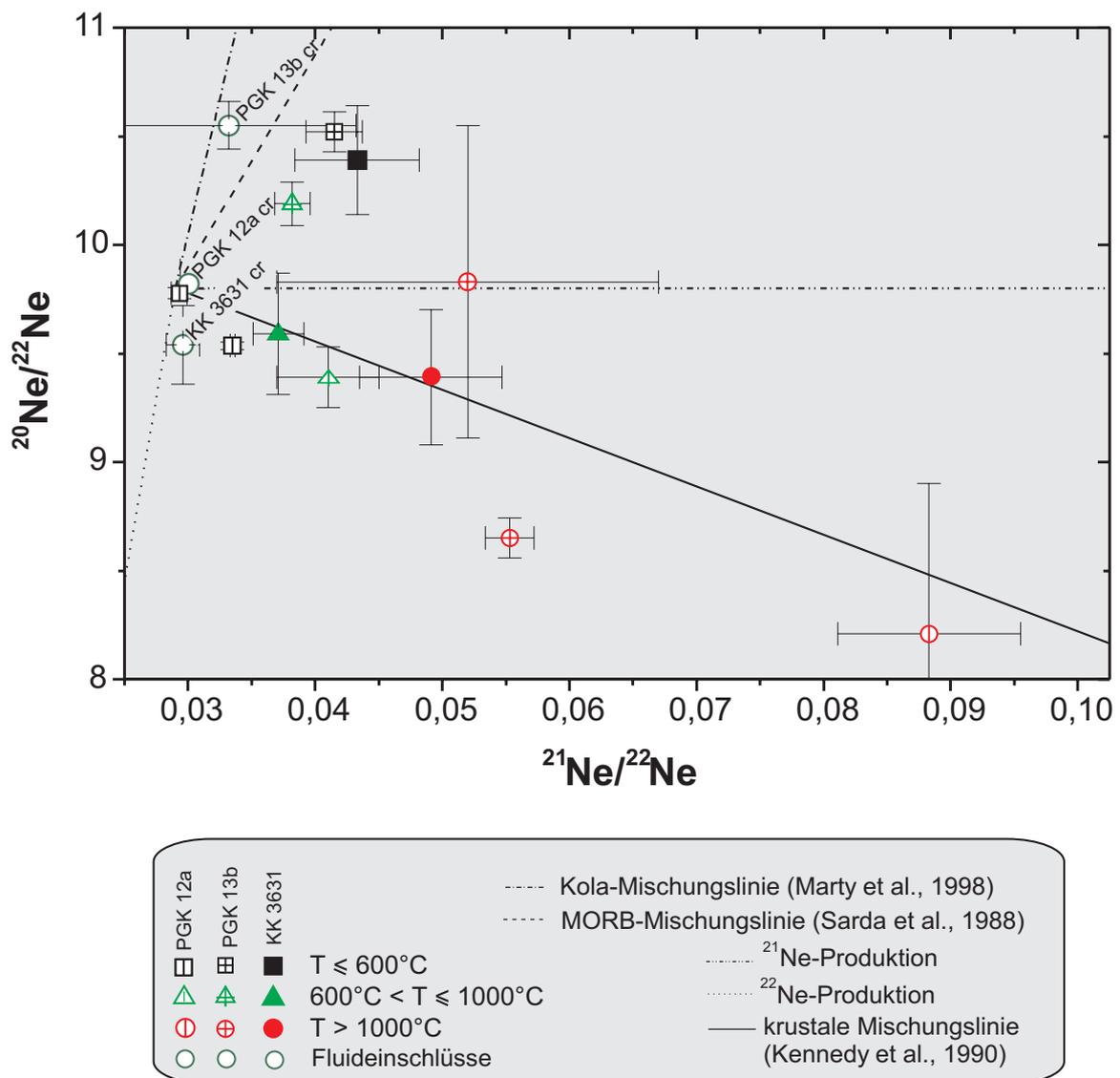
Unterschiede bei *unterschiedlichen* Entgasungstemperaturen *einer* Probe. Die Isotopenzusammensetzung von Neon bei maximaler Freisetzungstemperatur ist uneinheitlich.

Die im Vergleich mit den jüngeren Lamproiten aus Kostamuksha höheren Konzentrationen in-situ produzierter Neonisotope aus dem Gitter erschweren somit bei thermischer Gasfreisetzung die Identifikation einer möglicherweise vorhandenen Fluidkomponente .

Poria Guba/Kandalaksha-Kimberlite

Im Vergleich mit den untersuchten Lamproiten haben die Kimberlite ein geringeres Alter. Die Konzentrationen an Uran und Thorium als Quelle der zur Bildung nukleogener Isotope notwendigen α -Teilchen unterscheiden sich dagegen in Lamproiten und Kimberliten nicht wesentlich. Die Gehalte an Fluor im Gesamtgestein sind jedoch geringer.

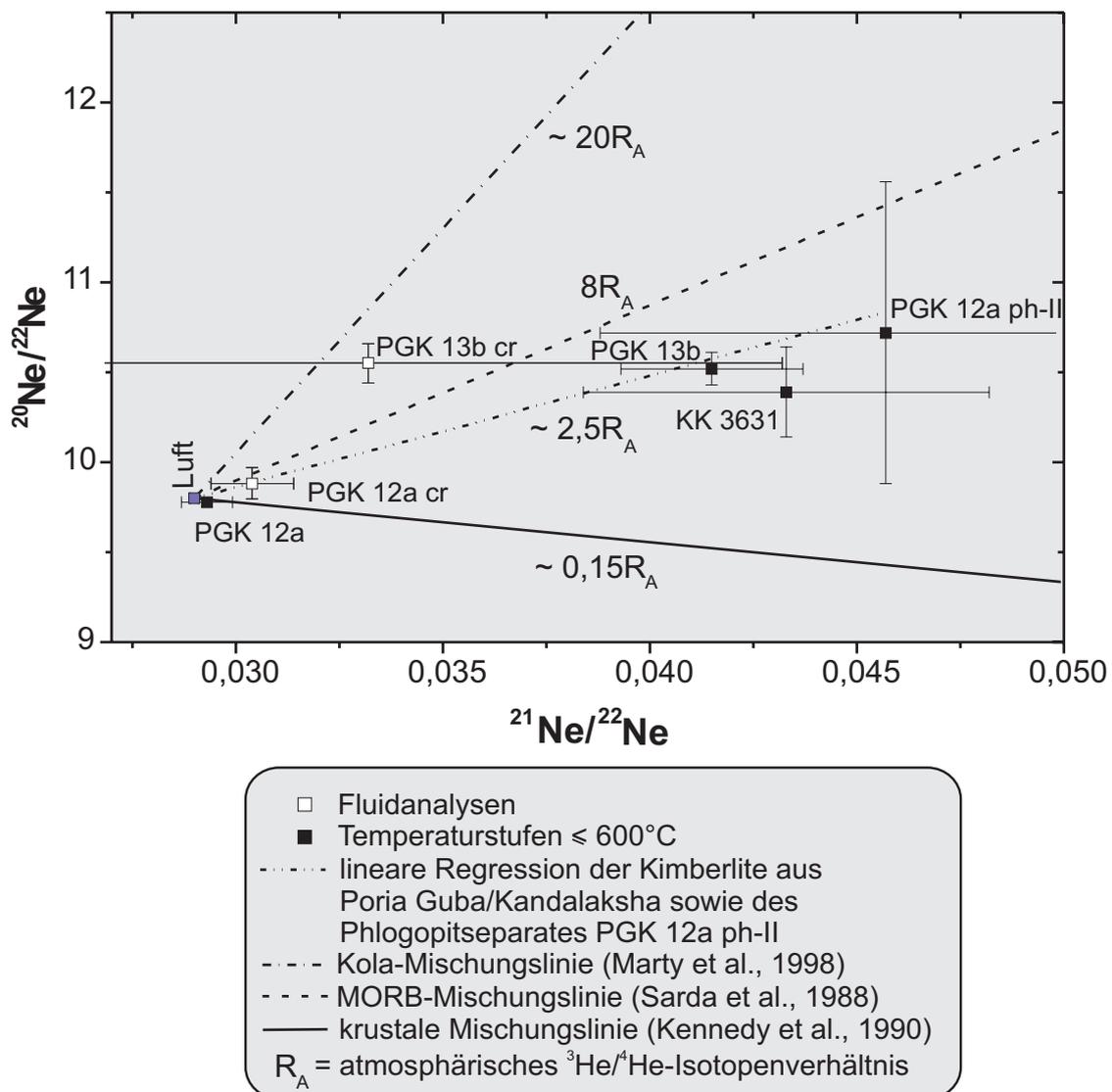
Abb. 4.9 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm für Fluideinschlüsse und einzelne Entgasungsstufen von Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha. Neon aus Fluideinschlüssen und bei tiefen Temperaturen freigesetztes Neon zeigt Hinweise auf eine Mantelkomponente.



Thermisch und mechanisch entgastes Neon zeigt im Drei-Isotopen-Diagramm (Abb. 4.9) für einzelne Fluideinschlüsse und in einzelnen Temperaturstufen bis 600°C anhand erhöhter $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Isotopenverhältnisse im Vergleich zur atmosphärischen Zusammensetzung eine Mantel-signatur. Oberhalb von 600°C wird die Neon-Isotopenzusammensetzung der meisten Proben von nukleogenem Neon aus dem Gitter dominiert, eine Mantelsignatur ist nur noch bei einer Probe (PGK 13b) angezeigt. Die Neon-Zusammensetzung der Matrix, entgast oberhalb von 600°C, entspricht innerhalb des Fehlers für die meisten Messwerte der Signatur der Kruste.

Die Bestimmung der Neon-Isotopenzusammensetzung des Mantelendglieders erfolgt durch lineare, nach Fehlern gewichtete Regression von Neon-Isotopenverhältnissen aus mechanischer Entgasung und Temperaturstufen $\leq 600^\circ\text{C}$ von Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha und einem Phlogopitseparat (Abb. 4.10).

Abb. 4.10 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm für mechanisch entgastes Neon und Temperaturstufen $\leq 600^\circ\text{C}$ von Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha und ein Phlogopitseparat. Im Vergleich zu ozeanischen Basalten ist die Mantelquelle stärker von nukleogenen Isotopen geprägt.



Es ergibt sich aus zwei Messwerten aus mechanischer Entgasung (PGK 12a cr und PGK 13b cr) und drei Messwerten von Temperaturstufen bis 600°C (PGK 13b, KK 3631, PGK 12a phl-II) folgende Regressionsgleichung:

$$\left(\frac{{}^{20}\text{Ne}}{{}^{22}\text{Ne}} \right) = (8,00 \pm 0,19) + (62,0 \pm 6,5) * \left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{22}\text{Ne}} \right). \quad (4.3)$$

Nicht berücksichtigt wurden zwei Messwerte aus thermischer Entgasung von PGK 12a.

Extrapolation auf ein Mantelendglied mit einem ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis von 12,5 ergibt ein ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis von $\sim 0,073 \pm 0,011$. Da die Mantelquelle der Kimberlite im Vergleich zur Mantelquelle ozeanischer Basalte an inkompatiblen Elementen angereichert ist (Abb. 4.10), erklärt sich die stärker nukleogen geprägte Neon-Isotopenzusammensetzung.

Zusammenfassung :

Die Neon-Isotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins zeigt bei thermischer Entgasung, dass in Fluideinschlüssen lokalisierte Edelgase bei tieferen Temperaturen freigesetzt werden als die Edelgase der Matrix. Die Identifikation von Neon aus Fluideinschlüssen neben Neon aus der Gesteinsmatrix wird jedoch mit wachsenden Überschüssen an in-situ produzierten Isotopen erschwert: Mit steigendem Alter der Proben unterscheiden sich die bei tiefen Temperaturen freigesetzten Edelgase in ihrer Neon-Isotopenzusammensetzung immer weniger von der Zusammensetzung in der Matrix.

In Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha mit vergleichsweise geringem Entstehungsalter können verschiedene Komponenten sukzessive thermisch entgast werden.

Für Lamproite aus Kostamuksha ist eine Unterscheidung zwischen Neon aus Fluideinschlüssen und Neon aus der Matrix ebenfalls noch möglich, nicht aber für die Lamproite aus Poria Guba, die bei verschiedenen Temperaturstufen kaum unterschiedliche Neon-Isotopensignaturen zeigen. Mechanisch entgastes Neon zeigt für die Kimberlite aus Poria Guba eine Mantelsignatur, während die Lamproite aus Kostamuksha Fluide mit krustaler Isotopenzusammensetzung enthalten. Diese Beobachtung entspricht der Helium-Isotopensystematik dieser Proben.

4.1.4. Neon-Isotopenzusammensetzung unterschiedlicher Minerale

Neben den Untersuchungen am Gesamtgestein wurden auch Untersuchungen an Mineralseparaten durchgeführt. Die gesteinsbildenden Minerale (Amphibol, Klinopyroxen, Phlogopit, Karbonat, Quarz und Kalifeldspat) haben unterschiedliche Konzentrationen an Fluor und Uran bzw. Thorium, da diese Elemente bei konstanter Zusammensetzung der Schmelze in unterschiedlichen Proportionen in den verschiedenen Mineralen eingebaut werden. Daher weisen sie verschiedene Gehalte an in-situ produzierten Neonisotopen auf.

Minerale können als Mantelxenolithe gefördert worden sein und eine andere Edelgaszusammensetzung aufweisen als Minerale, die primär aus dem Magma entstanden sind. Zur Klärung der Herkunft einzelner Mineralphasen und zur weiteren Bestimmung der Trägerminerale in-situ produzierter Neonisotope sind daher Edelgasbestimmungen an Mineralen unerlässlich. Die Diskussion der Neon-Analysen an separierten Mineralen gliedert sich wie folgt:

- Amphibol und Klinopyroxen zur Bestimmung einer eventuell vorhandenen Mantelkomponente,
- Kalifeldspat, Quarz und Karbonat zur Bestimmung ihres Ursprungs (primär oder sekundär),
- Phlogopit, der aufgrund hoher Fluor-Konzentrationen die grössten Überschüsse an ^{22}Ne aufweisen sollte. Untersucht wurden neben den Phlogopiten aus Kostamuksha auch die aus dem Kimberlit PGK 12a aus Poria Guba separierten Phlogopite PGK 12a phl-I und PGK 12a phl-II.

Die mechanische Freisetzung einer Fluidkomponente aus den feinkörnigen Mineralseparaten war nicht möglich.

Amphibol und Klinopyroxen

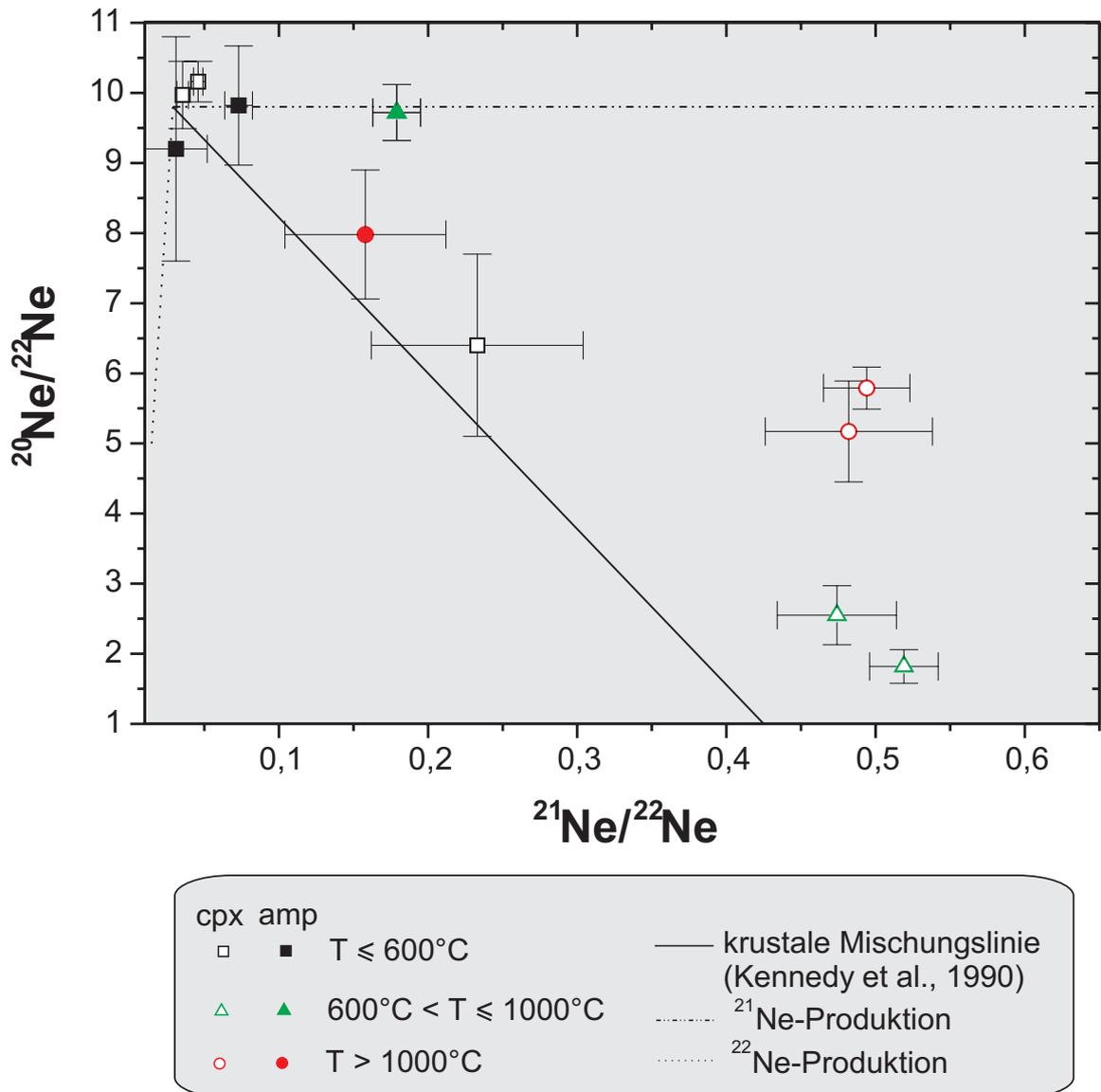
Das Neon-Drei-Isotopen-Diagramm von KL D26 amp und KL D26 cpx (Abb. 4.11) zeigt bis 600°C Neon-Isotopensignaturen, die mit der Zusammensetzung von krustalem Neon im Fehler übereinstimmen. KL D26 cpx weist bei $T < 600^\circ\text{C}$ aufgrund geringer Überschüsse an ^{20}Ne im Vergleich zur Luftzusammensetzung eine minimale Mantelsignatur auf.

Bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C entgast Neon mit Überschüssen an ^{21}Ne und ^{22}Ne im Vergleich zu *Luft*. Die Messwerte liegen jedoch oberhalb der *krustalen Mischungslinie*, d. h. weisen im Vergleich mit dieser Überschüsse an ^{20}Ne auf.

Bei den höchsten Temperaturen wird für zwei von drei Messwerten Neon mit noch höheren $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnissen bei vergleichbaren $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnissen freigesetzt.

Bei allen Temperaturstufen zeigen sich also im Vergleich zur krustalen Mischungslinie bei gleichen $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnissen grössere $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse. Diese sind nicht auf eine geringere in-situ Produktion von ^{22}Ne in den untersuchten Mineralen zurückzuführen, da die Konzentration an Fluor, Uran und Thorium in Klinopyroxen höher ist als die durchschnittliche Konzentration in der Kruste. Wahrscheinlicher ist gleichzeitiges Entgasen von Neon mit einer Mantelsignatur und Neon aus in-situ-Produktion über den gesamten Temperaturbereich der Gasfreisetzung.

Abb. 4.11 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm: Neonisotopenzusammensetzung in einzelnen Temperaturstufen von Klinopyroxen und Amphibol, separiert aus dem Lamproit D26 aus Kostamuksha. Erhöhte $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse in fast allen Temperaturstufen im Vergleich zur krustalen Zusammensetzung lassen die Anwesenheit einer Mantelkomponente erkennen.



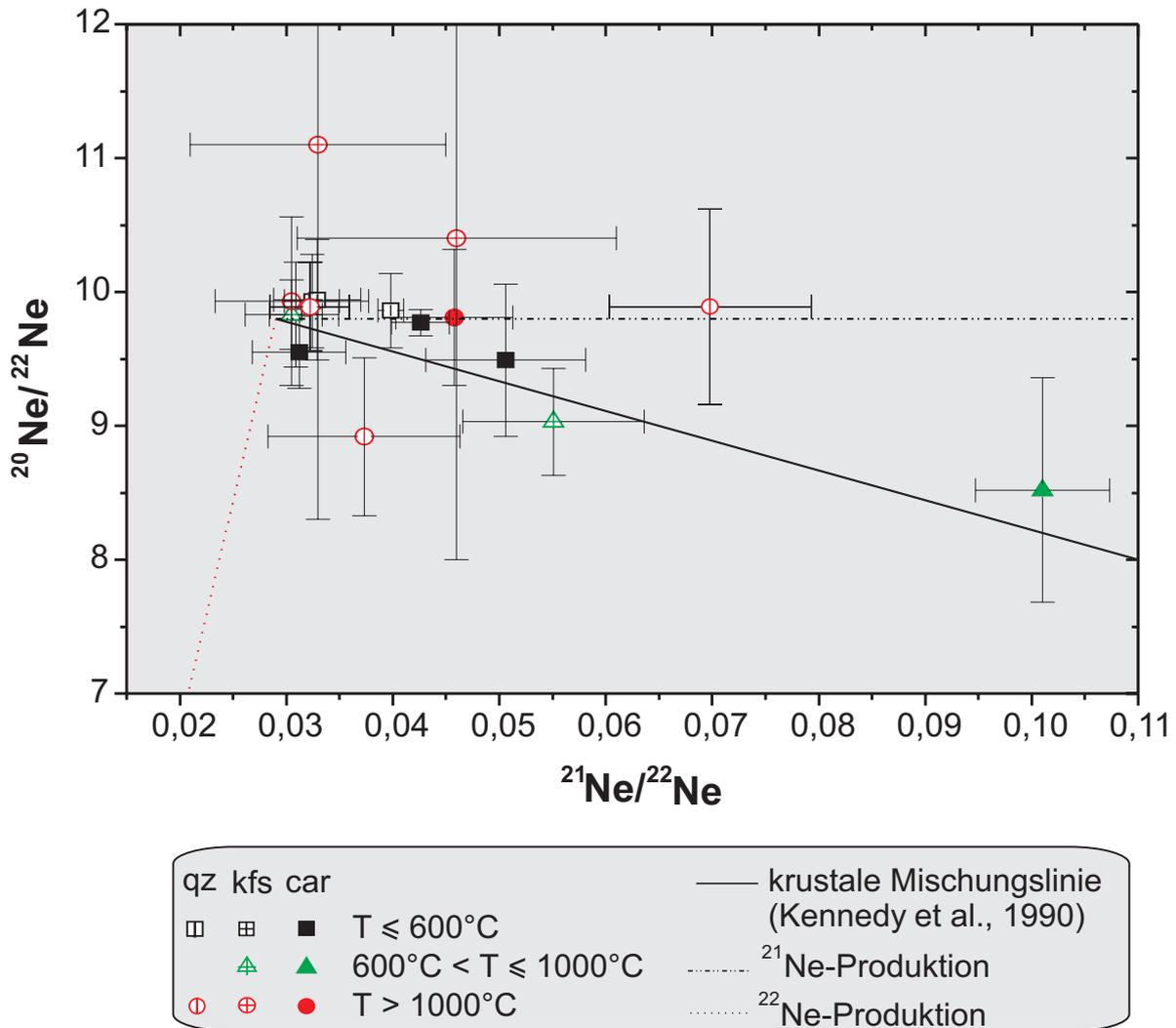
Quarz, Karbonat und Kalifeldspat

Im Gegensatz zu den übrigen analysierten Mineralen weisen Quarz, Karbonat und Kalifeldspat nur geringe Gehalte an Fluor, Uran und Thorium auf (Tab. 4. 4), daher sind auch nur vergleichsweise kleine Konzentrationen nukleogener Neonisotope zu erwarten.

Überschüsse an ^{21}Ne und ^{22}Ne gegenüber Luft sind in diesen Mineralen tatsächlich bedeutend geringer als in Phlogopit, Amphibol und Klinopyroxen. Viele der bis 600°C gemessenen Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen mit Luft identisch. Mit steigender Entgasungstemperatur erfolgt zusätzlich die Freisetzung von krustalem Neon (Abb. 4.12). So zeigt Neon zwischen 600°C und

1000°C die grössten Überschüsse an ^{21}Ne und ^{22}Ne im Vergleich zu Luft, was für die Freisetzung aus der Gesteinsmatrix spricht. Bei Temperaturen über 1000°C werden nur noch geringe Mengen an Neon freigesetzt. Dieses stimmt in seiner Zusammensetzung innerhalb grosser Fehlergrenzen fast immer mit Luft überein.

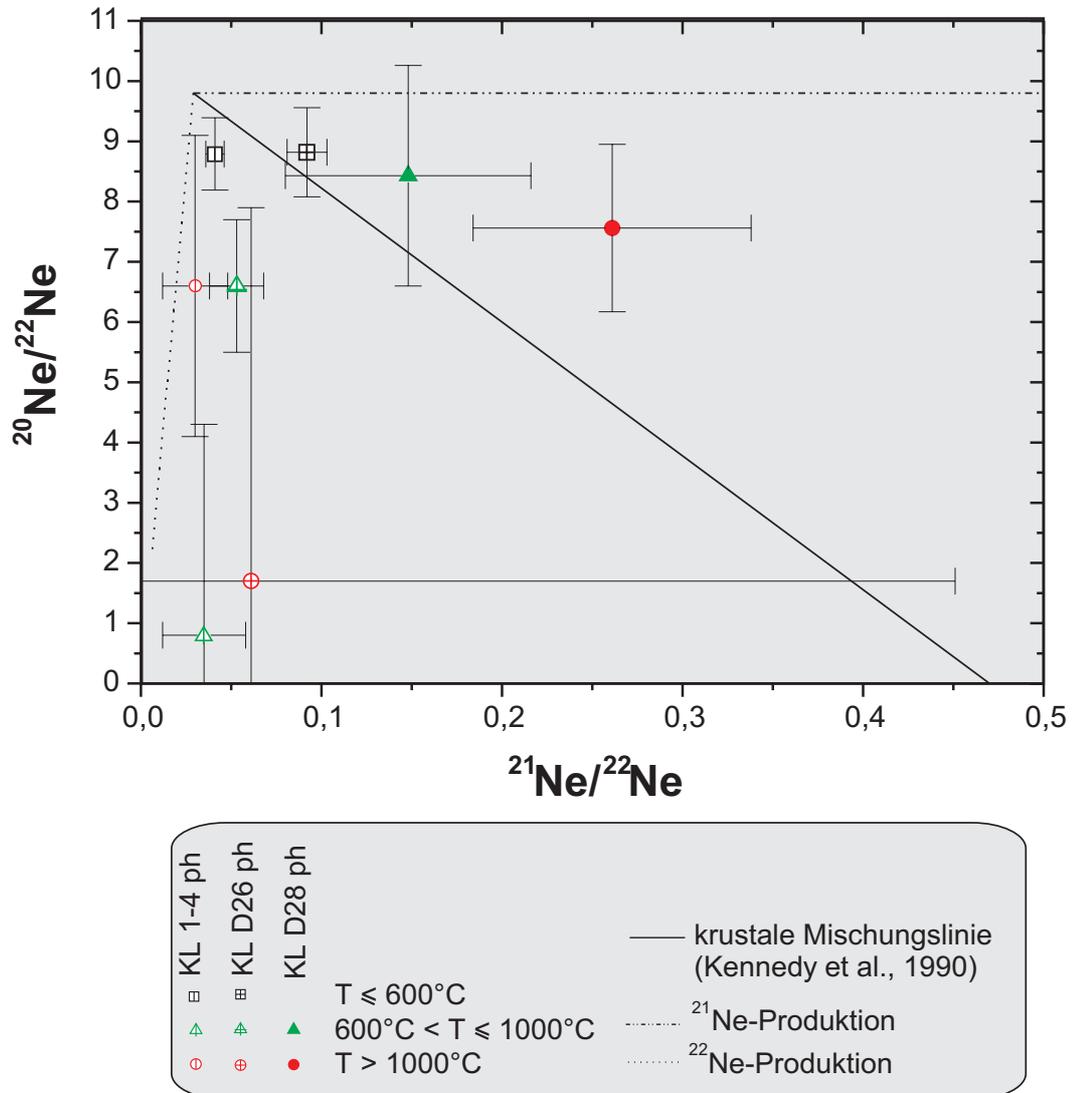
Abb. 4.12 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm: Die Neon-Isotopenzusammensetzungen in einzelnen Temperaturstufen von Kalifeldspäten, Quarz und Karbonaten weisen eine krustale Signatur auf.



Phlogopite aus Kostamuksha-Lamproiten

Die Gasfreisetzung aus den Phlogopitseparaten KL 1-4 ph, KL D26 ph und KL D28 ph zeigt nicht nur temperaturabhängige Variationen in der Neon-Isotopenzusammensetzung, sondern auch signifikante Unterschiede für verschiedene Proben (Abb. 4.13).

Abb. 4.13 Neon-Drei-Isotopen-Diagramm: Neon-Isotopenzusammensetzung in einzelnen Temperaturstufen von Phlogopiten. Neon aus der Gesteinsmatrix von KL D26 ph und KL 1-4 ph ist durch kleine $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse gekennzeichnet und weist diese Proben als Träger hoher Fluorkonzentrationen aus.



Die Gasfreisetzung bis 600°C zeigt für KL D26 ph Neon mit krustaler Isotopenzusammensetzung. Es handelt sich dabei um Gas aus Fluideinschlüssen, da mit steigenden Temperaturen Neon mit deutlich höheren Konzentrationen nukleogener Isotope freigesetzt wird, welche aus der Gesteinsmatrix stammen.

KL 1-4 ph zeigt geringen Einfluss einer Fluidkomponente, da die Neon-Isotopenzusammensetzung aller Temperaturstufen auf einer (hypothetischen) Mischungslinie zwischen Luft und einem in-situ produzierten Endglied liegt.

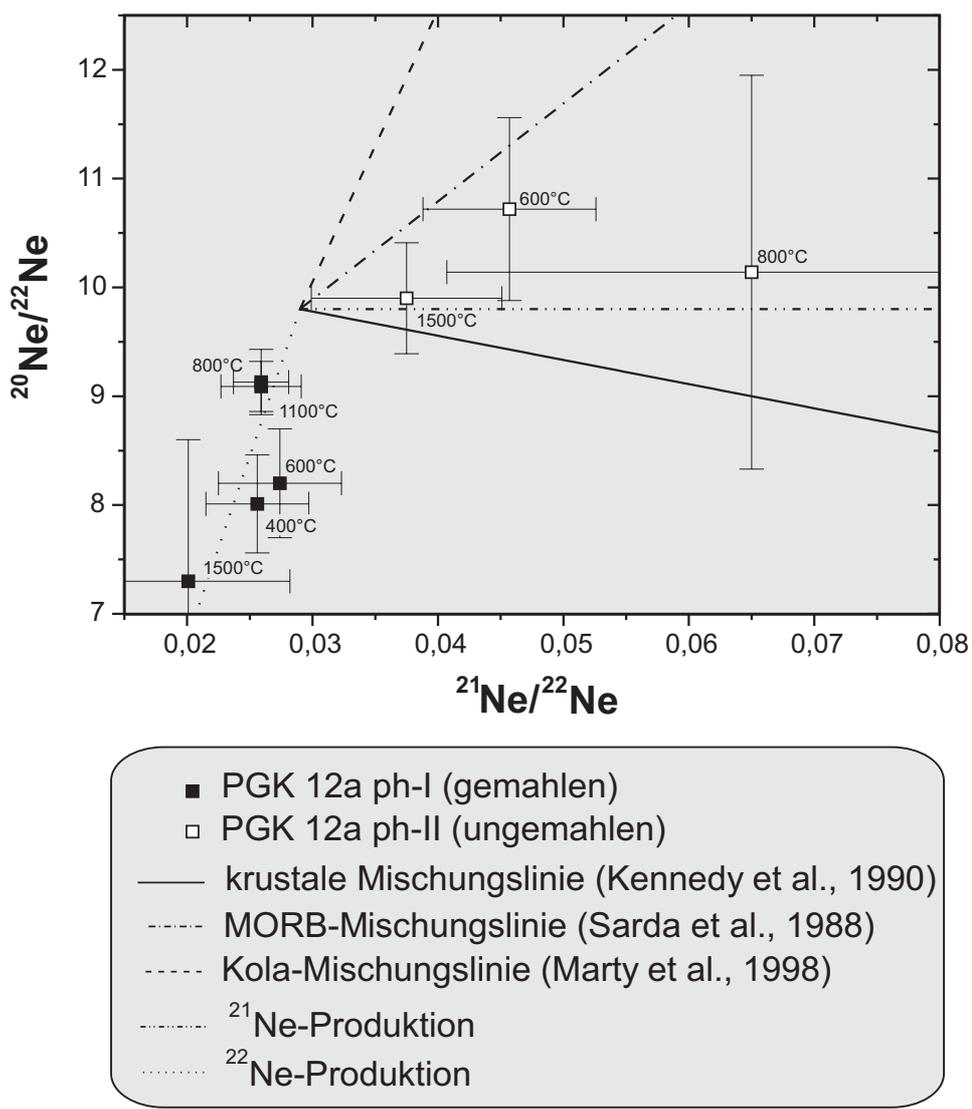
Die Neon-Isotopenzusammensetzung von KL D28 ph bei tiefen Temperaturen konnte aus messtechnischen Gründen nicht ermittelt werden. Bei höheren Temperaturen ergibt sich eine Isotopenzusammensetzung, die im Vergleich zur krustalen Zusammensetzung erhöhte Konzentrationen an ^{20}Ne aufweist und mit dem Freisetzungsmuster von Amphibol und Klinopyroxen vergleichbar ist.

KL D26 ph und KL D28 ph weisen ähnliche Fluorkonzentrationen auf, dennoch ist die Freisetzung einer nukleogenen Komponente aus der Matrix für KL D28 ph nicht festzustellen. Eine mögliche Erklärung wäre Probeninhomogenität zwischen Material zur Fluorbestimmung und dem Material der Edelgasanalyse. Die Neon-Freisetzung erfolgt hauptsächlich bis ca. 1000°C. Die Neon-Konzentrationen bei höheren Extraktionstemperaturen sind nur noch gering, die Messwerte daher mit relativ grossen Fehlern behaftet.

Phlogopite aus Poria Guba-Kimberliten

Die Gasextraktion erfolgte für PGK 12a ph-I aus einer gemahlene Probe, für PGK 12a ph-II dagegen aus einem einzelnen, ungemahlene Phänokristall.

Abb. 4.14 Drei-Isotopen-Diagramm der schrittweisen Neonfreisetzung aus PGK 12a ph-I und -II mit Angabe der Extraktionstemperaturen. PGK 12a ph-I wird in allen Temperaturstufen durch nukleogenes ^{22}Ne aus der Gesteinsmatrix dominiert, PGK 12a ph-II dagegen durch Neon aus Fluideinschlüssen.



Die Neon-Isotopenzusammensetzung wird in allen Temperaturstufen von PGK 12a ph-I (Abb. 4.14) durch Überschüsse an ^{22}Ne aus in-situ-Produktion dominiert. Einzelne Temperaturstufen unterscheiden sich nur durch unterschiedlich hohen Anteil einer atmosphärischen Komponente und liegen ansonsten auf einer Mischungslinie. Das $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Gesamtverhältnis der Probe beträgt nur $0,0258 (\pm 0,0017)$ und kann nicht über die normale Produktionsrate nukleogener Neonisotope durch Kerneinfangreaktionen von Sauerstoff und Fluor erklärt werden. Das O/F-Verhältnis von PGK 12a ph-I beträgt ungefähr 30 und sollte nach Gl. 2.7 ein deutlich höheres ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$)-Isotopenverhältnis von $\sim 0,12$ bewirken. Möglicherweise ist die Reaktion von Fluor kinetisch bevorzugt, da Fluor in Phlogopit zwischen den Silikatschichten gebunden ist und daher weniger abgeschirmt ist. Eine alternative Erklärung wäre die Anwesenheit einer planetaren Komponente.

Die Neon-Isotopenzusammensetzung aller Temperaturstufen von PGK 12a ph-II dagegen wird von einer Fluidkomponente dominiert, die sich durch erhöhte $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse auszeichnet.

Bei maximaler Extraktionstemperatur wird in geringem Umfang in-situ produziertes Neon aus der Kristallmatrix freigesetzt, welches die Isotopenzusammensetzung in Richtung höherer Anteile an ^{21}Ne verschiebt. Die Produktion von ^{22}Ne ist jedoch im Vergleich zu PGK 12a ph-I von untergeordneter Rolle.

Zusammenfassung

Die Neon-Isotopenzusammensetzung von Mineralseparaten aus Kostamuksha-Lamproiten zeigt für Amphibol und Klinopyroxen in einzelnen Temperaturstufen ein im Vergleich zur krustalen Zusammensetzung (Kennedy et al., 1990) leicht erhöhtes Verhältnis von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, was ein Hinweis auf Mantel-Neon sein könnte.

Kalifeldspäte und Quarz, aber auch Karbonate liegen auf einer Mischungslinie zwischen Luft und einem krustalen Endglied.

Phlogopite sind teilweise aufgrund ihrer hohen Fluorkonzentrationen durch hohe Anteile an nukleogenem ^{22}Ne gekennzeichnet.

Da alle Phlogopitseparate aus Kostamuksha gemahlen waren, setzt die Neon-Entgasung aus der Kristallmatrix bei geringeren Temperaturen ein als in ungemahlene Proben. Die Extraktion von Neon aus noch vorhandenen Fluideinschlüssen kann somit überlagert sein (KL 1-4 ph, teilweise KL D26 ph). Dies gilt auch für den Phlogopit PGK 12a ph-I aus Poria Guba. Dagegen kann in PGK 12a ph-II, separiert aus dem gleichen Kimberlit, für Neon eine Mantelsignatur in den Fluideinschlüssen nachgewiesen werden.

4.1.5. Helium-Neon-Systematik der Kimberlite aus Poria Guba und Kandalaksha

Die Helium- und Neon-Isotopenzusammensetzung der Fluideinschlüsse in Kimberliten zeigt Hinweise auf Wechselwirkungen dieser Gesteine mit einem Fluid mit Mantelursprung. Trägt man $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse gegen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse auf, so zeigt sich, dass die Helium- und Neon-Isotopenzusammensetzung miteinander gekoppelt ist (Abb. 4.15). Das Diagramm zeigt neben

den Isotopenverhältnissen aus mechanischer Entgasung auch ein Wertepaar aus thermischer Gasfreisetzung (PGK 13b). Die Freisetzungstemperaturen von Helium aus Gesteinsmatrix und Fluideinschlüssen unterscheiden sich kaum, so dass getrenntes thermisches Freisetzen von Helium aus Fluideinschlüssen und der Matrix nicht möglich ist. Daher können für PGK 13b keine Temperaturstufen, sondern nur Gesamtisotopenverhältnisse betrachtet werden.

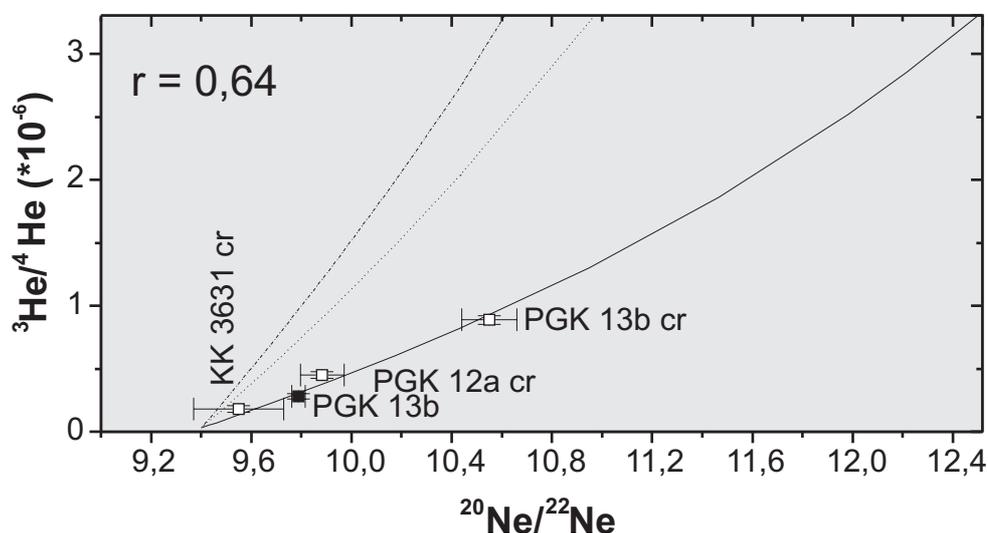
Unter der Annahme, dass sich Helium und Neon in Fluideinschlüssen aus einer binären Mischung einer Mantelkomponente mit einer krustalen Komponente zusammensetzen, kann das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des Mantelendglieds abgeschätzt werden. Das Helium/Neon-Verhältnis in Mantel und Kruste unterscheidet sich, so dass kein linearer, sondern ein hyperbelförmiger Trend der Mischungslinie anzunehmen ist. Die Berechnung der Mischungshyperbeln erfolgte unter der Annahme folgender Zusammensetzung der Endglieder (Tab. 4.3):

Tab. 4.3 Angenommene Edelgaszusammensetzung von Mantel und Kruste zur Berechnung von Mischungshyperbeln

	$^3\text{He}/^4\text{He} (* 10^{-6})$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^4\text{He}/^{22}\text{Ne}$
Kontinentale Kruste	0,03 ¹	9,4 ¹	200.000 ²
Mantelquelle der Kimberlite	?	12,5 ³	313.300 ³

- 1) Diese Arbeit
- 2) Kennedy et al. (1990)
- 3) MORB-Zusammensetzung (Farley und Poreda, 1992)

Abb. 4.15 Helium-Neon-Isotopensystematik von Fluidanalysen und Gesamtgesteinsanalysen von Kimberliten aus Poria Guba/Kandalaksha.



Mischungshyperbeln für verschiedene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse der Mantelkomponente:

- $^3\text{He}/^4\text{He} = 3,3 * 10^{-6}$
- $^3\text{He}/^4\text{He} = 8,3 * 10^{-6}$ (Subkontinentaler Mantel; Dunai und Baur, 1995)
- - - $^3\text{He}/^4\text{He} = 11,3 * 10^{-6}$ (MORB)

Aus den ${}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnissen von Mantel und Kruste ergibt sich der Mischungsparameter r :

$$r = \frac{\left({}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne} \right)_{\text{Kruste}}}{\left({}^4\text{He}/{}^{22}\text{Ne} \right)_{\text{Mantel}}} \sim 0,64.$$

Die beste Übereinstimmung mit den Messwerten weist die Mischungshyperbel auf, die sich aus einem ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis des Mantelendglieds von $3,3 \cdot 10^{-6}$ errechnet. Bezogen auf die atmosphärische Zusammensetzung beträgt der Wert ca. $2,5 R_A$.

Der höhere Anteil einer radiogenen Komponente im Vergleich zu bekannten Werten des subkontinentalen Mantels ($6 R_A$; Dunai und Baur, 1995) kann durch die an inkompatiblen Elementen angereicherte Mantelquelle der Kimberlite erklärt werden. Dies zeigt sich auch in der stärker nukleogen geprägten Neon-Isotopenzusammensetzung (Kap. 4.1.2.).

Die Isotopenzusammensetzung des Mantelendglieds der Kimberlite aus Poria Guba und Kandalaksha (extrapoliert auf ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 12,5$) wäre demnach:

$${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 0,073 \pm 0,011$$

$${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 2,5 R_A.$$

4.1.6. Argon-Isotopenzusammensetzung der Fluideinschlüsse

Argon besteht wie Neon aus drei stabilen Isotopen (${}^{36}\text{Ar}$, ${}^{38}\text{Ar}$, ${}^{40}\text{Ar}$). Im Gegensatz zu Neon-Isotopenverhältnissen können Argon-Isotopendaten jedoch nur in begrenztem Umfang Hinweise auf den Ursprung eines Fluids liefern. Unterschiedliche terrestrische Reservoirs sind im Vergleich zur Luftzusammensetzung durch erhöhte ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnisse gekennzeichnet. Die ${}^{38}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Isotopenzusammensetzungen der irdischen Reservoirs dagegen sind nicht voneinander zu unterscheiden. Ist der Ursprung eines Fluids bekannt, kann dieses anhand der ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnisse näher charakterisiert werden.

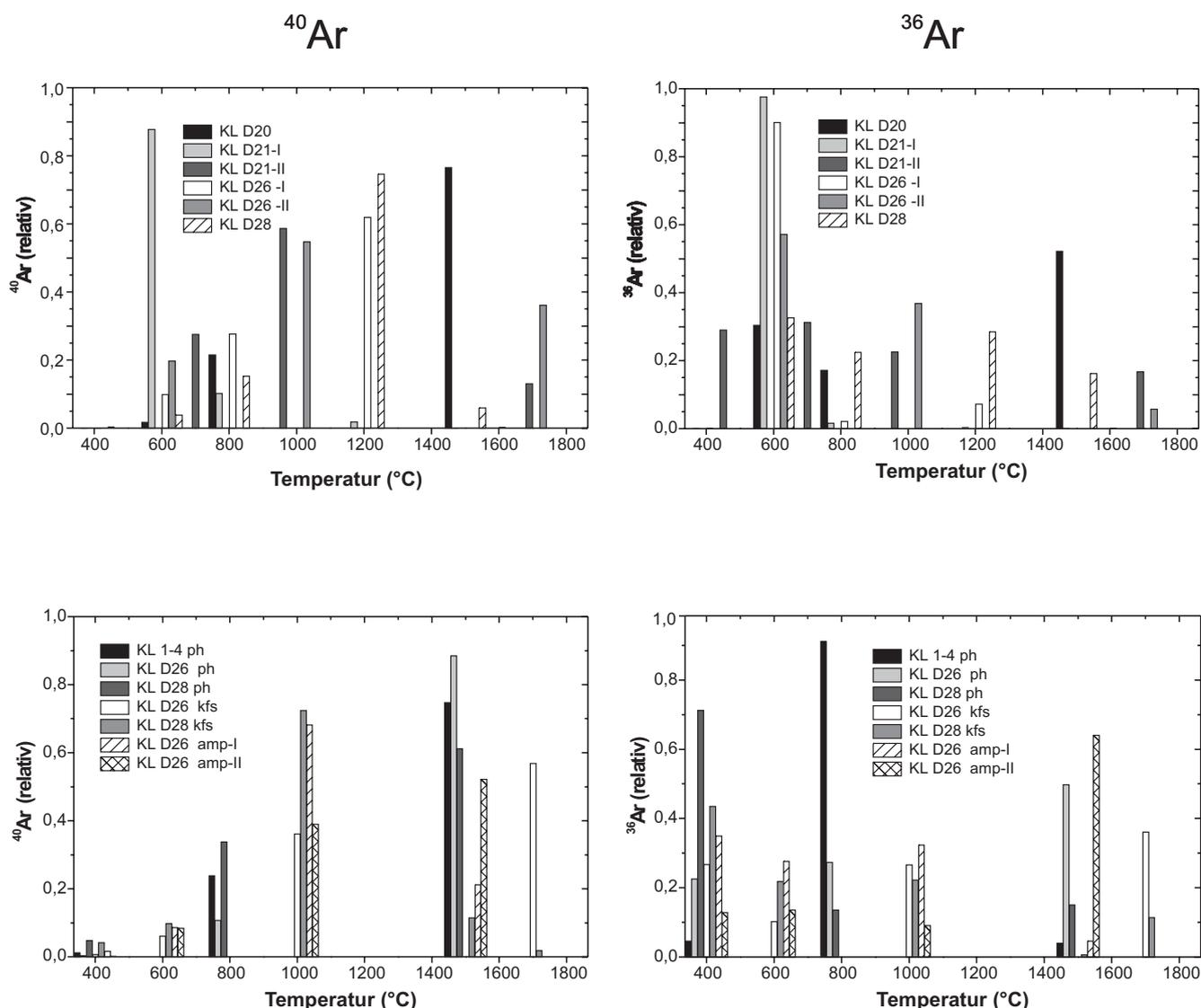
Ursache der Gasfreisetzung aus *Fluideinschlüssen* beim Heizen einer Probe ist das Aufbrechen der Matrix aufgrund thermischer Ausdehnung der Fluideinschlüsse, wodurch alle Edelgase gleichzeitig freigesetzt werden. Aufgrund der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit von Argon im Vergleich zu Neon wird Argon aus dem Gitter bei höheren Temperaturen freigesetzt. Daher lässt sich durch stufenweises Heizen Argon besser getrennt aus Fluideinschlüssen und Matrix entgasen als Neon.

Thermisches Entgasungsverhalten der Argonisotope in Lamproiten aus Kostamuksha

Vergleicht man die Freisetzungstemperaturen von ${}^{40}\text{Ar}$ und ${}^{36}\text{Ar}$, so stellt man für die Lamproite aus Kostamuksha fest, dass die Freisetzung von ${}^{40}\text{Ar}$ erst bei Temperaturen über 600°C merklich erfolgt (Abb. 4.16). Maximale Freisetzung wird zwischen 1000°C und 1400°C erreicht. Dagegen ist bis 600°C schon ein Großteil des ${}^{36}\text{Ar}$ freigesetzt worden. Ein anderes Entgasungsverhalten zeigt lediglich KL D21-I: Bereits bis 600°C sind $\sim 88\%$ der Gesamtmenge an ${}^{40}\text{Ar}$ freigesetzt. Aus dem unter-

schiedlichen Entgasungsverhalten ergibt sich mit Ausnahme von KL D21-I eine unterschiedliche Lokalisation von ^{40}Ar und ^{36}Ar in den Lamproiten: Die Hauptquelle von ^{40}Ar in den untersuchten Lamproiten ist die in-situ-Produktion durch Zerfall von ^{40}K . Dies ergibt sich aus dem Alter und dem K-Gehalt der Proben. Der Beitrag von ^{40}Ar aus fluiden Phasen auf die Argon-Konzentration in den Lamproiten ist variabel, doch im Vergleich zu radiogenem ^{40}Ar aus in-situ-Produktion gering. Da Kalium im Kristallgitter gebunden ist, befindet sich auch ^{40}Ar hauptsächlich im Gitter.

Abb. 4.16 Entgasungsverhalten der Argon-Isotope ^{40}Ar und ^{36}Ar aus Kostamuksha-Lamproiten und daraus separierten Mineralen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Gesamtmenge des jeweiligen Isotopes ist auf 1 normiert. Unterschiedliche Freisetzungstemperaturen der Isotope weisen auf verschiedene Lokalisationen in der Probe hin. Oben: Gesamtgesteinsproben; Unten: K-reiche Minerale (kfs, ph, amp).



Dagegen ist ^{36}Ar hauptsächlich in Fluideinschlüssen konzentriert. Dies erklärt die tiefere Entgasungstemperatur und ergibt sich auch aus thermodynamischen Überlegungen, wonach sich die Edelgase als inkompatible Elemente bei Magmenaufstieg bevorzugt in der Gasphase anreichern. In KL D21-I ist auch ^{40}Ar bevorzugt in Fluideinschlüssen lokalisiert. Möglicherweise ist Argon aus der Matrix in die Fluideinschlüsse diffundiert.

K-haltige Minerale (Phlogopit, Kalifeldspat, Amphibol) sind im Vergleich mit Gesamtgesteinsproben an radiogenem Argon aus in-situ-Produktion gegenüber der Fluidkomponente noch stärker angereichert. Daher ist die Temperatur der maximalen Gasfreisetzung deutlicher zu erkennen (Abb. 4.16 unten). Unterschiede im Entgasungsmechanismus von ^{40}Ar für unterschiedliche Minerale sind nicht festzustellen.

Ein Vergleich der thermischen Entgasungsmuster von ^{36}Ar und ^{40}Ar aus Mineralseparaten ist weniger aussagekräftig, da Edelgase aus Fluideinschlüssen durch Mahlen der Separate bereits grösstenteils entgast sind. Thermisch extrahiertes ^{36}Ar stammt daher im Vergleich zu ungemahlene Gesamtgesteinsproben in höherem Umfang aus dem Kristallgitter.

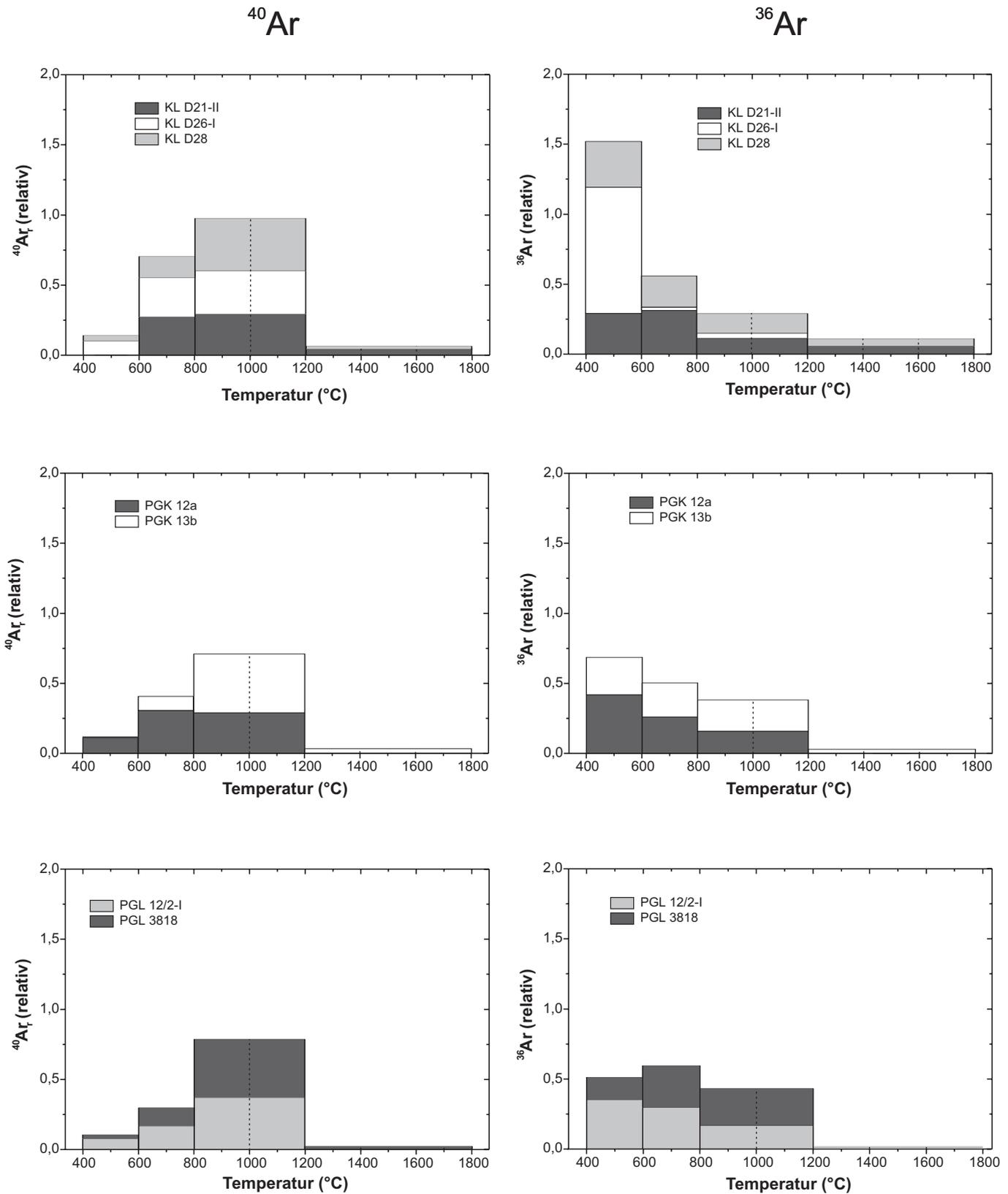
Vergleich mit Kimberliten und Lamproiten aus Poria Guba/Kandalaksha (Gesamtgestein)

Um trotz unterschiedlicher Temperaturen der einzelnen Entgasungsstufen das thermische Entgasungsverhalten verschiedener Gesamtgesteinsproben miteinander vergleichen zu können, wurden die relativen Argonkonzentrationen der Entgasungsschritte Temperaturbereichen zugeordnet. Die Temperaturbereiche sind $T_1 \leq 600^\circ\text{C}$; $600^\circ\text{C} < T_2 \leq 800^\circ\text{C}$; $800^\circ\text{C} < T_3 \leq 1200^\circ\text{C}$; $1200^\circ\text{C} < T_4 \leq 1800^\circ\text{C}$. Der Temperaturumfang der einzelnen Bereiche ist nicht gleich, daher wurden die Temperaturbereiche auf $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ normiert, indem die im Temperaturbereich T_3 extrahierte Argonkonzentration durch 2 dividiert und die im Bereich T_4 entgaste durch 3 dividiert wurde. Da unter 400°C keine nennenswerte Argonfreisetzung erfolgt, wurde T_1 nicht normiert. Die gesamte Argonkonzentration einer einzelnen Probe in Abb. 4.17 ergibt sich somit aus der Summe der Fläche der einzelnen Balken. Die Höhe der Balken kann verglichen werden, wenn T_3 in 2 bzw. T_4 in 3 einzelne Temperaturbereiche separiert wird, was durch gestrichelte Linien in Abb. 4.17 angedeutet ist.

Abb 4.17 zeigt das Entgasungsverhalten von Gesamtgesteinsproben, die mindestens einen Entgasungsschritt in jedem der vier Temperaturbereiche aufweisen. Das Entgasungsmuster von ^{40}Ar für Kimberlite und Lamproite aus Poria Guba zeigt wie für Lamproite aus Kostamuksha maximale Entgasung bei deutlich höheren Temperaturen als bei ^{36}Ar . Auch in diesen Proben stammt ^{40}Ar hauptsächlich aus radiogener in-situ-Produktion und somit aus dem Kristallgitter.

Die Gehalte an ^{36}Ar sind jedoch in Poria-Guba-Kimberliten und -Lamproiten zwischen 400°C und 1200°C homogener über den gesamten Temperaturbereich verteilt. Der Anteil von ^{36}Ar aus Fluideinschlüssen ist im Vergleich zu ^{36}Ar aus dem Kristallgitter in Kimberliten und Lamproiten aus Poria Guba also geringer als in Lamproiten aus Kostamuksha, was wahrscheinlich auf unterschiedlich schnelles Abkühlen der Magmen zurückzuführen ist (siehe Kap. 4.3).

Abb. 4.17 Extrahierte Argonmengen aus verschiedenen Temperaturbereichen ($T_1 \leq 600^\circ\text{C}$; $600^\circ\text{C} < T_2 \leq 800^\circ\text{C}$; $800^\circ\text{C} < T_3 \leq 1200^\circ\text{C}$; $1200^\circ\text{C} < T_4 \leq 1800^\circ\text{C}$). Zur Normierung der Argongehalte siehe Text. Oben: Kostamuksha Lamproite; Mitte: Poria Guba Kimberlite; Unten: Poria Guba Lamproite.



^{40}Ar -Überschüsse in Fluideinschlüssen von Lamproiten aus Kostamuksha

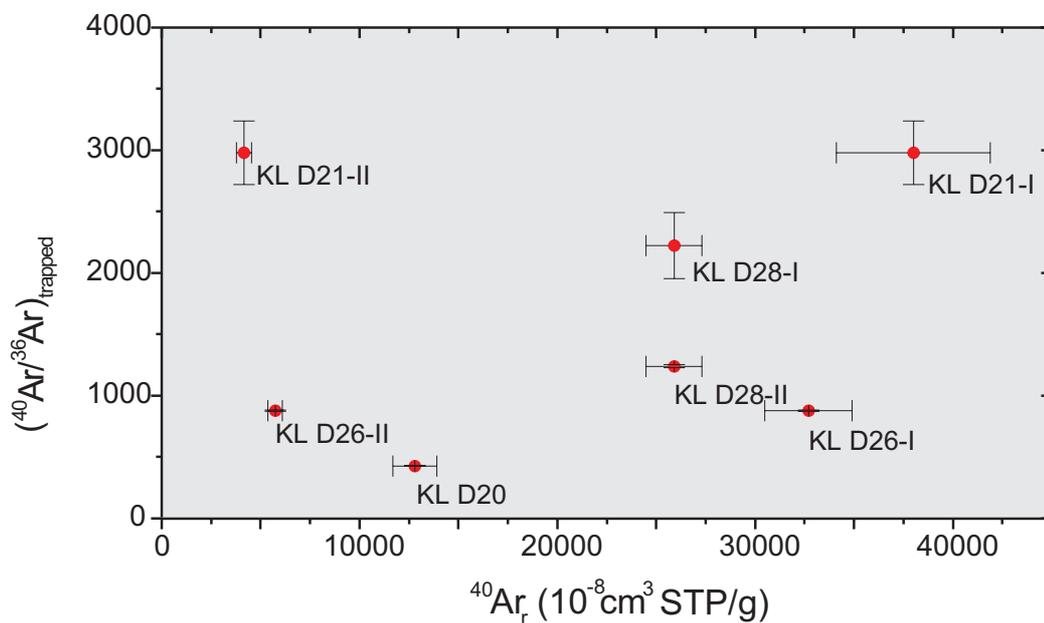
Im Vergleich zu Luft erhöhte $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse finden sich auch in Mineralseparaten, die kaum Kalium enthalten, wie Quarz, Klinopyroxen und Karbonat, sowie in den Fluideinschlüssen der Gesamtgesteinsproben. Als Quelle solcher Überschüsse an ^{40}Ar im Vergleich zur in-situ produzierten Menge kommen in Frage:

- Diffusion von in-situ produziertem Argon aus der Matrix in die Fluideinschlüsse,
- Zufuhr von Argon durch eine externe fluide Phase.

Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von nicht aus in-situ-Produktion stammendem Argon wird im folgenden als $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ bezeichnet.

Wenn in-situ produziertes Argon in nennenswertem Umfang in Fluideinschlüsse diffundiert, sollten Proben mit hohen Konzentrationen an $^{40}\text{Ar}_r$ tendenziell auch höhere $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ -Verhältnisse zeigen. Ein Vergleich von Messwerten aus Heizexperimenten mit Messwerten aus mechanischer Entgasung lässt aufgrund möglicher Probeninhomogenität nur Tendenzen erkennen, da unterschiedliche Entgasungsexperimente nicht an identischen Probenstücken durchgeführt werden können. Trägt man $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ vs. $^{40}\text{Ar}_r$ auf, so zeigt sich für die meisten Proben keine Tendenz zu hohen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ -Verhältnissen bei hohen Konzentrationen an ^{40}Ar (Abb. 4.18).

Abb. 4.18 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ vs. $^{40}\text{Ar}_r$ -Diagramm von Kostamuksha-Lamproiten. Die fehlende Korrelation macht Diffusion von $^{40}\text{Ar}_r$ aus der Matrix in Fluideinschlüsse wenig wahrscheinlich.



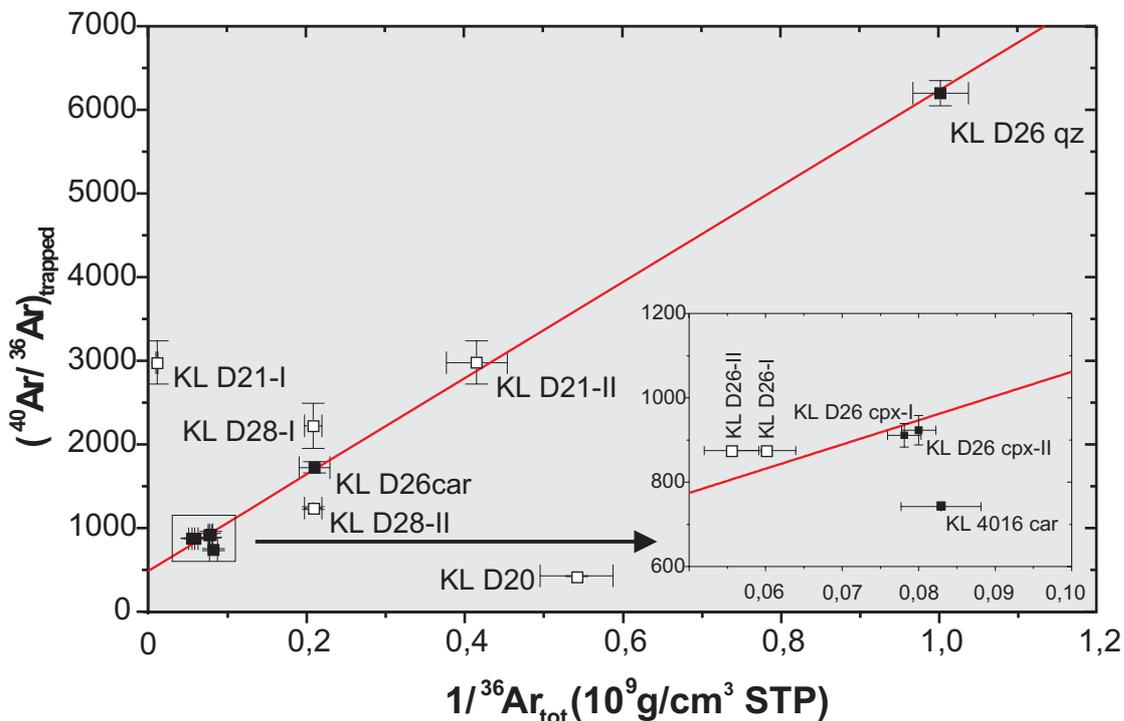
Durch mechanisches Entgasen ist keine vollständige Freisetzung der Gase aus Fluideinschlüssen gegeben, daher kann der in Fluideinschlüssen enthaltene Argonanteil nicht direkt bestimmt werden. Das thermische Entgasungsverhalten der Lamproite aus Kostamuksha zeigt, dass $^{40}\text{Ar}_r$ hauptsächlich in der Matrix und ^{36}Ar eher in den Fluideinschlüssen lokalisiert ist (Abb. 4.16). Daher kann zum Vergleich mit $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ die thermisch entgaste Gesamtmenge an ^{36}Ar (im folgenden $^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}$) herangezogen werden.

Das Diagramm $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ vs. $1/^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}$ (Abb. 4.19) zeigt, dass ausser KL D20 und KL D21-I alle Messwerte in guter Näherung einem linearen Trend folgen. Argon in Fluideinschlüssen ist folglich eine Mischung aus hauptsächlich zwei Komponenten. In hohen ^{36}Ar -Konzentrationen ist eine Komponente mit atmosphärischer Argon-Isotopenzusammensetzung vorhanden. Es ergibt sich für die andere Komponente mit geringeren Konzentrationen an ^{36}Ar ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis des Endglieds von ≥ 6000 .

Bei KL D21-I deutet das Entgasungsverhalten von ^{40}Ar darauf hin, dass Diffusion von radiogenem Argon aus der Matrix in die Fluideinschlüsse stattgefunden hat (Abb. 4.16). Auch das im Vergleich zu den übrigen Proben hohe $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ -Verhältnis bei gegebener Konzentration an ^{40}Ar (Abb. 4.18) macht einen solchen Prozess wahrscheinlich.

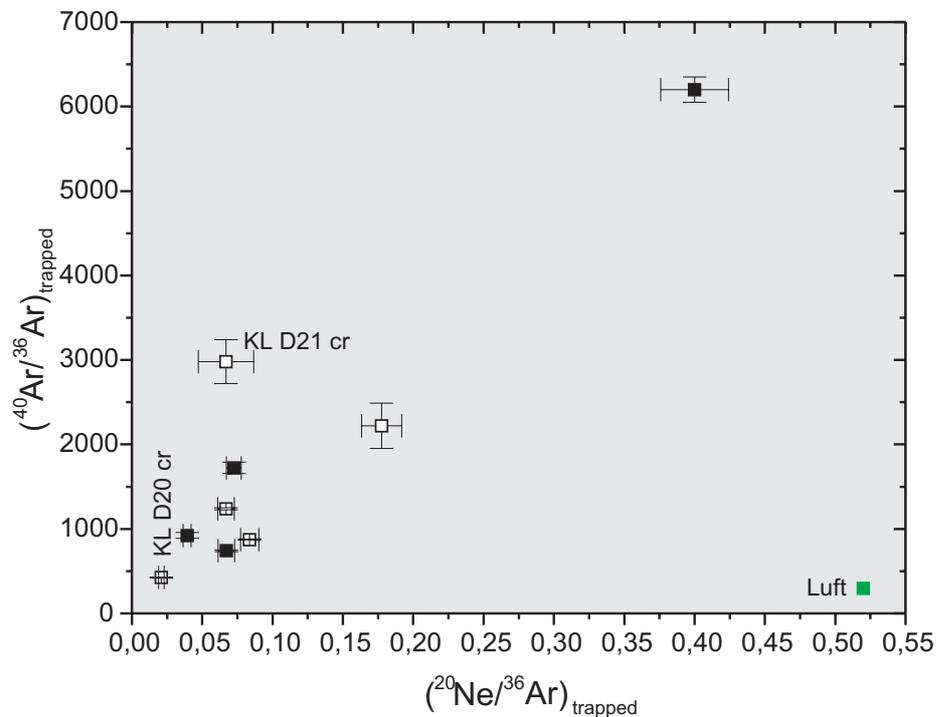
Bei KL D20 wurde durch mechanische Entgasung eine grössere Menge an ^{36}Ar freigesetzt als durch thermisches Entgasen. Dies kann nur durch Probeninhomogenität erklärt werden, da durch Heizen die *gesamte* Edelgasmenge freigesetzt wird; durch mechanisches Zertrümmern jedoch nur die Edelgase der Fluideinschlüsse.

Abb. 4.19 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{trapped}}$ vs. $1/^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}$ -Diagramm von Kostamuksha-Lamproiten (weisse Quadrate) und K-freien Mineralen (schwarze Quadrate). Der lineare Trend deutet auf eine Mischung aus 2 Komponenten in den Fluideinschlüssen hin, von denen eine durch eine externe fluide Phase zugeführt wurde, die andere ein atmosphärisches $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis aufweist.



Das Mischungsendglied der fluiden Phase mit atmosphärischer Argon-Isotopenzusammensetzung ist zusätzlich an Neon verarmt, was ein Vergleich der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnisse mit den $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen der Fluideinschlüsse zeigt (Abb. 4.20).

Abb. 4.20 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse der “trapped”-Komponente. Die Komponente mit atmosphärischer Isotopenzusammensetzung (siehe 4.20) ist im Vergleich zu Luft an Neon verarmt.



Zusammenfassung

^{40}Ar -Überschüsse finden sich in K-armen Mineralseparaten von Lamproiten aus Kostamuksha und sind in Fluideinschlüssen lokalisiert. Diese entstammen wie auch die in Fluideinschlüssen des Gesamtgesteins ermittelten ^{40}Ar -Überschüsse einer Wechselwirkung der Lamproite mit einer externen fluiden Phase. Diese besteht hauptsächlich aus einer fraktionierten Komponente mit atmosphärischer Isotopenzusammensetzung und einer weiteren Komponente mit einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnis ≥ 6000 .

4.2. In-situ produzierte Edelgasnuklide

Aufgrund des hohen Alters der Proben und der in Kimberliten und Lamproiten im Vergleich zu anderen Mantelgesteinen (z. B. MORB) hohen Konzentrationen an Mutterisotopen von Kernprozessen wird die Edelgaszusammensetzung mit zunehmendem Alter immer stärker durch in-situ produzierte Isotope (^4He , ^{40}Ar , nukleogene Neonisotope) geprägt. Die Produktion solcher Nuklide ermöglicht entweder eine Altersbestimmung (^{40}Ar) oder bei bekanntem Alter Aussagen zu Diffusionsverlusten (^4He , ^{21}Ne).

Tab. 4.4 In-situ-Produktionsmengen einiger Edelgasisotope sowie Spurenelementkonzentrationen im Gesamtgestein (oben) und gesteinsbildenden Mineralen (unten).

Probe	$^4\text{He}_r$ (10^{-8} cm ³ STP/g)	$^{21}\text{Ne}_n$ (10^{-12} cm ³ STP/g)	$^{21}\text{Ne}_r/^{22}\text{Ne}_n$	$^{40}\text{Ar}_r$ (10^{-8} cm ³ STP/g)	K (%)	F (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Li (ppm)
KL D20	7500 ± 1100	8,2 ± 4,0	0,23 ± 0,11	12800 ± 1100	2,28	0,45	3,0	15	33
KL D21-I	13100 ± 1300	46,8 ± 3,2	1,327 ± 0,064	38000 ± 3900	0,70	0,16	1,1	5	63
KL D21-II	382 ± 49	0,40 ± 0,30	0,42 ± 0,35	4200 ± 380	0,70	0,16	1,1	5	63
KL D26-I	4830 ± 180	0,89 ± 0,48	0,122 ± 0,072	32700 ± 2200	4,43	0,05	1,9	33	17
KL D26-II	9210 ± 400	13,0 ± 6,5	0,48 ± 0,27	5740 ± 370	4,43	0,05	1,9	33	17
KL D28	11490 ± 370	14,1 ± 6,9	0,23 ± 0,12	25900 ± 1400	5,54	0,40	3,6	25	20
KQ S1	4460 ± 320	-	-	34100 ± 3400	4,05	-	0,75	4,5	27
PGK 12a	3280 ± 260	4,4 ± 1,2	0,180 ± 0,054	4240 ± 370	1,25	0,15	1,4	7,2	122
PGK 13b	6110 ± 140	3,44 ± 0,88	0,189 ± 0,055	1955 ± 79	1,19	0,17	1,7	5,7	22
PGK 3631	2284 ± 89	-	-	727 ± 27	0,32	-	0,79	3,0	45
PGL 12/2-I	15600 ± 1000	-	-	86600 ± 7500	4,60	0,82	3,5	21	57
PGL 3818	16370 ± 580	55 ± 21	0,075 ± 0,036	54700 ± 8300	6,75	1,05	0,7	32	20

- = nicht bestimmt

Probe	$^4\text{He}_r$ (10^{-8} cm ³ STP/g)	$^{21}\text{Ne}_n$ (10^{-12} cm ³ STP/g)	$^{21}\text{Ne}_r/^{22}\text{Ne}_n$	$^{40}\text{Ar}_r$ (10^{-8} cm ³ STP/g)	K (%)	F (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Li (ppm)
KL 1-4 ph	64,3 ± 2,7	0,38 ± 0,23	0,033 ± 0,021	51400 ± 4020	7,7	1,10	0,31	1,6	16
KL D20 ph	365 ± 16	-	-	46000 ± 3200	6,6	1,02	-	-	-
KL D26 ph	595 ± 25	-	-	42200 ± 2600	6,5	0,62	0,50	3,0	45
KL D28 ph	6360 ± 160	5,07 ± 2,35	1,01 ± 0,34	46200 ± 2100	7,4	(0,61)	0,91	8,5	18
KL 4016 car	180,3 ± 8,4	-	-	894 ± 56	-	-	-	-	-
KL D26 car	239,0 ± 9,1	0,93 ± 0,14	0,0458 ± 0,0064	817 ± 76	-	0,011	0,11	0,3	1,3
KL D26 kfs	69,1 ± 2,3	2,68 ± 0,43	0,0307 ± 0,0044	92100 ± 4400	13,7	0,018	0,16	0,7	3
KL D28 kfs	26400 ± 1400	2,27 ± 0,40	0,0434 ± 0,0061	26400 ± 1400	12,9	0,017	1,2	4,7	3
KL D26 qz	36,1 ± 1,6	0,194 ± 0,064	0,0373 ± 0,0096	589 ± 21	-	-	0,03	0,2	0,6

Probe	$^4\text{He}_r$ ($10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$)	$^{21}\text{Ne}_n$ ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$)	$^{21}\text{Ne}_r/^{22}\text{Ne}_n$	$^{40}\text{Ar}_r$ ($10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$)	K (%)	F (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Li (ppm)
KL D26 cpx-I	40900 ± 1400	-	-	783 ± 22	< 0,1	0,089	2,3	16	4
KL D26 cpx-II	39100 ± 1200	-	-	787 ± 22	< 0,1	0,089	2,3	16	4
KL D26 amp-I	10880 ± 650	-	-	7360 ± 250	0,4	-	3,0	11	9
KL D26 amp-II	11820 ± 480	-	-	8320 ± 310	0,4	-	3,0	11	9
PGK 12a ph-I	22,51 $\pm 0,84$	-	-	12900 ± 660	7,5	1,53	-	-	-
PGK 12a ph-II	301 ± 13	-	-	8020 ± 860	7,5	1,53	-	-	-

- = nicht bestimmt

4.2.1. Geochronologie: K-Ar-Altersbestimmung

Kimberlite und Lamproite sowie einige der gesteinsbildenden Minerale (z. B. Phlogopit, Kalifeldspat und Amphibol) sind aufgrund ihrer hohen Konzentrationen an Kalium für eine Altersbestimmung mit der K-Ar-Methode geeignet.

Das Alter der Proben ist bereits durch andere Methoden der Altersbestimmung (Sm-Nd, Rb-Sr) ermittelt worden. Insofern bildete die Geochronologie anhand einer K-Ar-Altersbestimmung nur einen Nebenaspekt der durchgeführten Untersuchungen. Dies ist insofern von Bedeutung, da die zu hoch bestimmten K-Ar-Alter einzelner Gesamtgesteinsproben auf nicht in-situ produziertes ^{40}Ar in Fluideinschlüssen zurückzuführen sind. Der Einfluss von diesem sog. "Überschuss-Argon" kann durch Mahlen der Probe minimiert werden, wodurch ein Grossteil der Gase in Fluideinschlüssen freigesetzt wird. Jedoch bildeten die Untersuchungen der Edelgase in Fluideinschlüssen einen Schwerpunkt dieser Arbeit, so dass auf das Mahlen der Gesamtgesteinsproben (mit Ausnahme von KL D26-II) verzichtet wurde.

K-Ar-Altersbestimmung an Lamproiten aus Kostamuksha

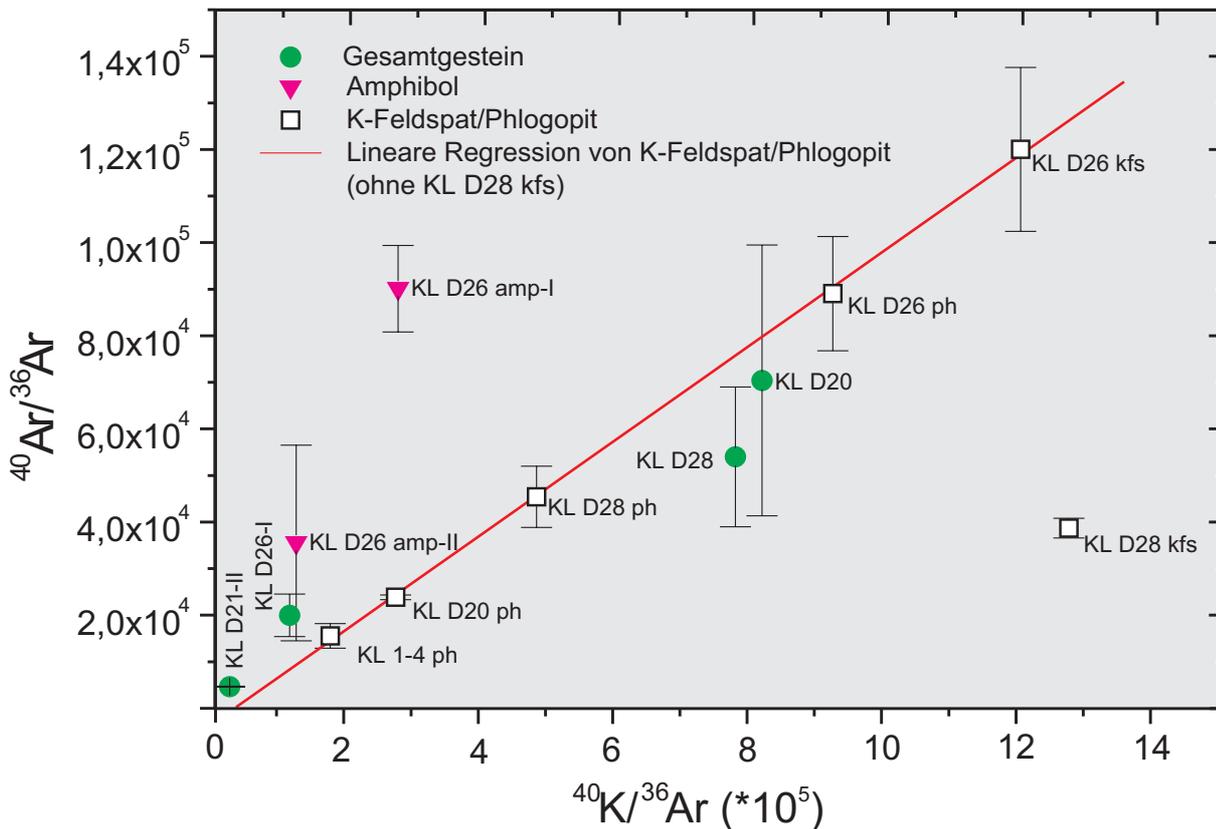
Zur Altersbestimmung der Lamproite aus Kostamuksha wurden zunächst in einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm (Abb. 4.21) Ergebnisse der Untersuchungen an insgesamt fünf Gesamtgesteinsproben und an verschiedenen Kalium-reichen Mineralen (Phlogopit, K-Feldspat und Amphibol) aufgetragen.

Aus einer linearen Regression durch die Messwerte von vier Phlogopiten (KL 1-4 ph, KL D26 ph, KL D28 ph, KL D20 ph) und einem Kalifeldspat (KL D26 kfs) erhält man eine Isochrone, deren Steigung einem bestimmten $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ -Verhältnis entspricht. KL D28 kfs wurde wegen offensichtlicher Diffusionsverluste nicht berücksichtigt.

Die unterschiedliche Lage der Messwerte der Phlogopite auf der Isochronen ist weniger auf verschiedene Kaliumkonzentrationen als vielmehr auf Luftkontamination in unterschiedlichem Umfang zurückzuführen. Die Regressionsgleichung lautet:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} = (-2670 \pm 1047) + (0,10163 \pm 0,00145 * \frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}}). \quad (4.4)$$

Abb. 4.21 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ vs. ${}^{40}\text{K}/{}^{36}\text{Ar}$ -Diagramm für Kostamuksha-Lamproite. Proben gleichen Alters liegen idealerweise auf einer Isochronen.



Der Achsenabschnitt der Isochronen sollte mit dem ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis der Luft (295,5) vereinbar sein, wenn das Argon in den Mineralen aus einer binären Mischung einer atmosphärischen mit einer in-situ produzierten radiogenen Komponente stammt. Der Achsenabschnitt der Isochronen ist aber innerhalb der Fehlergrenzen < 0 und nicht mit dem atmosphärischen ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis zu vereinbaren. Die Altersbestimmung erfolgt daher nicht anhand der Steigung der Isochronen, sondern direkt nach Gl. 2.8. Untersuchungen an unterschiedlich feinkörnigen Mineralfraktionen (Clauer et al., 1995) haben ebenfalls K-Ar-Isochronen mit einem Achsenabschnitt gezeigt, deren Wert teilweise deutlich kleiner als 295,5 ist. Als Erklärung vermuten Clauer et al. (1995) eine Mischung von unterschiedlichen Generationen eines Minerals.

Direkte Altersbestimmung der einzelnen Proben (Tab. 4.5) nach Gl. 2.8 ergibt unter Berücksichtigung der Fehler ein Gesamtalter von 1193 ± 20 Ma. Damit stimmt das K-Ar-Alter für den Lamproitmagmatismus in Kostamuksha fast mit den Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern (1230 ± 5 Ma; Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999) überein.

Tab. 4.5 Direkte K-Ar-Altersbestimmung an vier Phlogopiten und einem Kalifeldspat, separiert aus Kostamuksha-Lamproiten.

Probe	K-Ar Alter (Ma) (nach Gl. 2.8)
KL 1-4 ph	1208 ± 40
KL D20 ph	1246 ± 62
KL D26 ph	1184 ± 52
KL D28 ph	1150 ± 38
KL D26 kfs	1211 ± 41

Deutlich geringere Alter einzelner Gesamtgesteinsproben (KL D28) sind auf Diffusionsverluste an Argon zurückzuführen. Die Konzentration an Argon in Gesamtgesteinsproben wird durch Diffusion aus dem am wenigsten Argon-retentiven, K-enthaltenden Mineral bestimmt. So ist das zu geringe Alter von KL D28 wohl auf Argon-Diffusion aus K-Feldspat (KL D28 kfs) zurückzuführen. K-Feldspat ist anfälliger für Diffusionsverluste als Phlogopit; KL D28 ph weist keine signifikanten Diffusionsverluste auf.

Zu hohe Alter ergeben sich für die Gesamtgesteinsproben KL D26-I und KL D21-II. Diese sind vermutlich auf nicht in-situ produziertes ^{40}Ar aus Fluideinschlüssen zurückzuführen.

Für KL D26 amp errechnet sich ebenfalls ein zu hohes Alter von ~ 2500 Ma. Da der Amphibol gemahlen war, stammen die hohen Konzentrationen an ^{40}Ar entweder aus in-situ-Produktion oder sind in kleineren Fluideinschlüssen konzentriert, welche durch das Mahlen der Probe nur zum Teil entgast wurden.

Altersbestimmung des Kimberlit- und Lamproitmagnetismus in Poria Guba

Eine Datierung über Isochronen im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm ist für die Proben aus Poria Guba nicht möglich, da lediglich für ein Phlogopitseparat PGK 12a ph-I Kaliumgehalte bestimmt werden konnten.

Direkte K-Ar-Datierung an PGK 12a ph-I ergibt für den Kimberlitmagmatismus in Poria Guba ein Alter von 396 Ma, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern (400 Ma, Lokhov, pers. Mitteilung). Dieses Alter entspricht ungefähr dem bekannten Alter des devonischen Magmatismus der Kola-Region (Claesson et al., 2000). Die Berechnung des Alters erfolgt nach Gl. 2.8.

K-Ar-Datierungen an ungemahlene Gesamtgesteinsproben liefern keine schlüssigen Alter. Das Rb-Sr- und Sm-Nd-Alter des Lamproitmagnetismus in Poria Guba beträgt 1720 Ma (Nikitina et al., 1999).

Zusammenfassung:

K-Ar-Altersbestimmungen an vier Phlogopiten und einem Kalifeldspat aus Kostamuksha-Lamproiten ergeben ein Alter von 1193 ± 20 Ma und stimmen fast mit den Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern des Lamproitvulkanismus in Kostamuksha überein (1230 Ma, Belyatskii et al., 1997; Nikitina et al., 1999).

Die K-Ar-Datierung von PGK 12a ph-I aus Poria Guba ergibt, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Rb-Sr- und Sm-Nd-Altern (Lokhov, pers. Mitteilung), ein Alter von ca. 400 Ma für den Kimberlitmagmatismus in Poria Guba. Das Rb-Sr- und Sm-Nd-Alter der Lamproite aus Poria Guba beträgt 1720 Ma (Nikitina et al., 1999). K-Ar-Datierungen an Gesamtgesteinsproben liefern hier keine schlüssigen Alter.

Die annähernde Übereinstimmung der K-Ar-Alter sowohl der Phlogopitseparate aus den Kostamuksha-Lamproiten als auch des einzig untersuchten Phlogopitseparates aus einem Poria Guba-Kimberlit mit den Altern, die über Sm-Nd und Rb-Sr bestimmt wurden, macht eine metamorphe Überprägung in diesen Gesteinen unwahrscheinlich.

4.2.2. Bestimmung des Produktionsverhältnisses $^{21}\text{Ne}_n/{}^4\text{He}_r$

Die Produktion von nukleogenem ^{21}Ne (im folgenden $^{21}\text{Ne}_n$) verläuft überwiegend durch die Reaktion $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$. Diese Reaktion ist im Vergleich zur Bildungsreaktion von ^{22}Ne über $^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Ne}$ (β^+) ^{22}Ne insofern einfacher zu quantifizieren, als eine homogene Verteilung von Sauerstoff innerhalb der Reichweite der α -Teilchen (10-40 μm) angenommen werden kann und so die Konzentration an produziertem ^{21}Ne nur vom zeitintegrierten Fluss der α -Teilchen, d. h. der Konzentration an Uran und Thorium und dem Alter der Proben abhängt.

Die Menge an $^{21}\text{Ne}_n$ ergibt sich aus der gemessenen Konzentration von ^{21}Ne nach Abzug des primordialen Anteils. Als Tracer für primordiales Neon dient dabei die gemessene Konzentration an ^{20}Ne (im folgenden $^{20}\text{Ne}_m$), dessen in-situ-Produktion vernachlässigbar ist. Es gilt:

$$\begin{aligned} {}^{21}\text{Ne}_n &= {}^{20}\text{Ne}_m * \left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{excess}} \\ &= {}^{20}\text{Ne}_m * \left[\left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_m - \left(\frac{{}^{21}\text{Ne}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{nis}} \right]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Mit *nis* wird die Isotopenzusammensetzung einer nicht in-situ produzierten Komponente bezeichnet. Im allgemeinen wird $(^{21}\text{Ne}/^{20}\text{Ne})_{\text{nis}}$ mit der Isotopenzusammensetzung von Luft angenähert. Nicht in-situ produzierte Neonisotope, die aus einer fluiden Phase stammen und eine andere Isotopenzusammensetzung aufweisen, bleiben unberücksichtigt. Für die untersuchten Gesamtgesteinsproben erfolgte die Korrektur jedoch *nicht* über die Neon-Isotopenverhältnisse der Luft, sondern über die Neon-Isotopenverhältnisse der Fluideinschlüsse. Durch eine solche Korrektur erhält man unter folgenden Voraussetzungen genauere Überschusskonzentrationen :

- In den Fluideinschlüssen kommen keine nennenswerten Mengen an in-situ produzierten Isotopen vor,
- Die Isotopenzusammensetzung der primordialen Edelgase stimmt im Gesamtgestein und in den Fluideinschlüssen überein.

Für Mineralseparate konnte die Isotopenzusammensetzung in den Fluideinschlüsse nicht durch mechanische Extraktion direkt bestimmt werden. Da aber die Fluideinschlüsse überwiegend bis

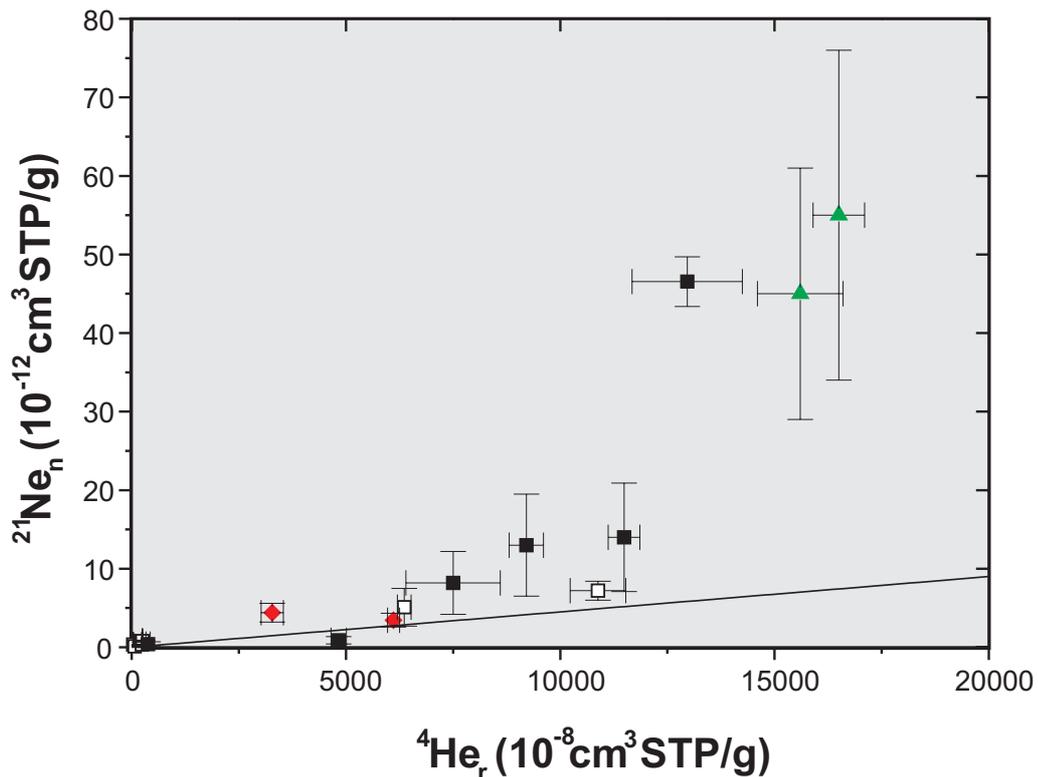
600°C entgasen, erfolgte die Korrektur durch Bestimmung der Überschüsse an nukleogenen Isotopen des über 600°C freigesetzten Neon. Einzelne Mineralseparate (Amphibol, Klinopyroxen) zeigen auch bei hohen Temperaturen Hinweise auf eine nicht in-situ produzierte Komponente, so dass eine Korrektur nicht möglich ist.

Bei der Bestimmung des in-situ produzierten radiogenen Anteils ${}^4\text{He}_r$ an der ${}^4\text{He}$ -Gesamtmenge zeigt sich, dass weder Luftkontamination noch eine Fluidkomponente einen wesentlichen Beitrag liefern, so dass ${}^4\text{He}$ praktisch ausschließlich aus in-situ-Produktion stammt (vgl. Tab. 4.2.)

Um die Produktionsrate von ${}^{21}\text{Ne}_n/{}^4\text{He}_r$ zu bestimmen, werden beide Isotope gegeneinander aufgetragen. Im Idealfall zeigt sich eine lineare Korrelation, aus der über die Steigung einer Regressionsgeraden ein Produktionsverhältnis ermittelt werden kann.

Das Diagramm ${}^{21}\text{Ne}_n$ vs. ${}^4\text{He}_r$ (Abb. 4.22) zeigt für fast alle Gesamtgesteinsproben und Mineralseparate ein höheres als das bekannte ${}^{21}\text{Ne}_n/{}^4\text{He}_r$ -Produktionsverhältnis ($\sim 4,5 \cdot 10^{-8}$; Yatsevich und Honda, 1997).

Abb. 4.22 ${}^{21}\text{Ne}_n$ vs. ${}^4\text{He}_r$ -Diagramm. Mit wachsendem Probenalter wachsen die Verluste an ${}^4\text{He}_r$ im Vergleich zu ${}^{21}\text{Ne}_n$ an.



- Gesamtgesteinsproben Kostamuksha-Lamproite
- Mineralseparate Kostamuksha-Lamproite
- ◆ Gesamtgesteinsproben Poria Guba/Kandalaksha-Kimberlite
- ▲ Gesamtgesteinsproben Poria Guba-Lamproite
- theoretische Produktionsrate (Yatsevich und Honda, 1997):
 ${}^{21}\text{Ne}_n/{}^4\text{He}_r = 4,5 \cdot 10^{-8}$

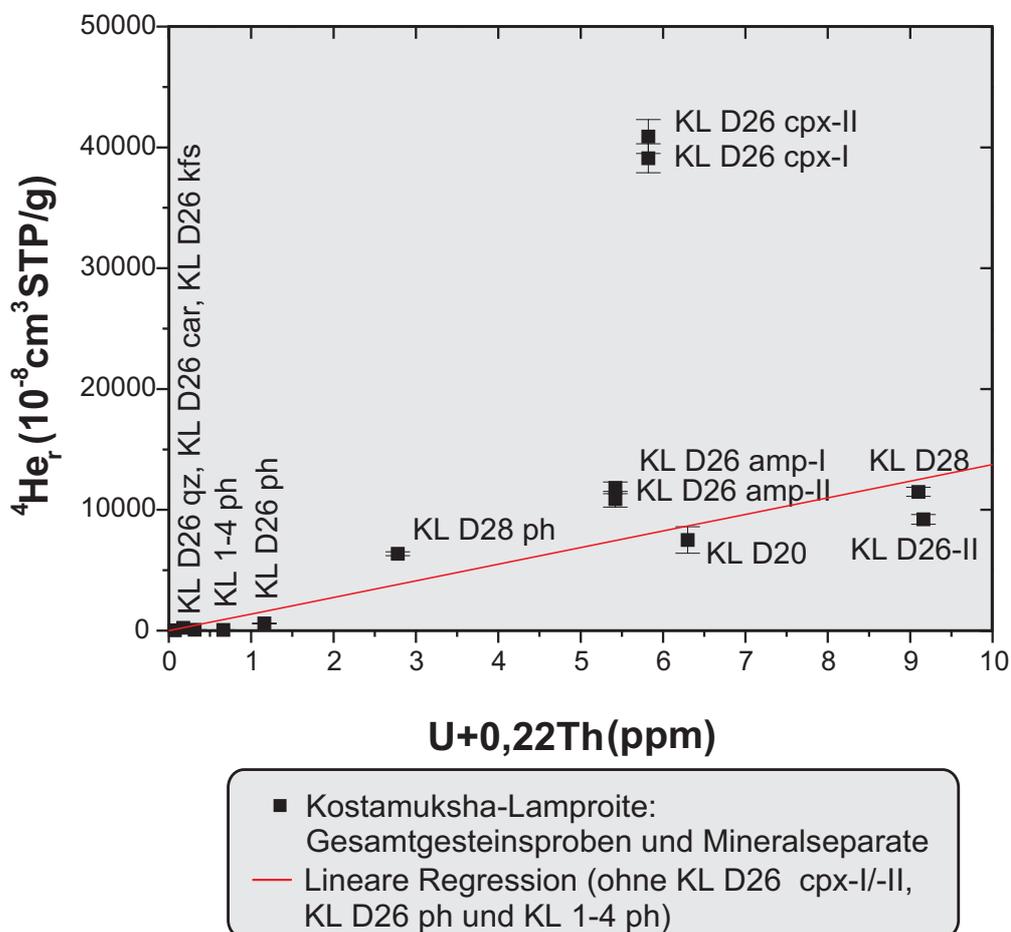
Überschüsse an $^{21}\text{Ne}_n$ im Vergleich zu $^4\text{He}_r$ werden mit steigendem Probenalter grösser. So zeigen Lamproite aus Poria Guba als älteste untersuchte Proben die höchsten Konzentrationen an $^{21}\text{Ne}_n$ und $^4\text{He}_r$, aber auch die höchsten relativen Überschüsse an $^{21}\text{Ne}_n$ gegenüber $^4\text{He}_r$; die Kimberlite weisen als jüngste der untersuchten Proben die kleinsten Überschüsse an $^{21}\text{Ne}_n$ auf und liegen nur unwesentlich oberhalb bzw. sogar auf der Produktionslinie.

Höhere Diffusionsverluste von Helium im Vergleich zu Neon können die vermeintlichen Überschüsse an $^{21}\text{Ne}_n$ erklären. Daher werden $^4\text{He}_r$ und $^{21}\text{Ne}_n$ besser gegen die Konzentration der Mutterisotope von $^4\text{He}_r$ aufgetragen. Festkörperdiffusion von Uran und Thorium ist im Vergleich mit der Diffusion von Gasen vernachlässigbar.

In einem solchen Diagramm (Abb. 4.23) können nur Proben gleichen Alters miteinander verglichen werden, da im Laufe der Zeit die Konzentration der Tochterisotope anwächst, die der Mutternuklide aufgrund der langen Halbwertszeiten in erster Näherung aber konstant bleibt.

Die Zerfallsreihen von ^{235}U , ^{238}U und ^{232}Th produzieren eine jeweils unterschiedliche Anzahl an α -Teilchen und haben zusätzlich unterschiedliche Halbwertszeiten. Die rezente Produktion von α -Teilchen verteilt sich auf Uran und Thorium gemäss $\text{U} + 0,24 \text{ Th}$. Die Verteilung der Produktion ist über geologische Zeiträume wegen der unterschiedlichen Halbwertszeiten nicht konstant, zeitintegriert über 1, 22 Ga ergibt sich eine Produktion gemäss $\text{U} + 0,22 \text{ Th}$.

Abb. 4.23 $^4\text{He}_r$ vs. $(\text{U}+0,22\text{Th})$ -Diagramm. Klinopyroxen ist weniger diffusionsempfindlich für Helium als Gesamtgesteinsproben und andere Mineralseparate.



Das Diagramm ${}^4\text{He}_r$ vs. $(\text{U}+0,22\text{Th})$ zeigt eine linear anwachsende Menge an ${}^4\text{He}_r$ mit steigender Menge an $\text{U}+0,22\text{Th}$ (Abb. 4.23). Gesamtgesteinsproben zeigen allgemein etwas höhere Diffusion von Helium, Mineralseparate etwas geringere. Die lineare Regression ergibt ohne Berücksichtigung von KL D26 cpx-I, -II, KL D26 ph und KL 1-4 ph eine kombinierte Produktions-/Diffusionsrate von:

$${}^4\text{He}_r = (1,12 \pm 0,11) * 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP} / \text{ppm} (\text{U} + 0,22\text{Th}) / \text{Ga} . \quad (4.6)$$

Diese beträgt für KL D26cpx-I und KL D26cpx-II :

$${}^4\text{He}_r = (5,62 \pm 0,13) * 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP} / \text{ppm} (\text{U} + 0,22\text{Th}) / \text{Ga} . \quad (4.7)$$

Die theoretische Produktionsrate von radiogenem Helium errechnet sich zu:

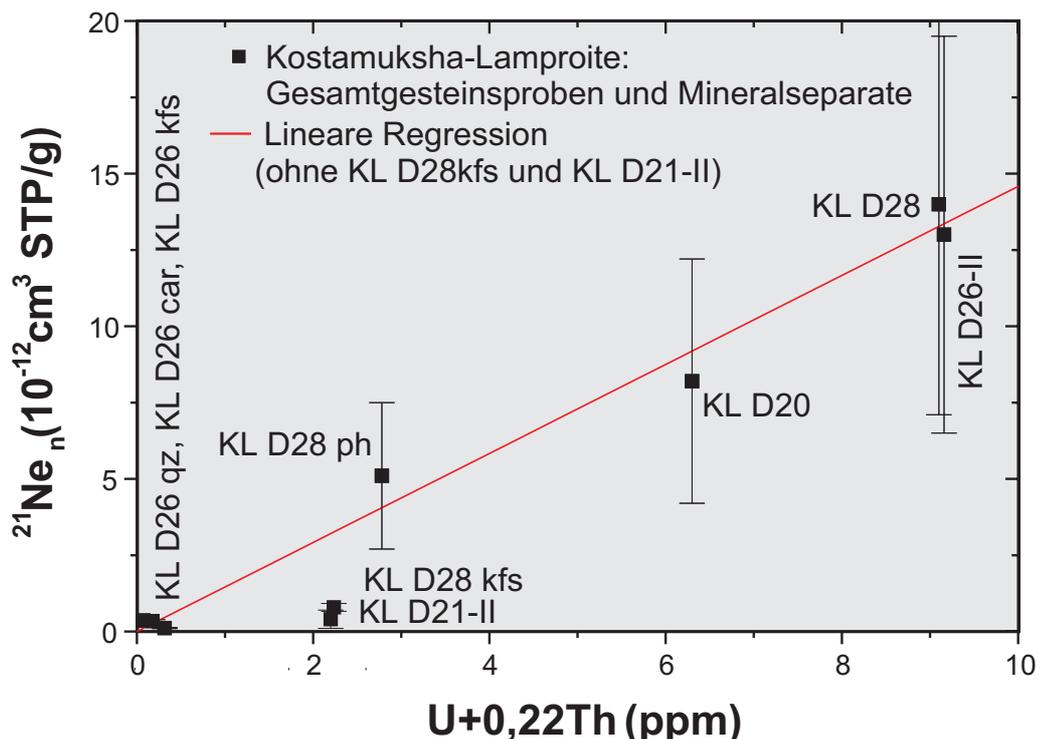
$${}^4\text{He}_r = 1,33 * 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ STP} / \text{ppm} (\text{U} + 0,22\text{Th}) / \text{Ga} . \quad (4.8)$$

Daraus ergibt sich ein mittlerer Diffusionsverlust von radiogenem Helium von $\sim 92 \%$ im Gesamtgestein und den meisten Mineralseparaten und $\sim 61 \%$ in Klinopyroxen.

Aus dem Diagramm ${}^{21}\text{Ne}_n$ vs. $(\text{U}+0,22\text{Th})$ (Abb. 4.24) ergibt die Steigung einer linearen Regression für Gesamtgesteinsproben und einzelne Mineralseparate eine kombinierte Produktions-/Diffusionsrate von ${}^{21}\text{Ne}_n$:

$${}^{21}\text{Ne}_n = (1,196 \pm 0,039) * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP} / \text{ppm} (\text{U} + 0,22\text{Th}) / \text{Ga} . \quad (4.9)$$

Abb. 4.24 ${}^{21}\text{Ne}_n$ vs. $(\text{U}+0,22\text{Th})$ -Diagramm. KL D26cpx und KL D26 amp fehlen, da keine Berechnung des nukleogenen Anteils an der Gesamtmenge ${}^{21}\text{Ne}$ möglich ist.



KL D28kfs und KL D21-II zeigen kleinere Produktionsraten und wurden nicht in die Regression einbezogen. KL D28 kfs zeigt auch ungewöhnlich hohe Diffusionsverluste von radiogenem Argon (Abb. 4.21), für KL D21-II ist Probeninhomogenität nicht auszuschliessen.

Der Quotient aus dem in Gl. 4.9 ermittelten Wert und der theoretischen Helium-Produktionsrate (Gl. 4.8) liefert ein $^{21}\text{Ne}_n/^{4}\text{He}_r$ -Produktionsverhältnis von $^{21}\text{Ne}_n/^{4}\text{He}_r \sim 8,3 \cdot 10^{-9}$. Diese Abschätzung zeigt, dass auch Diffusionsverluste für Neon signifikant sind. Diese errechnen sich zu $\sim 82\%$. Die höheren Diffusionsverluste von $^{4}\text{He}_r$ sind die Ursache des vermeintlichen $^{21}\text{Ne}_n$ -Überschusses in Abb. 4.22.

Zusammenfassung

Während in Lamproiten und K-haltigen Mineralen aus Kostamuksha Diffusion von radiogenem Argon eine untergeordnete Rolle spielt, zeigen Helium und Neon aus Kernprozessen Diffusionsverluste in unterschiedlichem Umfang. So betragen die Diffusionsverluste im Gesamtgestein und den meisten Mineralseparaten an nukleogenem Neon ca. 82 % und an radiogenem Helium ca. 92 %. Klinopyroxen zeigt eine geringere Diffusionsempfindlichkeit, hier betragen die Diffusionsverluste an radiogenem Helium 61 %.

4.2.3. Produktion von $^{22}\text{Ne}_n$: Bestimmung von O/F-Elementverhältnissen über nukleogene Neonisotope

Unter der Annahme einer konstanten Sauerstoffkonzentration lässt sich nach Hünemohr (1989) aus dem Verhältnis der in-situ produzierten Neonisotope ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$) ein O/F-Elementverhältnis bestimmen (Gl. 2.7). Dieser Zusammenhang wurde anhand experimentell bestimmter ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$)-Verhältnisse in U/Th-reichen Mineralen (Hünemohr, 1989) ermittelt, in denen die Verteilung von Sauerstoff und Fluor innerhalb der Reichweite der α -Teilchen homogen war. Das ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$)-Verhältnis berechnet sich nach:

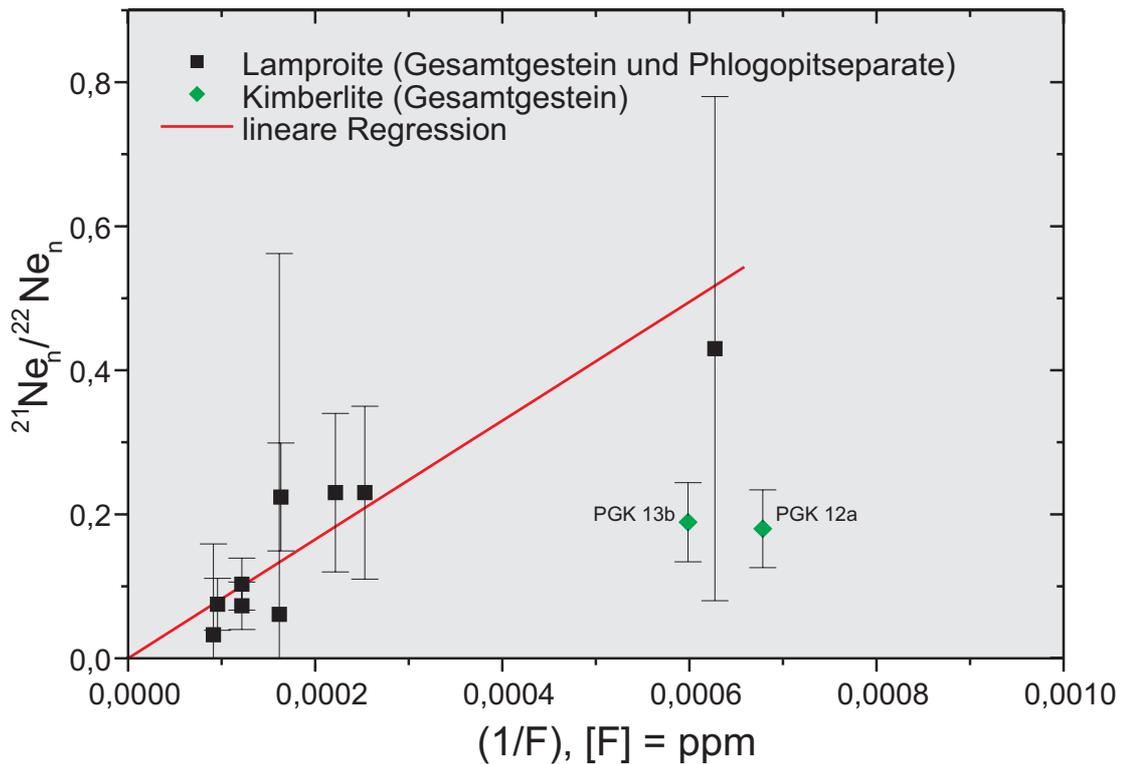
$$\left(\frac{^{21}\text{Ne}_n}{^{22}\text{Ne}_n} \right) = \frac{\left(\frac{^{21}\text{Ne}_n}{^{20}\text{Ne}} \right)}{\left(\frac{^{22}\text{Ne}_n}{^{20}\text{Ne}} \right)} = \frac{\left(\frac{^{21}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_m - \left(\frac{^{21}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{nis}}{\left(\frac{^{22}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_m - \left(\frac{^{22}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{nis}}. \quad (4.10)$$

Anhand von Gl. 2.7 über ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$)-Verhältnisse in krustalen Fluiden (Kennedy et al., 1990) berechnete O/F-Verhältnisse sind jedoch ca. 4-10 mal kleiner als das tatsächliche O/F-Verhältnis der Kruste. Als Erklärung vermuten die Autoren eine höhere lokale Konzentration von Fluor innerhalb der Reichweite der α -Teilchen. Auch die aus dem ($^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$)-Verhältnis nach Gl. (2.7) berechneten O/F-Elementzusammensetzungen der untersuchten Proben sind alle kleiner als die tatsächliche O/F-Zusammensetzung. Wird die reziproke Fluorkonzentration gegen das

$(^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n)$ -Verhältnis aufgetragen (Abb. 4.25), ergibt sich eine lineare Korrelation, die folgender Regressionsgleichung genügt:

$$\left(\frac{^{21}\text{Ne}_n}{^{22}\text{Ne}_n} \right) = (825 \pm 143) * \left(\frac{1}{F} \right); \quad [F] = \text{ppm}. \quad (4.11)$$

Abb. 4.25 $^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$ vs. $(1/F)$ -Diagramm. Kimberlite zeigen ein geringeres $^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$ -Produktionsverhältnis als die übrigen Proben.



Extrapoliert auf die durchschnittliche Fluorkonzentration der Kruste (625 ppm) lässt sich ein $(^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n)$ -Verhältnis von $\sim 1,3$ berechnen. Andererseits entspricht dieses $(^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n)$ -Verhältnis nach Gl. (2.7) einem O/F-Verhältnis von ~ 300 . Dieser Wert stimmt besser mit der tatsächlichen O/F-Zusammensetzung der Kruste (~ 800) überein als die von Kennedy et al. (1990) genannten Ergebnisse (O/F ~ 110). Dennoch ist nukleogenes ^{22}Ne in höheren Konzentrationen vorhanden, als sich aus der gemessenen Fluorkonzentration errechnet.

Träger von Fluor in den untersuchten Lamproiten ist Phlogopit. Möglicherweise ist die Reaktion von Fluor in diesem kinetisch bevorzugt, da Fluor in Phlogopit zwischen den Silikatschichten gebunden ist und daher weniger abgeschirmt ist als in den Silikatschichten gebundener Sauerstoff.

Für die lineare Regression wurden die Messwerte von PGK 12a und PGK 13b aus Poria Guba nicht berücksichtigt. Für diese berechnet sich $(^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n) \sim 0,53$ für eine Fluorkonzentration von 625 ppm, was einem O/F-Elementverhältnis von ~ 126 entspräche. Ein möglicher Grund hierfür ist eine im Vergleich zu den Lamproiten höhere Korngröße von gleichzeitig Fluor- und Uran/Thorium-enthaltenden Mineralen in Kimberliten aus Poria Guba. Dadurch wäre die Produktion von ^{22}Ne innerhalb der Reichweite der α -Teilchen noch höher.

Zusammenfassung

Eine aus dem $^{21}\text{Ne}_n/^{22}\text{Ne}_n$ -Isotopenverhältnis berechnete O/F-Elementzusammensetzung ist in allen Fällen kleiner als die tatsächliche O/F-Zusammensetzung der Probe, wahrscheinlich zurückzuführen auf erhöhte Fluorkonzentrationen innerhalb der Reichweite der α -Teilchen. Diese lokale Fluoranreicherung ist in Kimberliten stärker ausgeprägt als in Lamproiten, während die Absolutkonzentration an Fluor in Kimberliten geringer ist.

4.3. Primordiale Edelgasnuklide: Konzentrationen und deren Verteilung zwischen Matrix und Fluideinschlüssen

Neben einer unterschiedlichen *Isotopenzusammensetzung* der leichten Edelgase in Lamproiten aus Kostamuksha und Kimberliten aus Poria Guba ergeben sich auch für die *Konzentrationen* primordialer Edelgase signifikante Unterschiede.

Die mit den atmosphärischen Häufigkeiten normierten Konzentrationen der primordialen Edelgase zeigen von Neon bis Xenon ansteigende Konzentrationen primordialer Edelgase in Phlogopiten. Phlogopite aus Kostamuksha zeigen im Gegensatz zu Phlogopiten aus Poria Guba zusätzlich ungewöhnliche Defizite an ^{20}Ne (Abb. 4.26a, b).

Die vergleichsweise hohen Konzentrationen an ^3He sind normierungsbedingt. Die Atmosphäre weist nur sehr geringe Konzentrationen an Helium im Vergleich zu den übrigen Edelgasen auf. Daher ist ^3He in den Proben relativ im Überschuss vorhanden.

Abb. 4.26a Konzentration primordialer Edelgasnuklide in Phlogopiten aus Poria Guba, aufgetragen gegen die Atommasse. Die Normierung erfolgt gegen die Edelgaskonzentrationen in der Atmosphäre, geteilt durch die Masse der Erde (Ozima und Podosek, 1983).

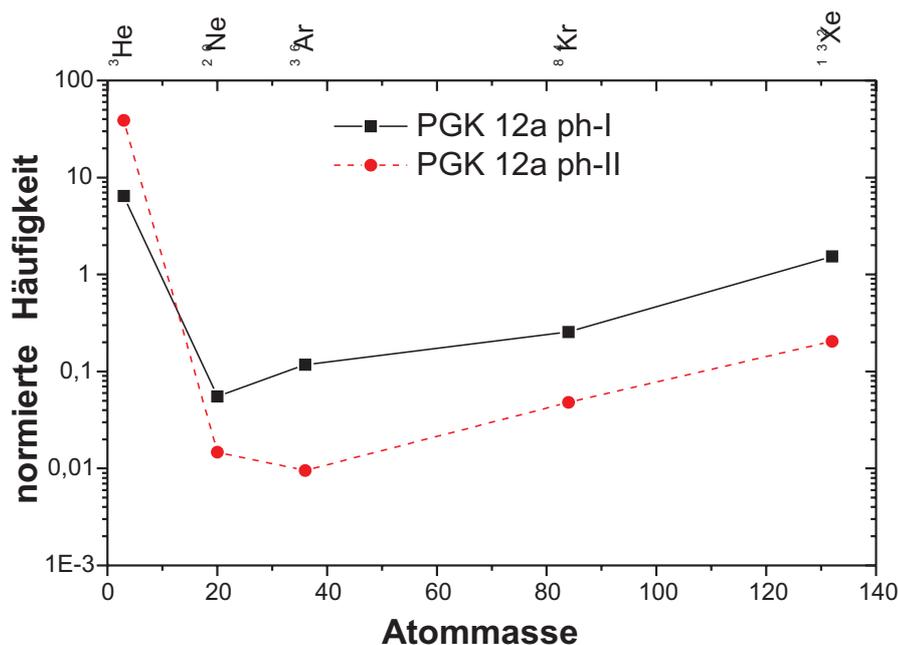
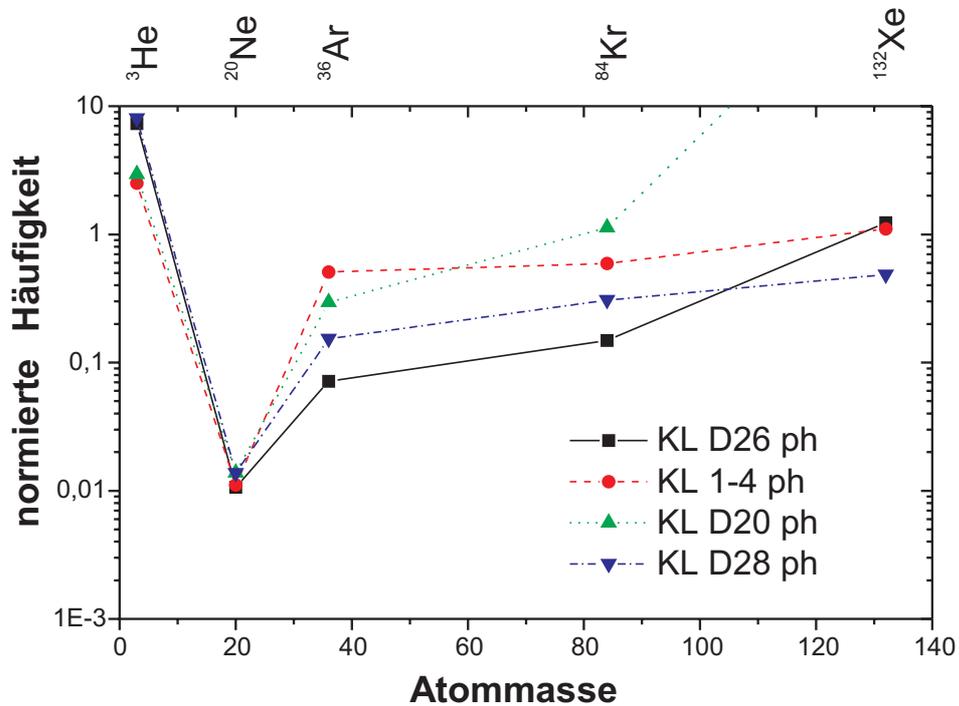


Abb. 4.26b Konzentration primordialer Edelgasnuklide in Phlogopiten aus Kostamuksha, aufgetragen gegen die Atommasse. Die Normierung erfolgt gegen die Edelgaskonzentrationen in der Atmosphäre, geteilt durch die Masse der Erde (Ozima und Podosek, 1983).



Ein Vergleich mit den posteruptiv in-situ produzierten Edelgasen macht Diffusion als Ursache auch für die Elementverteilung primordialer Edelgasnuklide wahrscheinlich. So zeigen die Konzentrationen der nach der Eruption in-situ produzierten Edelgase keine signifikanten Verluste an radiogenem ⁴⁰Ar aus Phlogopit, während die Verluste an nukleogenem Neon in Lamproiten aus Kostamuksha über 80 % betragen. Für Helium sind Diffusionsverluste von über 90 % zu beobachten. Dagegen weisen die Kimberlite aus Poria Guba deutlich geringere Diffusionsverluste an leichten Edelgasisotopen auf.

Verteilung der primordialen Edelgase zwischen Matrix und Fluideinschlüssen

Erfolgt das Abkühlen eines Magmas langsam, kann sich während der Bildung von Fluideinschlüssen eine Gleichgewichtsverteilung der Edelgase zwischen Kristallgitter und Fluideinschlüssen einstellen. Da Edelgase mit zunehmendem Atomradius schlechter in ein Kristallgitter eingebaut werden können, verarmt die Matrix im Vergleich zu Fluideinschlüssen relativ an schweren Edelgasen: Langsames Abkühlen kann eine Elementfraktionierung bewirken.

Eine Gleichgewichtsverteilung kann kinetisch gehemmt sein, wenn der Aufstieg schnell erfolgt. Die Ungleichgewichtsverteilung wird dann gleichsam „eingefroren“, d. h. die Verteilung der primordialen Edelgase weist kaum Unterschiede zwischen Kristallmatrix und Fluideinschlüssen auf.

Zur näheren Bestimmung der Verteilung trägt man die Verteilungsquotienten, d. h. die Quotienten der primordialen Edelgaskonzentrationen von Matrix und Fluideinschlüssen, gegen den

Atomradius des jeweiligen Edelgases auf (Abb. 4.27). Da durch mechanisches Entgasen die Edelgase der Fluideinschlüsse nicht vollständig freigesetzt werden, können die Verteilungskoeffizienten unterschiedlicher Proben nicht direkt miteinander verglichen werden. Daher wurden die Verteilungskoeffizienten auf $^{36}\text{Ar}_{\text{matrix}}/^{36}\text{Ar}_{\text{fluid}}$ normiert.

Abb 4.27 Verteilung primordialer Edelgasisotope zwischen Matrix und Fluideinschlüssen in Abhängigkeit vom Atomradius. Oben: Kimberlite aus Poria Guba, Unten: Lamproite aus Kostamuksha.

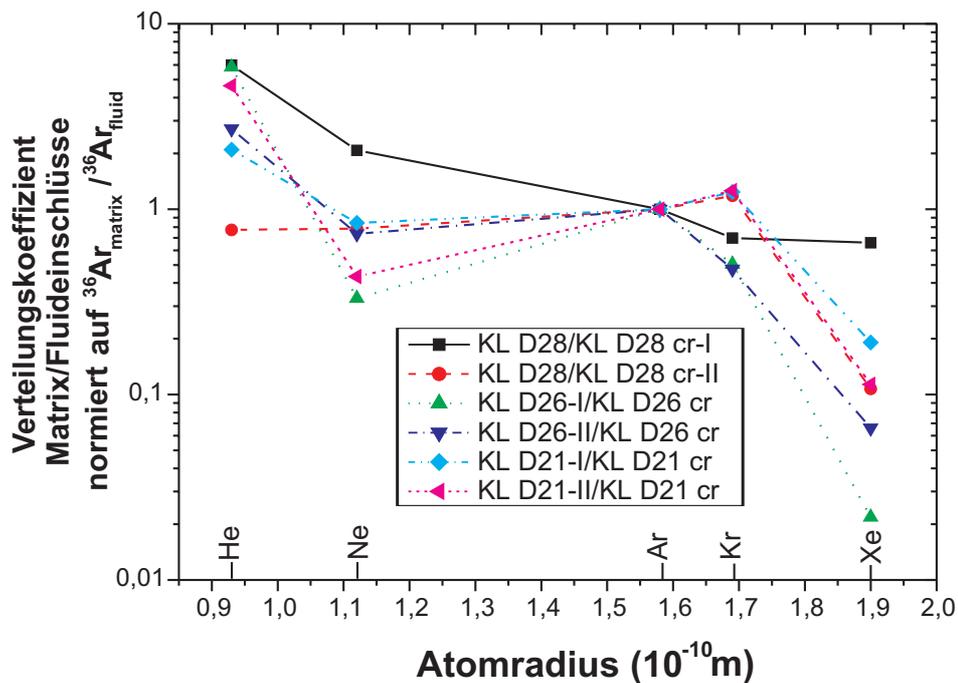
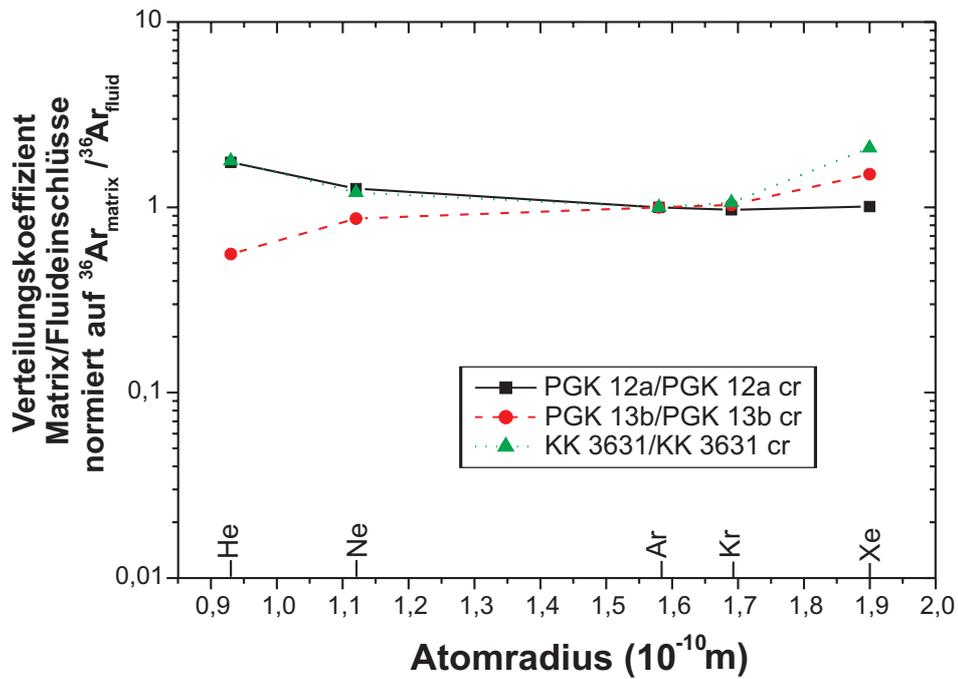


Abbildung 4.27 zeigt für die Verteilung primordialer Isotope in Kimberliten aus Poria Guba keine signifikanten radienabhängigen Unterschiede, die Abweichungen der Verteilungskoeffizienten untereinander betragen deutlich weniger als eine Grössenordnung.

Die Lamproite aus Kostamuksha zeigen dagegen allgemein einen Trend zu einer mit steigendem Atomradius kleineren Konzentration der Edelgase in der Matrix im Vergleich zu den Fluideinschlüssen; die Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten betragen mehrere Grössenordnungen. Dies lässt auf ein langsames Abkühlen im Vergleich zu den Kimberliten schliessen. Diffusion aus der Matrix als alternative Erklärung für die Unterschiede in der Verteilung von Argon, Krypton und Xenon erscheint weniger wahrscheinlich. Diffusion bewirkt, im Gegensatz zum beobachteten Verlauf, höhere Verluste an leichteren Isotopen.

Zusammenfassung

Unterschiede in der Zusammensetzung der Fluide von Mantelgesteinen aus Kostamuksha und Poria Guba sind nicht nur anhand der Edelgas-Isotopenzusammensetzung, sondern auch in der Edelgas-Elementzusammensetzung auszumachen. Diffusion als Ursache scheint wahrscheinlich.

Die Verteilung zwischen Fluideinschlüssen und Gesteinsmatrix lässt auf ein langsames Abkühlen der Lamproitmagmae aus Kostamuksha im Vergleich zu den Kimberlitmagmae aus Poria Guba schliessen.

4.4. Edelgase und andere Volatile: Charakterisierung der fluiden Komponente in Lamproiten aus Kostamuksha anhand ihrer $C/^{36}Ar$ -Zusammensetzung

Anhand der Helium- und Neonisotopenzusammensetzung ist für Lamproite aus Kostamuksha die Wechselwirkung mit einer fluiden Phase krustalen Ursprungs anzunehmen. Offen ist die Frage, wann eine solche Wechselwirkung stattgefunden hat.

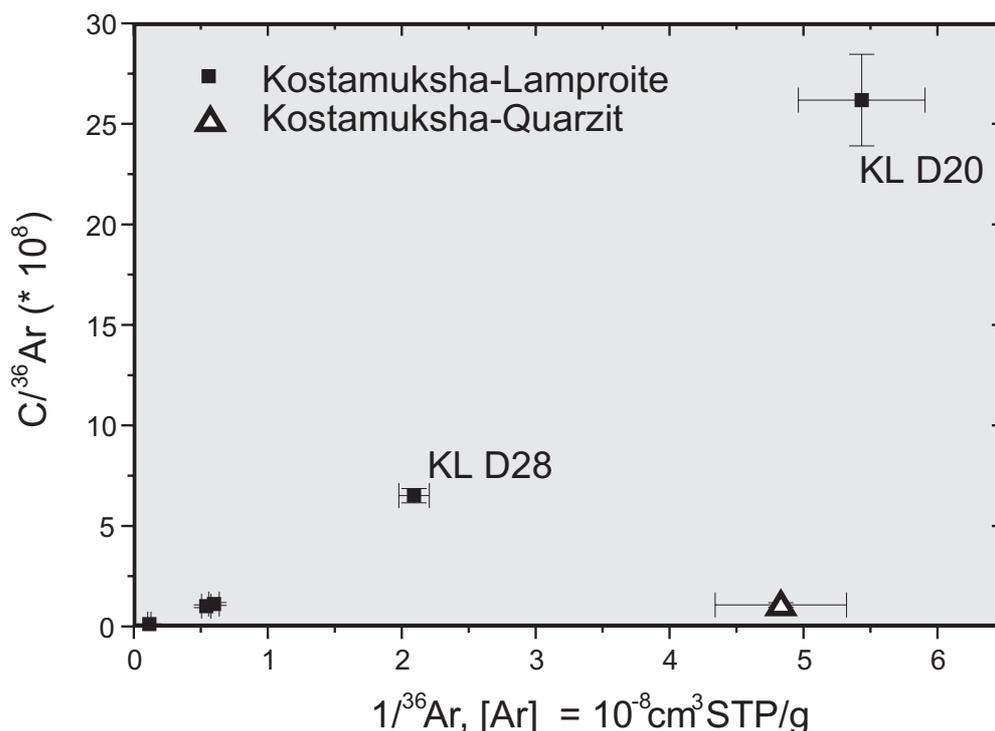
Einen ersten Hinweis darauf, dass ein solcher Prozess nicht wesentlich nach der Eruption erfolgt sein kann, liefern die anhand verschiedener Datierungsmethoden ermittelten konsistenten Alter. Auch Dünnschliffuntersuchungen zeigen keine Hinweise auf metamorphe Überprägung. Eine metamorphe Überprägung wäre jedoch nicht auf die Lamproite beschränkt geblieben, sondern hätte auch das Nebengestein verändert, so dass beide nach der Metamorphose eine ähnliche Fluidzusammensetzung aufweisen sollten. Die krustale Edelgas-Isotopensignatur sowohl der Lamproite als auch des Nebengesteins lässt keine Unterscheidung zu.

Eine weitere Möglichkeit, Fluide unterschiedlichen Ursprungs zu unterscheiden, bietet das $C/^{36}Ar$ -Verhältnis. Nach Lokhov und Levsky (1994, 1996) haben Fluide mit Mantelherkunft ein $C/^{36}Ar$ -Verhältnis von $\sim 10^{10}$, während krustale Fluide ein deutlich kleineres $C/^{36}Ar$ -Verhältnis von $\geq 10^5$ aufweisen.

Vergleicht man das $C/^{36}Ar$ -Verhältnis mit der reziproken Gesamtmenge an ^{36}Ar für Lamproite und Quarzit aus Kostamuksha (Abb. 4.28), so zeigen die Messwerte der Lamproite einen ansteigenden Verlauf, was ein Mischungsverhalten aus einem krustalen Fluid und einem Mantelfluid vermuten

lässt. Den deutlichsten Einfluss des Mantelfluids zeigen hierbei KL D20 (~ 25 %) und in geringerem Umfang KL D28 (~ 6 %). Quarzit liegt nicht auf der (nicht gezeigten) Mischungslinie und zeigt einen deutlich geringeren Einfluss eines krustalen Fluids, die Konzentration an ^{36}Ar ist ca. eine Größenordnung geringer. Eine Wechselwirkung von Lamproiten *und* Quarzit *nach* der Eruption der Lamproite mit einem Fluid ist daher unwahrscheinlich, die Wechselwirkung der Lamproitmagma mit Fluiden *während* des Aufstiegs ist viel wahrscheinlicher.

Abb. 4.28 $C/^{36}\text{Ar}$ vs. $1/^{36}\text{Ar}$ Diagramm für Kostamuksha-Lamproite und Kostamuksha-Quarzit. Die Wechselwirkung von Quarzit und Lamproiten mit einer fluiden Phase nach der Eruption der Lamproite ist unwahrscheinlich.



Zusammenfassung

$C/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse in Lamproiten aus Kostamuksha zeigen Wechselwirkungen der Magmen mit Mantelfluiden und unterschiedlichen Anteilen eines krustalen Fluids, wobei der Anteil des krustalen Fluids überwiegt. Die Wechselwirkung der Lamproitmagma mit krustalen Fluiden erfolgte wahrscheinlich schon *während* des Aufstiegs.

Fazit

Die Edelgaszusammensetzung von Fluideinschlüssen in Kimberliten und Lamproiten des östlichen Baltischen Schildes ermöglichte eine Charakterisierung der fluiden Phasen, mit denen diese Gesteine in Wechselwirkung traten. Die Identifikation einer Mantelquelle war jedoch nur in begrenztem Umfang möglich. Die Gründe sind z. T. prinzipieller Natur: Mit steigendem Probenalter bewirken die in Kimberliten und Lamproiten im Vergleich zu anderen Mantelgesteinen (z. B. MORB) hohen Konzentrationen an Elementen, die durch Kernprozesse Edelgasnuklide produzieren, immer höhere Konzentrationen an solchen Edelgasisotopen (^4He , ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{40}Ar) in der Gesteinsmatrix. Signifikante Freisetzung dieser Nuklide beginnt dann schon bei gleicher Temperatur wie die Entgasung aus Fluideinschlüssen, was die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Fluideinschlüssen im Gesamtgestein bei thermischer Gasextraktion einschränkt. Insofern ist die thermische Entgasung nur bei Mineralseparaten sinnvoll, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung keine oder nur wenig in-situ produzierte Nuklide enthalten sollten. Gesamtgesteinsproben können jedoch durch mechanisches Entgasen der Fluideinschlüsse Informationen zur Klärung des Fluidursprungs liefern.

Untersuchungen mechanisch extrahierter Edelgase von Lamproiten aus Kostamuksha sowie thermischer Gasextraktion aus Mineralen mit geringen Konzentrationen an Edelgasen aus in-situ-Produktion zeigen jedoch, dass eine Mantelsignatur der Edelgase in Fluideinschlüssen durch krustale Edelgase überlagert wird. Vorgehende Überprüfung an Dünnschliffen liefert keine Hinweise auf eine metamorphe Überprägung der Gesteine. Die Kontamination mit krustalen Fluiden erfolgte wahrscheinlich bereits während des Magmenaufstiegs.

Deutlichere Hinweise auf eine Mantelquelle als bei den Lamproiten ergaben sich bei den Kimberliten aus Poria Guba bzw. Kandalaksha. Es standen jedoch nur wenige Gesamtgesteinsproben zur Verfügung, an denen Messungen durchgeführt werden konnten.

Literaturverzeichnis

Allègre, C. J.; Staudacher, T. and Sarda, P.; Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle; *Earth and Planetary Science Letters* (1987) 81, pp. 127-150

Allègre, C. J.; Limitation on the mass exchange between the upper and lower mantle: the evolving convection regime of the Earth; *Earth and Planetary Science Letters* (1997) 150, pp. 1-6

Althaus, T.; Zur Geochemie der Edelgase ultramafischer Mantelxenolithe und Alkalibasalte der Perşani-Berge, Transsilvanien, Rumänien; Dissertation Universität Potsdam (1999); GFZ Scientific Technical Report STR 00/07

Bach, W. and Niedermann, S.; Atmospheric noble gases in volcanic glasses from the southern Lau Basin: origin from the subducting slab ?; *Earth and Planetary Science Letters* (1998) 160, pp. 297-309

Beckinsale, R. D. and Gale, N. H.; A reappraisal of the decay constants and branching ratio of ^{40}K ; *Earth and Planetary Science Letters* (1969) 6, pp. 289-294

Belyatskii, B. V.; Nikitina, L. P.; Savva, E. V. and Levsky, L. K.; Isotopic signatures of lamproite dikes on the eastern Baltic Shield; *Geochemistry International* (1997) 35, pp. 575-579

Burnet, T.; Telluris Theoria Sacra, *Wolters*, Amsterdam (1694), p. 38

Carroll, M. R. and Draper, D. S.; Noble gases as trace elements in magmatic processes, *Chemical Geology* (1994) 117, pp. 37-56

Claesson, S.; Vetrin, V.; Bayanova, T. and Downes, H.; U-Pb zircon ages from a devonian carbonatite dyke, Kola peninsula, Russia: a record of geological evolution from the Archaean to the Paleozoic; *Lithos* (2000) 51, pp. 95-208

Clauer, N.; Rais, N.; Schaltegger, U. and Piqué, A.; K-Ar systematics of clay-to-mica minerals in a multi-stage low-grade metamorphic evolution; *Chemical Geology* (1995) 124, p. 305-316

Dickin, A. P.; Radiogenic isotope geology, *Cambridge University Press* (1997), pp. 490

Dunai, T.J. and Baur, H.; Helium, neon, and argon systematics of the European subcontinental mantle: Implications for its geochemical evolution; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1995) 59, pp. 2767-2783

Eikenberg, J.; Signer, P. and Wieler, R.; U-Xe, U-Kr, and U-Pb systematics for dating uranium minerals and investigations of the production of nucleogenic neon and argon; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1993) 57, pp. 1053-1069

Evernden, J. F.; Curtis, G. H.; Kistler, R. W. and Obradovich, J.; Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite; *American Journal of Science* (1960) 258, pp. 583-604

Farley, K. A.; and Poreda, R. J.; Mantle neon and atmospheric contamination, *Earth and Planetary Science Letters* (1992) 114, pp. 325-339

Fisher, D. E.; Helium, argon, and xenon in crushed and melted MORB; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997) 61, pp. 3003-3012

Foley, S. F.; The genesis of lamproitic magmas in a reduced fluorine-rich mantle; *Geological Society of Australia* (1989) 14, pp. 616-631

Gee, D.G. and Zeyen, H.J. (eds.); EUROPROBE 1996 - lithosphere dynamics: Origin and evolution of continents; *EUROPROBE secretariate*, Uppsala University (1996), pp. 138

Hesse, M.; Meier, H. und Zeeh, B.; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Auflage; *Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York* (1987), pp. 317

Hiyagon, H.; Ozima, M.; Marty, B.; Zashu, S. and Sakai, H.; Noble gases in submarine glasses from mid-oceanic ridges and Loihi seamount: Constraints on the early history of the Earth; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1992) 56, pp. 1301-1316

Hiyagon, H.; Retention of solar helium and neon in IDPs in deep sea sediment; *Science* (1994) 263, pp. 1257-1259

Hofmann, A. W.; Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism; *Nature* (1997) 385, pp. 219-229

Holleman, A. F. und Wiberg, E.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage; *Walter de Gruyter* (1985), pp. 1255

Honda, M.; McDougall, I.; Patterson, D. B.; Doulgeris, A. and Clague, D. ; A possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts; *Nature* (1991) 349, pp. 149-151

Hünemohr, H.; Edelgase in U und Th-reichen Mineralien und die Bestimmung der ^{21}Ne Dicktarget Ausbeute der $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$ -Kernreaktion im Bereich 4,0 - 8,8 MeV; Dissertation Universität Mainz (1989)

Kamensky, I. L., Tolstikhin, I. N. and Vetrin, V. R.; Juvenile helium in ancient rocks: ^3He excess in amphiboles from 2.8 Ga charnockite series – crust-mantle fluid in intracrustal magmatic processes; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1990) 54, pp. 3115-3122

Kaneoka, I. and Takaoka, N.; Evolution of the lithosphere and its interaction with the underlying mantle as inferred from noble gas isotopes; *Australian Journal of Earth Science* (1991) 38, pp. 559-567

Keller, C.; Grundlagen der Radiochemie; 3. Auflage; *Otto Saale Verlag und Verlag Sauerländer* (1993), pp. 331

Kelley, S. P. and Wartho, J.-A.; Rapid kimberlite ascent and the significance of Ar-Ar ages in xenolith phlogopites; *Science* (2000) 289, pp. 609-611

Kennedy, B. M.; Hiyagon, H. and Reynolds, J. H.; Crustal neon: a striking uniformity; *Earth and Planetary Sciences* (1990) 98, pp. 277-286

Lal, D.; In situ-produced cosmogenic isotopes in terrestrial rocks; *Annual Review of Earth and Planetary Science Letters* (1988) 16, pp. 355-388

Lokhov, K. I. and Levsky, L. K.; Geochemical and cosmochemical consequences of carbon and the primordial helium and argon isotopes in mantle rocks; *Geochemistry International* (1994) 31, pp. 1-28

Lokhov, K. I. and Levsky, L. K.; Carbon and heavy noble-gas isotopes in metamorphic fluids; *Geochemistry International* (1996) 33, pp. 23-38

Mamyrin, B. A. and Tolstikhin, I. N.; Helium isotopes in nature; *Elsevier*; Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1984), pp. 273

Manson, B. and Moore, C. B.; Principles of geochemistry, fourth edition; *John Wiley & Sons* (1982), p. 46

Marty, B. and Humbert, F.; Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts, *Earth and Planetary Science Letters* (1997) 152, pp. 101-112

Marty, B.; Tolstikhin, I.; Kamensky, I. L.; Nivin, V.; Balaganskaya, E. and Zimmermann, J.-L.; Plume-derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle, *Earth and Planetary Science Letters* (1998) 164, pp. 179-192

Mitchell, R. H.; Kimberlites: Mineralogy, geochemistry, and petrology; *Plenum Press*; New York (1986), pp. 442

Mitchell, R. H. and Bergmann, S. C.; Petrology of lamproites; *Plenum Press*; New York and London (1991), pp. 447

Nelson, D. R. and McCulloch, M. T.; Petrogenetic applications of the ^{40}K - ^{40}Ca radiogenic decay scheme – a reconnaissance study; *Chemical Geology* (1989), pp. 275-293

Niedermann, S.; Graf, Th. and Marti, K.; Mass spectrometric identification of cosmic-ray-produced neon in terrestrial rocks with multiple neon components; *Earth and Planetary Science Letters* (1993) 118, pp. 65-73

Niedermann, S.; Graf, Th; Kim, J. S.; Kohl, C. P.; Marti, K. and Nishiizumi, K.; Cosmic-ray-produced ^{21}Ne in terrestrial quartz: the neon inventory of Sierra Nevada quartz separates; *Earth and Planetary Science Letters* (1994) 125, pp. 341-355

Niedermann, S.; Bach, W. and Erzinger, J.; Noble gas evidence for a lower mantle component in MORBs from the southern East Pacific Rise: Decoupling of helium and neon isotope systematics; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997) 61, pp. 2697-2715

Niedermann, S. and Bach, W.; Anomalously nucleogenic neon in North Chile Ridge basalt glasses suggesting a previously degassed mantle source; *Earth and Planetary Science Letters* (1998) 160, pp. 447- 462

Niedermann, S.; The ^{21}Ne production rate in quartz revisited, *Earth and Planetary Science Letters* (2000) 183, pp. 361-364

Nikitina, L. P.; Levsky, L. K.; Lokhov, K. I.; Belyatskii, B. V.; Zhuravlev, V. A.; Lepekhina, E. N. and Antonov, A. V.; Proterozoic alkaline-ultramafic magmatism in the eastern part of the Baltic Shield; *Petrology* (1999) 7, pp. 246-266

O'Nions, R. K. and Oxburgh, E. R.; Helium and heat in the earth, *Nature* (1983) 306, pp. 429-436

O'Nions, R. K. and Tolstikhin, I. N.; Limits on the mass flux between lower and upper mantle and stability of layering; *Earth and Planetary Science Letters* (1996) 139, pp. 213-222

Ozima, M. and Podosek, F. A.; Noble gas geochemistry; Cambridge University Press, Cambridge (1983), pp. 366

Papula, L.; Mathematik für Chemiker, 2. Auflage; *Ferdinand Enke Verlag* , Stuttgart (1982), pp. 405

Plessen, H. G.; Analytik und Geochemie der Platingruppenelemente in magmatischen Gesteinen; Dissertation Universität Potsdam (1997); GFZ Scientific Technical Report STR 97/11

Porcelli, D. and Wasserburg, G. J.; Mass transfer of helium, neon, argon, and xenon through a steady-state upper mantle; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1995a) 59 , pp. 4921-4973

Porcelli, D. and Wasserburg, G. J.; Mass transfer of xenon through a steady-state upper mantle, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1995b) 59 , pp. 1991-2007

Puchtel, I. S.; Hofmann, A. W.; Mezger, K.; Jochum, K. P.; Shchipansky, A. A. and Samsonov, A. V.; Oceanic plateau model for continental crustal growth in the Archaean: A case study from the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield, *Earth and Planetary Science Letters* (1998) 155, pp. 57-74

Ragettli, R. A.; Hebeda, E. H.; Signer, P. and Wieler, R.; Uranium-xenon chronology: precise determination of $\lambda_{sf}^{136}\text{Y}_{sf}$ for spontaneous fission of ^{238}U , *Earth and Planetary Science Letters* (1994) 128, pp. 653-670

Rocholl, A.; Heusser, E.; Kirsten, T.; Oehm, J. and Richter, H.; A noble gas profile across a Hawaiian mantle xenolith: Coexisting accidental and cognate noble gases derived from the lithospheric and asthenospheric mantle beneath Oahu; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1996) 60, pp. 4773-4783

Sarda, P.; Staudacher, T. and Allègre, J. C.; Neon isotopes in submarine basalts; *Earth and Planetary Science Letters* (1988) 91, pp. 73-88

Sasada, T.; Hiyagon, H.; Bell, K. and Ebihara, M.; Mantle-derived noble gases in carbonatites; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997) 61, pp. 4219-4228

Steiger, R. H. and Jäger, E.; Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology; *Earth and Planetary Science Letters* (1977) 36, pp. 359-362

Tainton, K. M. and McKenzie, D.; The generation of kimberlites, lamproites, and their source rocks; *Journal of Petrology* (1994) 35, pp. 787-817

Valbracht, P. J.; Honda, M.; Matsumoto, T.; Matielli, N.; McDougall, I.; Ragettli, R. and Weis, D.; Helium, neon and argon isotope systematics in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for mantle source signatures; *Earth and Planetary Science Letters* (1997a) 138, pp. 29-38

Valbracht, P. J.; Staudacher, T.; Malahoff, A. and Allègre, J. C.; Noble gas systematics of deep rift zone glasses from Loihi Seamount, Hawaii; *Earth and Planetary Science Letters* (1997b) 150, pp. 399-411

Wetherill, G. W.; Variations in the isotopic abundance of neon and argon extracted from radioactive materials; *Phys. Rev.* (1954) 96, pp. 679-683

Yatsevich, I. and Honda, M.; Production of nucleogenic neon in the earth from natural radioactive decay; *Journal of Geophysical Research* (1997) 102, pp. 10291-10298

Kostamuksha-Gesamtgesteinsanalysen Helium-Neon-Argon

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D20	600	7200 ± 1100	97 ± 18	249 ± 27	0,0065 ± 0,0048	5,95 ± 0,50	0,191 ± 0,022	4450 ± 420	0,1889 ± 0,0026
	800	250 ± 38	160 ± 140	2790 ± 420	0,024 + 0,074 - 0,024	4,8 ± 2,8	0,092 ± 0,029	88000 + ∞ - 65000	0,196 + ∞ - 0,012
	1500	17,1 ± 3,3	550 ± 130	9900 ± 1000	0,24 + 0,59 - 0,24	7,60 ± 0,90	0,100 ± 0,020	103000 + ∞ - 51000	- -
gesamt		7500 ± 1100	810 ± 190	12900 ± 1100	0,0076 ± 0,0054	6,6 ± 1,1	0,110 ± 0,015	70000 + 195000 - 29000	- -

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D21-I	400	0,0230 ± 0,0090	- -	0,050 + 0,090 - 0,050	0,50 + 1,20 - 0,50	- -	- -	530 + ∞ - 190	0,185 ± 0,031
	600	12800 ± 1300	4830 ± 250	35900 ± 4200	0,0262 ± 0,0053	8,54 ± 0,17	0,1240 ± 0,0049	4217 ± 81	0,1895 ± 0,0011
	800	265 ± 13	60 ± 19	3950 ± 320	0,023 ± 0,015	8,8 ± 1,2	0,045 ± 0,013	25900 ± 1200	0,1930 ± 0,0062
	1200	16,9 ± 1,0	24 ± 18	746 ± 53	0,13 + 0,21 - 0,13	6,9 ± 3,0	0,031 ± 0,020	15400 ± 1800	0,1919 ± 0,0038
	1500	0,114 ± 0,011	6,5 ± 1,9	1,59 ± 0,26	0,31 + 0,35 - 0,31	9,79 ± 0,41	0,0288 ± 0,0083	700 ± 110	0,1887 ± 0,0034
gesamt		13100 ± 1300	4920 ± 250	40600 ± 4200	0,0263 ± 0,0052	8,53 ± 0,17	0,1224 ± 0,0049	4660 ± 100	0,1896 ± 0,0011

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D21-II	460	22,0 ± 1,1	38 ± 16	41,7 ± 4,8	0,045 + 0,057 - 0,045	8,86 ± 0,65	0,121 ± 0,038	594 ± 24	0,1887 ± 0,0020
	710	327 ± 49	< 100	1170 ± 120	0,053 + 0,074 - 0,053	4,6 ± 1,2 *	0,036 ± 0,012	15500 + ∞ - 8100	0,1879 + 0,0054 - 0,1879
	970	21,4 ± 1,0	16 ± 16	2460 ± 370	0,058 ± 0,037	7,3 ± 2,0	0,035 ± 0,020	45000 + ∞ - 27000	0,1927 + ∞ - 0,0058
	1690	11,63 ± 0,58	15,8 ± 8,6	560 ± 57	0,124 ± 0,062	7,4 ± 1,3	0,067 ± 0,018	13800 ± 1200	0,1910 ± 0,0017
gesamt		382 ± 49	70 + 103 - 24	4230 ± 390	0,055 + 0,063 - 0,055	8,10 ± 0,74	0,086 ± 0,025 **	17600 + 26500 - 6700	- -

* ohne Untergrundkorrektur ** ohne 710°C-Stufe

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26-I	400	1,478 ± 0,075	14,1 ± 1,3	3,62 ± 0,63	0,049 ± 0,035	9,83 ± 0,21	0,0338 ± 0,0015	1013 ± 62	0,1880 ± 0,0032
	600	3230 ± 160	410 ± 29	3690 ± 240	0,0200 ± 0,0042	8,75 ± 0,18	0,0420 ± 0,0049	2461 ± 41	0,1865 ± 0,0013
	800	1581 ± 79	25 ± 24	9090 ± 600	0,037 ± 0,015	3,7 ± 2,0	0,109 ± 0,027	241000 ± 59000	- -
	1200	13,13 ± 0,77	- -	20300 ± 2100	0,11 + 0,22 - 0,11	6,45 ± 0,43 *	0,155 ± 0,015	168000 ± 56000	0,1951 ± 0,0080
	1600	0,333 ± 0,024	10,8 ± 1,2	102,8 ± 7,0	1,01 ± 0,76	9,60 ± 0,30	0,0279 ± 0,0030	51000 ± 14000	0,1968 ± 0,0066
gesamt		4830 ± 180	460 ± 38	33200 ± 2200	0,0259 ± 0,0057	8,19 ± 0,59	0,0496 ± 0,0086	19900 ± 4600	- -

* Ohne Untergrundkorrektur

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26-II	600	7700 ± 390	655 ± 47	819 ± 41	0,0064 ± 0,0036	9,06 ± 0,13	0,0718 ± 0,0024	782 ± 11	0,1879 ± 0,0011
	1000	1461 ± 73	412 ± 31	3350 ± 390	0,0086 ± 0,0052	6,80 ± 0,12	0,1448 ± 0,0051	4890 ± 130	0,1888 ± 0,0031
	1700	49,5 ± 1,8	67 ± 12	2110 ± 110	0,018 ± 0,011	4,57 ± 0,44	0,254 ± 0,023	18520 ± 640	0,1897 ± 0,0037
gesamt		9210 ± 400	1134 ± 58	6280 ± 400	0,0068 ± 0,0031	7,69 ± 0,12	0,1199 ± 0,0045	3400 ± 130	0,1883 ± 0,0013

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D28	600	7970 ± 340	444 ± 55	1047 ± 53	0,0017 ± 0,0014	9,51 ± 0,32	0,0635 ± 0,0054	6700 ± 270	0,1880 ± 0,0022
	800	3240 ± 140	59 + 72 - 59	4020 ± 280	0,0005 + 0,0052 - 0,0005	2,9 ± 2,7	0,113 ± 0,027	37300 ± 2700	0,1907 ± 0,0057
	1200	270 ± 13	116 ± 47	19400 ± 1400	0,0076 ± 0,0054	2,56 ± 0,75	0,202 ± 0,018	142000 ± 53000	0,1894 ± 0,0032
	1500	9,90 ± 0,44	48 ± 46	1582 ± 79	0,06 + 0,10 - 0,06	2,5 ± 1,8	0,127 ± 0,024	20280 ± 390	0,1880 ± 0,0035
gesamt		11490 ± 370	670 - 110 + 100	26000 ± 1400	0,0016 + 0,0018 - 0,0016	5,07 ± 0,88	0,128 ± 0,014	54000 ± 15000	0,1890 ± 0,0018

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KQ S1	400	25,1 ± 1,3	110,5 ± 6,3	188,3 ± 9,4	0,013 + 0,024 - 0,013	9,85 ± 0,45	0,0503 ± 0,0048	30330 ± 800	0,1872 ± 0,0031
	600	273 ± 12	92,6 ± 9,4	1010 ± 50	0,0055 ± 0,0026	9,66 ± 0,41	0,0651 ± 0,0061	163000 ± 15000	0,1868 ± 0,0057
	1000	3030 ± 300	< 5,8	30800 ± 3400	0,0060 ± 0,0040	< 6,3	> 0,73	159000 ± 65000	0,2073 ± 0,0080

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
	1800	1130 ± 110	< 5,6	2170 ± 110	0,030 ± 0,012	< 5,9	> 1,1	4200000 + ∞ - 3000000	0,294 + ∞ - 0,092
KQ S1 gesamt		4460 ± 320	203 + 14 - 11	34200 ± 3400	0,0123 ± 0,0041	- -	- -	165000 + 103000 - 45000	0,2063 ± 0,0075

Poria Guba/Kandalaksha-Gesamtgesteinsanalysen Helium-Neon-Argon

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
PGL 12/2-I	400	7,73 ± 0,39	11,8 ± 1,5	64,1 ± 4,3	0,0032 + 0,0082 - 0,0032	9,64 ± 0,29	0,0335 ± 0,0073	45000 ± 11000	0,1860 ± 0,0038
	600	5860 ± 930	1126 ± 67	6900 ± 1000	0,0123 ± 0,0068	6,14 ± 0,16	0,0762 ± 0,0051	60000 ± 10000	- -
	800	6490 ± 320	908 ± 54	14700 ± 1200	0,0027 ± 0,0017	4,45 ± 0,13	0,0976 ± 0,0062	150000 ± 15000	- -
	1200	3240 ± 160	630	64600 ± 7300	0,0045 ± 0,0041	< 4,9	0,147 ± 0,011	580000 ± 510000	- -
	1500	0,0591 ± 0,0063	3,4 ± 1,7	405 ± 41	0,30 + 0,79 - 0,30	6,9 ± 2,1	0,45 ± 0,14	137000 ± 37000	0,181 ± 0,017
gesamt		15600 ± 1000	2680 ± 640	86700 ± 7500	0,0067 ± 0,0028	5,2 ± 1,2	0,102 ± 0,012	260000 ± 170000	- -

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
PGL 12/2-II	800	- -	2130 ± 120	- -	- -	7,70 ± 0,23	0,0609 ± 0,0014	- -	- -
	1200	- -	87 ± 41	- -	- -	1,23 ± 0,50	0,0715 ± 0,0019	- -	- -
	1600	- -	27,4 ± 5,0	- -	- -	4,62 ± 0,75	0,0969 ± 0,0053	- -	- -
gesamt		- -	2240 ± 130	- -	- -	6,35 ± 0,53	0,0636 ± 0,0014	- -	- -

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
PGL 3818	600	9860 ± 490	913 ± 53	1607 ± 80	0,0328 ± 0,0037	7,085 ± 0,062	0,0555 ± 0,0011	29200 ± 1500	0,1872 ± 0,0040
	800	5330 ± 270	356 ± 24	7170 ± 510	0,0508 ± 0,0083	1,446 ± 0,043	0,06240 ± 0,00090	71000 ± 7700	0,1883 ± 0,0042
	1200	1180 ± 150	42 ± 17	45600 ± 8300	0,00065 ± 0,00022	0,084 ± 0,033	0,0730 ± 0,0012	> 250000	0,1912 ± 0,0039
	1600	< 0,02	2 + 16 - 2	381 ± 19	- -	> 8,8	0,033 ± 0,010	92000 ± 59000	0,189 ± 0,011
gesamt		16370 ± 580	1314 ± 62	54800 ± 8300	0,0364 ± 0,0035	1,48 ± 0,32	0,0675 ± 0,0015	340000 + ∞ - 180000	0,1897 ± 0,0025

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
PGK 12a	400	149 ± 11	699 ± 36	107,3 ± 7,2	0,355 ± 0,014	9,788 ± 0,026	0,02932 ± 0,00062	429,4 ± 2,6	0,1857 ± 0,0049
	600	2290 ± 260	2920 ± 150	605 ± 64	0,238 ± 0,026	9,535 ± 0,018	0,03346 ± 0,00021	1101 ± 15	0,1861 ± 0,0011
	800	837 ± 29	2300 ± 120	1450 ± 100	0,372 ± 0,035	9,39 ± 0,14	0,0410 ± 0,0040	2919 ± 46	0,1863 ± 0,0010
	1200	3,38 ± 0,14	30,4 ± 2,9	2640 ± 400	0,90 ± 0,20	8,21 ± 0,69	0,0883 ± 0,0072	4370 ± 100	0,1873 ± 0,0030
	1500	< 0,80	- -	1,03 ± 0,30	- -	10,7 ± 1,3	0,0276 ± 0,0079	291,1 ± 5,9	0,1829 ± 0,0052
gesamt		3280 ± 260	5950 ± 200	4800 ± 420	0,278 ± 0,021	9,499 ± 0,056	0,0363 ± 0,0016	2520 ± 110	0,1865 ± 0,0012

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
PGK 13b	600	1988 ± 81	667 ± 43	104,1 ± 5,3	0,116 ± 0,014	10,520 ± 0,0092	0,0415 ± 0,0022	385,8 ± 4,8	0,1877 ± 0,0018
	800	1957 ± 80	742 ± 46	274 ± 14	0,1288 ± 0,0089	10,19 ± 0,10	0,0382 ± 0,0014	1030 ± 19	0,1875 ± 0,0014
	1200	2094 ± 86	727 ± 45	1789 ± 90	0,502 ± 0,019	8,650 ± 0,092	0,0553 ± 0,0019	3655 ± 54	0,1882 ± 0,0012
	1600	73,6 ± 3,7	48 ± 22	102,8 ± 5,4	0,74 ± 0,11	9,83 ± 0,72	0,052 ± 0,015	2520 ± 200	0,1889 ± 0,0017
gesamt		6110 ± 140	2184 ± 80	2270 ± 90	0,2598 ± 0,0095	9,700 ± 0,063	0,0458 ± 0,0011	2129 ± 51	0,18793 ± 0,00080

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KK 3631	400	85,4 ± 4,3	178 ± 10	59,9 ± 3,1	0,031 ± 0,016	10,39 ± 0,25	0,0433 ± 0,0049	336,1 ± 2,7	0,18726 ± 0,00093
	600	798 ± 40	47 ± 11	72,8 ± 3,8	0,0206 ± 0,0028	- -	- -	939 ± 17	0,1882 ± 0,0035
	1000	1362 ± 79	786 ± 42	731 ± 37	0,0201 ± 0,0069	9,59 ± 0,28	0,0371 ± 0,0020	1389 ± 18	0,1882 ± 0,0021
	1700	38,8 ± 1,9	205 ± 12	166,0 ± 8,3	0,024 + 0,026 - 0,024	9,39 ± 0,31	0,0491 ± 0,0056	684,5 ± 3,0	0,18767 ± 0,00077
gesamt		2284 ± 89	1216 ± 46	1030 ± 38	0,0207 ± 0,0043	- -	- -	1005 ± 15	0,1879 ± 0,0011

Fluideinschlussanalysen Helium-Neon-Argon

Probe	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D20 cr	26,6 ± 1,3	57,0 ± 3,1	115,9 ± 8,1	0,028 ± 0,010	9,58 ± 0,16	0,0610 ± 0,0041	425,2 ± 2,8	0,18864 ± 0,00076
KL D21 cr	5,59 ± 0,30	6,5 ± 1,8	28,8 ± 1,5	0,032 + 0,049 - 0,032	9,1 ± 1,0	0,0439 ± 0,0058	2980 ± 260	0,1876 ± 0,0033

Probe	^4He $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	^{20}Ne $10^{-12}\text{cm}^3/\text{g}$	^{40}Ar $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}]	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
KL D26cr	20,7 $\pm 1,0$	25,3 $\pm 1,5$	26,5 $\pm 1,3$	0,0190 $\pm 0,0072$	9,41 $\pm 0,29$	0,0388 $\pm 0,0045$	875,1 $\pm 4,4$	0,18783 $\pm 0,00080$
KL D28 cr-I	45,9 $\pm 2,3$	79,3 $\pm 4,8$	99,2 $\pm 5,0$	0,047 $\pm 0,013$	- -	0,0424 $\pm 0,0029$	2220 ± 29	0,18749 $\pm 0,00087$
KL D28 cr-II	31,8 $\pm 1,6$	76,6 $\pm 4,2$	142,0 $\pm 9,9$	0,0224 $\pm 0,0043$	9,55 $\pm 0,22$	0,0401 $\pm 0,0033$	1239 ± 13	0,1878 $\pm 0,0010$
KQ S1 cr	60,5 $\pm 3,0$	14,7 $\pm 1,2$	520 ± 59	0,096 $\pm 0,010$	9,43 $\pm 0,48$	0,0361 $\pm 0,0041$	67000 ± 12000	0,1823 $\pm 0,0054$
PGK 12a cr	195 ± 10	792 ± 46	195 ± 13	0,449 $\pm 0,027$	9,883 $\pm 0,087$	0,0304 $\pm 0,0010$	613,0 $\pm 8,7$	0,18784 $\pm 0,00075$
PGK 13b cr	523 ± 26	409 ± 23	75,6 $\pm 4,2$	0,887 $\pm 0,035$	10,55 $\pm 0,011$	0,0332 $\pm 0,0010$	436,9 $\pm 8,6$	0,18771 $\pm 0,00077$
PGK 3631cr	18,28 $\pm 0,92$	125,2 $\pm 6,5$	75,6 $\pm 3,8$	0,181 $\pm 0,026$	9,55 $\pm 0,18$	0,0296 $\pm 0,0013$	596,4 $\pm 2,1$	0,18732 $\pm 0,00063$
PGL 3818 cr	156 ± 11	227 ± 12	581 ± 66	- -	9,161 $\pm 0,049$	0,0351 $\pm 0,0010$	10330 ± 480	0,1872 $\pm 0,0011$

Poria Guba-Mineralseparateanalysen Helium-Neon-Argon

Probe	T (°C)	^4He $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	^{20}Ne $10^{-12}\text{cm}^3/\text{g}$	^{40}Ar $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}]	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
PGK 12a ph-I	400	5,68 $\pm 0,29$	207 ± 17	12,6 $\pm 2,1$	0,31 + 0,48 - 0,31	8,01 $\pm 0,45$	0,0256 $\pm 0,0041$	364 ± 17	0,1901 $\pm 0,0046$
	600	15,74 $\pm 0,78$	283 ± 21	146,9 $\pm 7,8$	0,31 $\pm 0,25$	8,20 $\pm 0,50$	0,0247 $\pm 0,0049$	2400 ± 190	0,1872 $\pm 0,0023$
	800	0,902 $\pm 0,057$	638 ± 38	3040 ± 200	1,8 $\pm 1,8$	9,13 $\pm 0,30$	0,0259 $\pm 0,0022$	23700 ± 1300	0,1959 $\pm 0,0052$
	1100	0,108 $\pm 0,057$	722 ± 43	9360 ± 640	11 + 13 - 11	9,09 $\pm 0,23$	0,0259 $\pm 0,0032$	18110 ± 630	0,1888 $\pm 0,0018$
	1500	0,081 $\pm 0,033$	71 ± 32	592 ± 30	4,6 + 15,4 - 4,6	7,3 $\pm 1,3$	0,0201 $\pm 0,0081$	15400 ± 3400	0,1893 $\pm 0,0042$
gesamt		22,24 $\pm 0,84$	1921 ± 71	13150 ± 670	0,44 $\pm 0,24$	8,76 $\pm 0,17$	0,0258 $\pm 0,0017$	16870 ± 530	0,1899 $\pm 0,0015$

Probe	T (°C)	^4He $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	^{20}Ne $10^{-12}\text{cm}^3/\text{g}$	^{40}Ar $10^{-8}\text{cm}^3/\text{g}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}]	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
PGK 12a ph-II	600	258 ± 13	191 ± 48	82,8 $\pm 8,6$	0,176 $\pm 0,058$	10,72 $\pm 0,84$	0,0457 $\pm 0,0069$	1639 ± 90	0,1876 $\pm 0,0030$
	800	42,6 $\pm 2,1$	89 ± 47	283 ± 15	0,29 $\pm 0,15$	10,14 $\pm 1,81$	0,065 $\pm 0,024$	29000 + 147000 - 13000	0,1856 $\pm 0,0094$
	1600	0,87 $\pm 0,24$	234 ± 49	7560 ± 860	1,6 + 1,8 - 1,6	9,90 $\pm 0,51$	0,0375 $\pm 0,0076$	2800000 + ∞ - 2500000	0,1739 + 0,0225 - 0,1739
gesamt		301 ± 13	514 ± 83	8030 ± 860	0,196 $\pm 0,054$	10,23 $\pm 0,50$	0,0452 $\pm 0,0064$	127200 + 88000 - 37000	0,1867 + 0,0030 - 0,0080

Kostamuksha-Mineralseparateanalysen Helium-Neon-Argon

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 ph	600	506 ± 25	290 ± 40	268 ± 10	0,017 + 0,018 - 0,017	8,82 ± 0,74	0,092 ± 0,011	2490 ± 250	0,1886 ± 0,0022
	800	86,5 ± 4,3	76 ± 35	4600 ± 180	0,019 + 0,034 - 0,019	6,6 ± 1,1	0,053 ± 0,015	35300 ± 3300	0,1898 ± 0,0062
	1500	2,79 ± 0,15	5 + 37 - 5	37400 ± 2600	0,34 + 0,81 - 0,34	1,7 + 6,2 - 1,7	0,061 + 0,390 - 0,061	158000 ± 24000	0,205 ± 0,015
gesamt		595 ± 25	371 + 65 - 53	42300 ± 2600	0,019 ± 0,017	8,24 ± 0,65	0,08 + 0,45 - 0,01	89000 ± 12000	0,1967 ± 0,0077

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL 1-4 ph	600	52,2 ± 2,6	347 ± 27	726 ± 37	0,029 + 0,044 - 0,029	8,790 ± 0,060	0,0410 ± 0,0051	4570 ± 190	0,1880 ± 0,0017
	800	10,93 ± 0,55	5,2 + 30,6 - 5,2	13200 ± 660	0,10 + 0,25 - 0,10	0,80 + 3,50 - 0,80	0,035 + 0,023 - 0,009	4290 ± 100	0,1880 ± 0,0016
	1500	1,220 ± 0,077	35 + 37 - 35	38500 ± 4000	1,0 + 1,3 - 1,0	6,6 ± 2,5	0,030 ± 0,018	282000 ± 58000	0,1929 ± 0,0026
gesamt		64,4 ± 2,7	387 + 55 - 44	52400 ± 4100	0,059 + 0,061 - 0,059	7,6 ± 5,1	0,0391 + 0,0061 - 0,0056	15500 ± 2700	0,1882 ± 0,0015

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D28 ph	600	3864 ± 137	279 ± 49	2480 ± 120	0,0025 + 0,0044 - 0,0025	13,2 ± 1,1	0,058 ± 0,017	3399 ± 96	0,1876 ± 0,0038
	800	2395 ± 85	69 ± 44	15690 ± 790	0,00056 + 0,00569 - 0,00056	8,4 ± 1,8	0,148 ± 0,068	12500 ± 9300	0,18897 ± 0,0061
	1500	101,0 ± 3,6	129 ± 54	28300 ± 2000	0,012 + 0,031 - 0,012	7,6 ± 1,4	0,261 ± 0,077	184000 ± 40000	0,201 ± 0,011
gesamt		6360 ± 160	477 ± 85	46500 ± 2100	0,0019 + 0,0035 - 0,0019	10,27 ± 0,94	0,148 ± 0,037	45400 ± 6500	0,1899 ± 0,0032

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D20 ph	1500 (ges.)	365 ± 16	479 ± 38	46600 ± 3300	0,013 + 0,014 - 0,013	9,42 ± 0,44	0,0430 ± 0,0057	23830 ± 500	0,1894 ± 0,0039

Anhang

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL 4016 car	600	166,6 ± 8,4	578 ± 33	798 ± 55	0,065 ± 0,015	9,77 ± 0,10	0,0426 ± 0,0027	775,0 ± 5,4	0,1878 ± 0,0011
	800	13,66 ± 0,68	201 ± 32	76,2 ± 6,7	0,104 ± 0,067	8,52 ± 0,84	0,1010 ± 0,0063	647 ± 20	0,1887 ± 0,0029
	1500	0,0676 ± 0,0068	31,3 ± 6,0	20 ± 10	0,14 +0,48 -0,14	- -	- -	342 ± 10	0,1941 ± 0,0057
gesamt		180,3 ± 8,4	810 ± 46	894 ± 56	0,068 ± 0,015	- -	- -	742 ± 11	0,1882 ± 0,0010

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 car	400	41,2 ± 2,1	72,2 ± 4,6	19,19 ± 0,97	0,027 ± 0,024	9,55 ± 0,27	0,0312 ± 0,0044	491,0 ± 4,7	0,1866 ± 0,0012
	600	175,8 ± 8,8	71,4 ± 4,6	114,4 ± 5,7	0,0213 ± 0,0073	9,49 ± 0,57	0,0506 ± 0,0075	599,6 ± 3,4	0,18641 ± 0,00068
	1500	22,0 ± 1,1	200 ± 11	542 ± 57	0,035 + 0,039 - 0,035	9,81 ± 0,51	0,0458 ± 0,0055	2813 ± 32	0,1871 ± 0,0014
gesamt		239,0 ± 9,1	344 ± 13	676 ± 57	0,0235 ± 0,0077	9,69 ± 0,32	0,0437 ± 0,0036	1599 ± 64	0,18674 ± 0,00072

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 cpx-I	400	16500 ± 830	518 ± 31	163,3 ± 8,3	0,00079 + 0,00278 - 0,00079	10,16 ± 0,29	0,0459 ± 0,0031	348,6 ± 7,5	0,1873 ± 0,0022
	800	16880 ± 840	- -	321 ± 16	0,00086 + 0,00173 - 0,00086	- -	- -	490 ± 10	0,1881 ± 0,0019
	1000	5440 ± 270	63 ± 11	517 ± 26	0,00085 + 0,00681 - 0,00085	1,82 ± 0,24	0,519 ± 0,023	4270 ± 140	0,1895 ± 0,0043
	1800	291 ± 15	81,7 ± 8,6	163,7 ± 8,3	0,0047 + 0,0595 - 0,0047	5,79 ± 0,30	0,494 ± 0,029	4720 ± 270	0,1886 ± 0,0021
gesamt		39100 ± 1200	- -	1165 ± 33	0,00086 + 0,00174 - 0,00086	- -	0,284 ± 0,024	911 ± 28	0,1880 ± 0,0013

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 cpx-II	400	4790 ± 240	311 ± 21	71,0 ± 3,7	0,0067 + 0,0076 - 0,0067	9,97 ± 0,48	0,0355 ± 0,0039	332,6 ± 4,5	0,1872 ± 0,0015
	800	25400 ± 1300	23 ± 11	260 ± 13	0,0041 ± 0,0024	6,4 ± 1,3	0,233 ± 0,071	387,8 ± 4,1	0,1875 ± 0,0010
	1000	9840 ± 490	56 ± 11	477 ± 24	0,0044 ± 0,0037	2,55 ± 0,42	0,474 ± 0,040	1518 ± 24	0,1883 ± 0,0014
	1800	895 ± 45	98 ± 18	343 ± 17	0,0076 ± 0,0039	5,17 ± 0,72	0,482 ± 0,056	7100 ± 710	0,1887 ± 0,0032

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
gesamt		40900 ± 1400	488 ± 32	1151 ± 32	0,0046 ± 0,0020	6,45 ± 0,39	0,284 ± 0,024	923 ± 35	0,18870 ± 0,00068

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 kfs	400	37,2 ± 1,9	709 ± 43	749 ± 38	0,020 + 0,053 - 0,020	9,89 ± 0,33	0,0322 ± 0,0037	3829 ± 91	0,1873 ± 0,0011
	600	27,5 ± 1,4	675 ± 42	5720 ± 390	0,024 + 0,068 - 0,024	9,93 ± 0,35	0,0324 ± 0,0026	76500 ± 9600	0,1890 ± 0,0046
	1000	4,26 ± 0,19	784 ± 58	33400 ± 2400	0,26 + 0,49 - 0,26	9,83 ± 0,26	0,0305 ± 0,0044	171000 ± 35000	0,1895 ± 0,0041
	1700	0,110 ± 0,032	83 ± 34	52500 ± 3700	5,5 + 8,4 - 5,5	11,1 ± 2,8	0,033 ± 0,012	199000 ± 44000	0,1913 ± 0,0047
gesamt		69,1 ± 2,4	2251 ± 90	92400 ± 4400	0,045 + 0,050 - 0,045	9,92 ± 0,20	0,0317 ± 0,0021	127000 ± 19000	0,1895 ± 0,0021

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D28 kfs	400	143,9 ± 7,2	630 ± 39	1209 ± 61	0,0056 + 0,0117 - 0,0056	9,83 ± 0,39	0,0309 ± 0,0025	4041 ± 60	0,1876 ± 0,0017
	600	97,2 ± 4,9	530 ± 35	2640 ± 180	0,0084 + 0,0174 - 0,0084	9,94 ± 0,45	0,0329 ± 0,0041	17600 ± 980	0,1881 ± 0,0027
	1000	9,06 ± 0,35	210 ± 36	19100 ± 1400	0,12 + 0,22 - 0,12	9,03 ± 0,40	0,0551 ± 0,0085	125000 ± 15000	0,192 ± 0,011
	1500	0,146 ± 0,031	69 ± 33	3040 ± 150	5,5 + 8,8 - 5,5	10,4 ± 2,4	0,046 ± 0,015	630000 ± 260000	0,204 ± 0,054
	1700	- -	221 ± 31	526 ± 27	- -	9,93 ± 0,63	0,0305 ± 0,0072	6680 ± 570	- -
gesamt		250,3 ± 8,7	1660 ± 78	26500 ± 1400	0,014 ± 0,013	9,79 ± 0,25	0,0354 ± 0,0023	38700 ± 2100	0,1890 ± 0,0027

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 amp-l	400	1601 ± 80	75 ± 16	152,3 ± 7,7	0,0415 ± 0,0050	14,1 ± 3,9	0,069 ± 0,024	4680 ± 260	0,1883 ± 0,0032
	600	6410 ± 450	129 ± 19	732 ± 37	0,047 ± 0,017	- -	- -	28400 ± 5500	0,1894 ± 0,0026
	1000	3800 ± 130	451 ± 39	5690 ± 290	0,0610 ± 0,0053	10,22 ± 0,53	0,204 ± 0,021	189000 ± 32000	0,1913 ± 0,0069
	1500	4,33 ± 0,22	13 + 16 - 13	1770 ± 120	0,14 + 0,40 - 0,40	- -	- -	410000 + ∞ - 230000	0,212 ± 0,037

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
gesamt		11820 ± 480	668 ± 49	8340 ± 310	0,0508 ± 0,0094	- -	- -	90000 ± 9300	0,1907 ± 0,0031

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 amp-II	400	280 ± 14	43 ± 10	21,9 ± 1,2	0,044 ± 0,015	9,2 ± 1,6	0,031 ± 0,021	807 ± 31	0,1923 ± 0,0042
	600	5370 ± 600	117 ± 12	629 ± 32	0,0511 ± 0,0087	9,82 ± 0,85	0,0730 ± 0,0093	22000 ± 1200	0,1862 ± 0,0048
	1000	5190 ± 260	373 ± 35	2890 ± 150	0,066 ± 0,014	9,72 ± 0,40	0,179 ± 0,016	85500 ± 36500	0,199 ± 0,026
	1500	9,05 ± 0,62	86 ± 43	3900 ± 200	0,18 + 0,24 - 0,18	7,98 ± 0,92	0,158 ± 0,054	22000 ± 1800	0,1880 ± 0,0083
gesamt		10850 ± 650	619 ± 58	7440 ± 250	0,0582 ± 0,0080	9,42 ± 0,36	0,146 ± 0,013	27900 ± 4800	0,1896 ± 0,0064

Probe	T (°C)	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne 10 ⁻¹² cm ³ /g	⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
KL D26 Qz	400	4,36 ± 0,22	70,1 ± 6,4	27,6 ± 1,4	0,059 + 0,119 - 0,059	9,89 ± 0,73	0,0698 ± 0,0095	1320 ± 36	0,1871 ± 0,0030
	600	31,3 ± 1,6	283 ± 16	193,1 ± 9,7	0,012 + 0,023 - 0,012	9,86 ± 0,28	0,0398 ± 0,0012	15600 ± 800	0,1874 ± 0,0023
	1500	0,415 ± 0,026	46,3 ± 9,9	398 ± 20	0,65 + 1,11 - 0,65	8,92 ± 0,59	0,0373 ± 0,0090	5990 ± 130	0,1875 ± 0,0018
gesamt		36,1 ± 1,6	399 ± 20	619 ± 22	0,026 + 0,028 - 0,026	9,75 ± 0,25	0,0447 ± 0,0022	6200 ± 150	0,1874 ± 0,0014

Kostamuksha-Gesamtgesteinsanalysen Krypton-Xenon (Konzentrationen)

⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	KL D20	KL D21-I	KL D21-II	KL D26-I	KL D26-II	KL D28	KQ S1
400°C	-	0,38 ± 0,12	-	2,19 ± 0,49	-	-	4,22 ± 0,26
460°C	-	-	47,6 ± 2,6	-	-	-	-
600°C	33,1 ± 2,4	5280 ± 850	-	48,2 ± 7,8	777 ± 39	39,1 ± 4,4	0,64 ± 0,18
710°C	-	-	53 ± 11	-	-	-	-
800°C	50 ± 12	181 ± 17	-	28,2 ± 3,2	-	29,0 3,4	-
970°C	-	-	31,2 ± 2,0	-	-	-	-
1000°C	-	-	-	-	558 ± 28	-	2,76 ± 0,36

⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	KL D20	KL D21-I	KL D21-II	KL D26-I	KL D26-II	KL D28	KQ S1
1200°C	-	55,7 ± 5,4	-	66,4 ± 6,9	-	109 ± 11	-
1400°C	-	-	-	-	-	-	-
1500°C	69 ± 15	1,54 ± 0,33	-	-	-	19,8 ± 2,8	-
1600°C	-	-	-	0,68 ± 0,25	-	-	-
1690°C	-	-	22,9 ± 1,7	-	-	-	-
1700°C	-	-	-	-	154,5 ± 8,1	-	-
1800°C	-	-	-	-	-	-	0,91 ± 0,25
gesamt	152 ± 19	5520 ± 850	155 ± 12	146 ± 11	1490 ± 49	197 ± 13	8,53 ± 0,54

¹³² Xe 10 ⁻¹² cm ³ /g	KL D20	KL D21-I	KL D21-II	KL D26-I	KL D26-II	KL D28	KQ S1
400°C	-	0,530 ± 0,090	-	1,05 ± 0,10	-	-	1,08 ± 0,11
460°C	-	-	10,58 ± 0,67	-	-	-	-
600°C	8,78 ± 0,92	2220 ± 200	-	10,0 ± 1,0	524 ± 26	12,8 ± 1,3	0,211 ± 0,061
710°C	-	-	9,0 ± 5,3	-	-	-	-
800°C	7,2 ± 5,4	64,3 ± 6,0	-	7,90 ± 0,90	-	4,44 ± 0,49	-
970°C	-	-	2,87 ± 0,33	-	-	-	-
1000°C	-	-	-	-	589 ± 30	-	0,87 ± 0,13
1200°C	-	63,6 ± 5,9	-	24,0 ± 2,3	-	27,5 ± 2,8	-
1400°C	-	-	-	-	-	-	-
1500°C	22,6 ± 6,5	0,46 ± 0,13	-	-	-	2,87 ± 0,47	-
1600°C	-	-	-	0,42 ± 0,12	-	-	-
1690°C	-	-	9,1 ± 1,6	-	-	-	-
1700°C	-	-	-	-	357 ± 18	-	-
1800°C	-	-	-	-	-	-	0,584 ± 0,082
gesamt	38,6 ± 8,5	2350 ± 200	31,6 ± 5,6	43,4 ± 2,7	1470 ± 44	47,6 ± 3,2	2,75 ± 0,20

Poria Guba/Kandalaksha-Gesamtgesteinsanalysen Krypton-Xenon (Konzentrationen)

⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	PGL 12/2-I	PGL 12/2-II	PGL 3818	PGK 12a	PGK 13b	KK 3631
400°C	0,67 ± 0,17	-	-	68,9 ± 3,5	-	78,8 ± 6,7
600°C	37,9 ± 3,3	-	23,6 ± 2,5	129 ± 10	58,0 ± 5,9	19,4 ± 4,4
800°C	26,0 ± 3,1	47,5 ± 7,4	30 ± 12	138 ± 13	60,2 ± 6,2	-
1000°C	-	-	-	-	-	164,5 ± 8,4
1200°C	79 ± 10	63,0 ± 6,4	15,2 ± 1,8	183 ± 21	156 ± 16	-
1500°C	1,70 ± 0,35	-	-	1,34 ± 0,49	-	-
1600°C	-	8,12 ± 0,87	2,15 ± 0,50	-	17,1 ± 1,7	-
1700°C	-	-	-	-	-	64,8 ± 3,3
gesamt	145 ± 11	118,7 ± 9,8	71 ± 11	520 ± 27	291 ± 18	328 ± 12

¹³² Xe 10 ⁻¹² cm ³ /g	PGL 12/2-I	PGL 12/2-II	PGL 3818	PGK 12a	PGK 13b	KK 3631
400°C	0,783 ± 0,071	-	-	4,16 ± 0,21	-	16,6 ± 2,6
600°C	9,29 ± 0,49	-	1,75 ± 0,21	7,11 ± 0,37	7,06 ± 0,72	5,5 + 1,8 - 1,6
800°C	6,2 ± 0,9	28,6 ± 5,6	5,5 ± 3,8	9,5 ± 1,0	4,64 ± 0,52	-
1000°C	-	-	-	-	-	18,4 ± 1,0
1200°C	15,2 ± 1,7	18,1 ± 1,8	2,96 ± 0,38	7,44 ± 0,69	19,3 ± 2,0	-
1500°C	0,613 ± 0,058	-	-	0,189 ± 0,069	-	-
1600°C	-	1,67 ± 0,19	0,512 ± 0,096	-	2,59 ± 0,37	-
1700°C	-	-	-	-	-	4,60 ± 0,30
gesamt	32,1 ± 2,0	48,4 ± 5,9	10,7 ± 3,8	28,4 ± 1,3	33,6 ± 2,2	45,1 ± 3,3

Fluideinschlussanalysen Krypton-Xenon (Konzentrationen)

	KL D20 cr	KL D21 cr	KL D26 cr	KL D28 cr-I	KL D28 cr-II	KQ S1 cr	PGK 12a cr	PGK 13b cr	PGK 3631 cr	PGL 3818 cr
⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	435 ± 22	4,94 ± 0,33	52,2 ± 2,6	14,58 ± 0,77	67,5 ± 3,7	2,94 ± 0,26	89,5 ± 4,5	46,0 ± 2,3	38,3 ± 1,9	15,51 ± 0,79
¹³² Xe 10 ⁻¹² cm ³ /g	123,5 ± 6,2	0,42 ± 0,36	39,0 ± 2,0	1,60 ± 0,12	17,3 ± 1,2	0,56 ± 0,16	4,72 ± 0,27	3,62 ± 0,27	2,67 + 0,19 - 0,15	1,318 ± 0,075

Phlogopitanalysen Krypton-Xenon (Konzentrationen)

⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	PGK 12a ph-I	PGK 12a ph-II	KL 1-4 ph	KL D20 ph	KL D26 ph	KL D28 ph
400°C	40 ± 14	-	-	-	-	-
600°C	21,5 ± 2,7	14,5 ± 1,9	606 ± 31	-	60,3 ± 8,8	156 ± 23
800°C	45,9 ± 8,4	7,1 ± 1,9	99,2 ± 6,6	-	78 ± 12	182 ± 19
1100°C	197 ± 19	-	-	-	-	-
1500°C	46 ± 15	-	110 ± 18	1548 ± 78	66 ± 11	84,8 ± 9,7
1600°C	-	44,5 ± 4,8	-	-	-	-
gesamt	350 ± 29	66,1 ± 5,5	815 ± 36	1548 ± 78	204 ± 19	423 ± 31

¹³² Xe 10 ⁻¹² cm ³ /g	PGK 12a ph-I	PGK 12a ph-II	KL 1-4 ph	KL D20 ph	KL D26 ph	KL D28 ph
400°C	19 + 18 - 12	-	-	-	-	-
600°C	5,2 ± 1,6	1,9 + 2,2 - 1,9	12,7 ± 1,7	-	23,0 ± 6,0	2,85 ± 0,96
800°C	8,9 ± 1,9	1,2 ± 1,1	9,8 ± 1,9	-	25,0 ± 8,1	7,1 ± 1,8
1100°C	27,9 ± 4,7	-	-	-	-	-
1500°C	14,6 ± 7,8	-	32,0 ± 9,0	7760 ± 390	12,9 ± 4,1	14,1 ± 1,3
1600°C	-	7,0 ± 1,1	-	-	-	-
gesamt	76 + 20 - 15	10,1 + 2,7 - 2,5	54,5 ± 9,4	7760 ± 390	61 ± 11	24,1 ± 2,4

Weitere Minerale Krypton-Xenon (Konzentrationen)

⁸⁴ Kr 10 ⁻¹² cm ³ /g	KL D26 car	KL D26 cpx-I	KL D26cpx-II	KL D26 kfs	KL D28 kfs	KL D26 amp-I	KL D26 amp-II	KL D26 qz
400°C	10,70 ± 0,60	86,6 ± 8,8	82,3 ± 4,5	54,6 ± 3,9	105,5 ± 6,4	20,5 ± 2,5	20,2 ± 2,5	6,97 ± 0,48
600°C	23,4 ± 2,4	191 ± 19	94,2 ± 6,7	31,5 ± 3,0	51,2 ± 3,2	18,6 ± 1,6	16,7 ± 2,0	5,41 ± 0,41
1000°C	-	151 ± 15	274 ± 14	70,9 ± 8,0	122 ± 13	24,3 ± 3,6	46,8 ± 6,0	-
1500°C	87,6 ± 8,9	-	-	-	90,9 ± 9,6	3,7 ± 2,5	20,1 ± 5,9	17,6 ± 1,1
1700°C	-	-	-	127 ± 14	42,9 ± 5,1	-	-	-
1800°C	-	21,3 ± 1,6	55,3 ± 4,1	-	-	-	-	-
gesamt	121,7 ± 9,2	450 ± 26	506 ± 17	284 ± 17	413 ± 18	67,1 ± 5,3	103,8 ± 9,0	30,0 ± 1,3

¹³² Xe 10 ⁻¹² cm ³ /g	KL D26 car	KL D26 cpx-I	KL D26cpx-II	KL D26 kfs	KL D28 kfs	KL D26 amp-I	KL D26 amp-II	KL D26 qz
400°C	2,10 ± 0,16	30,1 ± 1,6	31,7 ± 4,8	8,0 ± 2,0	14,5 ± 2,8	8,5 ± 1,2	8,7 ± 2,3	1,08 + 0,22 - 0,20
600°C	1,75 ± 0,28	4,26 ± 0,35	11,3 + 1,2 - 1,1	8,51 ± 0,90	7,2 ± 1,3	5,3 ± 1,7	18,4 ± 2,3	1,71 ± 0,25
1000°C	-	12,67 ± 0,86	13,2 + 1,3 - 1,1	4,4 ± 1,2	9,0 ± 1,2	1,1 ± 1,0	3,78 ± 0,90	-
1500°C	6,30 ± 0,67	-	-	-	10,31 ± 0,99	2,6 ± 1,4	9,1 ± 3,1	2,15 ± 0,33
1700°C	-	-	-	8,0 ± 1,4	15,0 ± 2,0	-	-	-
1800°C	-	3,98 ± 0,99	11,3 + 1,0 - 0,8	-	-	-	-	-
gesamt	10,15 ± 0,74	51,0 ± 2,1	67,5 ± 5,2	28,9 ± 2,9	56,0 ± 4,0	17,5 ± 2,7	40,0 ± 4,6	4,94 ± 0,47

Alle angegebenen Fehler sind 2σ-Fehler

Weitere analytische Verfahren

Fluoridbestimmung

Zur Bestimmung des Fluoridgehalts im Gesamtgestein und in einzelnen Mineralseparaten wird Fluorid in feingemahlene Proben zunächst durch Pyrohydrolyse quantitativ in eine wässrige Lösung überführt. Die Bestimmung erfolgt mit einer ionenselektiven Elektrode. Dieses Verfahren ermöglicht bei einer Probeneinwaage von ca. 100 mg Konzentrationsbestimmungen bis ≥ 100 ppm Fluor. Für PGK 12a ph und KL D20 ph erfolgte die Fluoridbestimmung wegen geringer Probenmengen durch Elektronenstrahl-Mikrosonde.

Bestimmung von Spurenelementen durch ICP-MS

Alle Gesamtgesteinsproben und ausgewählte Mineralseparate wurden auf ihre Spurenelementkonzentrationen mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) mit einem Spektrometer vom Typ VG PQ2+ untersucht. Die Ionisierung erfolgt durch ein Argonplasma, die Ionentrennung durch ein Quadrupolfilter. Als Detektor dient ein Channeltron. Vor Einlaß der Probenlösung wird das gemahlene Probenmaterial (100 mg) in HF/HClO₄ aufgelöst, eingedampft und der Rückstand in verdünnter HNO₃ aufgenommen. Aus dieser Lösung erfolgt die Bestimmung. Die Kalibration des Geräts erfolgt mit Multielement-Standardlösungen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist gewöhnlich besser als 10 % (Plessen, 1997).

Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen an Gesamtgestein durch Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA)

Die Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile an Gesamtgestein erfolgte mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse. Dazu wird ca. 4 g Probenmaterial zusammen mit Li₂B₄O₇ (Flussmittel) und NH₄NO₃ (Oxidationsmittel) zu einer Schmelztablette von ca. 1 g und einer Pulvertablette von ca. 3 g verpresst. Die Pulvertablette wird mit Röntgenstrahlung aus einer Rh-Röntgenquelle bestrahlt, die freigesetzte Röntgenstrahlung wird wellenlängendispersiv durch einen Analysatorkristall gebeugt, hinter dem ein Detektor angebracht ist. Durch Variation des Analysatorkristalls kann Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge detektiert werden. Korrektur für Matrixeffekte, Untergrundabzug, Überlappung der Signale von Anregungsstrahlung und emittierter Strahlung sowie gerätespezifische Drift erfolgt mit einem Computer. Die Kalibration erfolgt mit verschiedenen internationalen Standardgesteinsproben.

Durch Ausglühen der Schmelztablette für 1 h bei 1150°C wird der Glühverlust bestimmt. Elementgehalte und Glühverlust einer Probe addieren sich zu 100 Gew.-%. Die Bestimmung von H₂O und CO₂ erfolgt infrarot-spektroskopisch mit einem LECO[®] RC-412 Spektrometer.

Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde

An Dünnschliffen von Gesamtgesteinsproben sowie Körnerpräparaten einiger Mineralseparate erfolgte eine Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen durch Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca[®] SX 100). Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV bei einer Stromstärke des Elektronenstrahls von 10 - 20 nA und einem Strahldurchmesser von 5 - 20 µm.

Hauptelementzusammensetzung des Gesamtgesteins (in %, 2σ -Fehler < 1% bei Konzentrationen > 5%)

	KL D20	KL D21	KL D26	KL D28	KQ S1	PGL 12-2	PGL 3818	PGL 12a	PGK 13b	KK 3631
SiO ₂	40,0	42,5	46,9	41,9	51,0	41,8	38,4	42,6	37,7	36,1
TiO ₂	3,23	0,30	1,06	3,79	0,31	1,27	1,13	0,85	1,59	0,84
Al ₂ O ₃	5,4	4,2	15,0	5,6	7,5	10,4	9,5	4,4	10,7	4,5
FeO	4,71	2,22	2,68	4,07	14,79	7,34	2,60	4,05	6,30	7,73
Fe ₂ O ₃	2,35	5,46	7,51	4,12	14,01	k.M.	2,42	2,60	3,64	2,31
MnO	0,13	0,35	0,21	0,11	0,060	0,11	0,08	0,12	0,18	0,20
MgO	19,07	27,25	6,36	14,12	4,05	10,24	8,53	18,89	10,85	23,71
CaO	10,11	2,73	6,84	8,52	0,50	9,33	11,95	7,29	16,78	12,96
Na ₂ O	0,09	<0,1	1,17	0,39	0,53	0,34	0,84	1,83	2,88	0,35
K ₂ O	2,75	0,84	5,33	6,67	4,88	5,92	8,13	1,50	1,43	0,38
P ₂ O ₅	1,50	0,69	0,09	1,99	0,27	2,22	3,85	0,30	0,27	0,15
H ₂ O	6,33	11,68	3,23	3,18	1,57	2,76	1,52	*	5,01	9,08
CO ₂	3,47	0,71	1,34	2,24	0,16	4,71	5,70	*	1,28	1,59
F	0,45	0,16	0,045	0,40	k.M.	0,82	1,05	0,15	0,17	k.M.
Summe	99,58	98,99	97,71	97,08	99,56	97,18	96,71	99,91	98,75	99,93

* Glühverlust 15,19 % k.M. = keine Messung

Fluorkonzentrationen in Mineralen (in %, 2σ -Fehler bei F-Gehalten > 0,1%: < 5 %, sonst < 10 %)

	KL D26 kfs	KL D28 kfs	KL D26 kar	KL D26 cpx**	KL 1-4 ph	KL D26 ph	KL D28 ph	KL D20 ph	PKG 12a ph
F (%)	0,018	0,017	0,012	0,089	1,10	0,62	0,61	1,02*	1,53*

* Bestimmung mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde, angenommener Fehler 5 %

** Fehler mind. 10 % (Einzelmessung)

Spurenelementkonzentrationen im Gesamtgestein (Angaben in ppm, 2σ -Fehler < 5 % für Gehalte > 1 ppm, sonst < 10 %)

	KL D20	KL D21	KL D26	KL D28	KQ S1	PGL 12-2	PGL 3818	PGK 12a	PGK 13b	KK 3631
Li	33	63	17	20	27	57	20	122	22	45
Sc	16	2,7	16	16	6,3	20	23	17	24	15
Co	67	104	52	43	9	31	33	34	39	74
Ni	884	X	482	329	25	156	237	193	107	706
Cu	39	9,6	36	57	9	55	49	17	288	83
Zn	109	72	159	174	-	134	117	78	76	-
Ga	14	6,8	26	24	10	20	14	7,9	13	6,6
Rb	99	38	94	191	403	114	181	119	16	9,5
Sr	882	X	918	2843	19	644	3032	1024	1583	401

	KL D20	KL D21	KL D26	KL D28	KQ S1	PGL 12-2	PGL 3818	PGK 12a	PGK 13b	KK 3631
Nb	174	52	106	220	3,3	54	12	74	58	35
Mo	3,6	1,5	0,07	0,61	0,4	0,28	0,02	0,21	0,34	2,1
Cd	0,09	0,80	0,14	0,08	0,06	0,06	0,02	0,06	0,16	0,1
Sn	4,1	2,0	1,6	4,4	2,0	2,0	1,4	0,93	1,1	0,6
Sb	0,29	0,53	0,30	0,19	1,2	0,21	0,07	0,07	0,06	0,17
Cs	1,0	3,47	0,71	4,5	49	2,5	1,87	0,22	0,85	0,72
Ta	7,5	2,1	7,8	8,2	0,2	1,8	0,69	3,6	3,5	2,1
Tl	8,1	3,9	0,06	0,12	-	0,58	0,55	0,20	0,09	-
Pb	31	19	17	17	1,4	15	182	6,4	5,9	2,7
Bi	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03	0,07	0,03
Th	15	5,0	33	25	4,5	21	32	7,2	5,7	3,0
U	3,0	1,1	1,9	3,6	0,75	3,5	0,7	1,4	1,7	0,79
Gd*	22	10	54	44	4	19	35	7	5	4

* Fehler ca. 10% x = ausserhalb der Eichgraden - = nicht bestimmt

Spurenelementkonzentrationen in Mineralen (Angaben in ppm, 2 σ -Fehler < 5 % für Gehalte > 1 ppm, sonst < 10 %)

	KL D26 Kfs	KL D28 Kfs	KL D26 car	KL D26 cpx	KL 1-4 ph	KL D26 ph	KL D28 ph	KL D26 amp	KL D26 qz
Li	3	3	1,3	4	16	45	18	9	0,6
Sc	0,7	0,6	0,7	74	5,2	5,3	8,9	11	0,1
Co	1,3	1,1	7	27	64	57	74	42	0,1
Ni	8	6	51	174	497	697	482	408	2,3
Cu	5	9	4	31	31	46	31	60	5
Ga	16	20	2	4	27	31	34	10	0,3
Rb	231	114	2,2	3,2	296	205	341	5,2	1,4
Sr	312	410	184	2198	221	96	1103	456	3,3
Nb	1,0	3,4	1,7	116	37	40	53	35	0,3
Mo	0,01	7,0	0,05	0,04	0,8	0,07	0,2	0,4	0,00
Cd	0,8	0,3	1,8	3,4	0,01	1,2	1,8	3,6	0,00
Sn	0,2	0,4	0,3	3,2	1,2	2,3	1,5	7,6	0,1
Sb	0,03	0,04	0,12	0,61	0,03	0,13	3,1	0,68	0,02
Cs	1,4	0,49	0,10	0,14	1,3	3,3	3,0	0,21	0,02
Ta	0,1	0,2	0,07	4,1	1,6	1,3	1,8	0,5	0,00
Pb	43	27	13	56	4,1	10	22	46	0,4
Bi	0,8	0,3	0,4	2,7	0,00	0,5	0,9	2,4	0,00
Th	0,7	4,7	0,3	16	1,6	3,0	8,5	11	0,2
U	0,16	1,2	0,11	2,3	0,31	0,50	0,91	3,0	0,03
Gd*	1	2	2	24	4	3	11	17	0,1

* Fehler ca. 10% x = ausserhalb der Eichgraden - = nicht bestimmt

Hauptelementzusammensetzung einzelner Minerale
(in %, 2 σ -Fehler < 5 % bei Konzentrationen > 1 %; sonst < 10 %)

	KL D26 amp	KL D28 ph	KL D26 ph	KL D20 ph	KL D26 cpx	KL D26 Kfs	KL D28 Kfs	PGK 12a ph-I
SiO ₂	43,1	43,4	36,3	39,8	51,4	65,2	65,4	38,9
TiO ₂	0,35	3,4	1,7	5,5	1,7	-	-	2,6
Al ₂ O ₃	15,4	4,5	17,4	7,3	0,5	18,2	19,3	12,0
FeO	17,5	10,9	18,6	8,2	3,4	0,2	0,5	9,1
MnO	0,43	< 0,1	0,17	< 0,1	-	-	-	< 0,1
MgO	7,5	22,9	11,0	21,6	16,2	-	-	19,8
CaO	11,5	1,7	0,2	< 0,1	24,6	-	-	< 0,1
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	1,3	0,2	0,1	< 0,1	0,3	-	-	< 0,1
K ₂ O	0,45	8,7	8,9	9,6	< 0,1	16,6	15,6	9,2
Summe	97,5	95,6	94,4	93,0	98,1	100,2	100,8	91,6

Liste der verwendeten Abkürzungen

amp	Amphibol
car.	Karbonat
cpx	Klinopyroxen
EC.	Electron Capture (Elektroneneinfang)
Ga.	10 ⁹ Jahre
kfs.	Kalifeldspat
KK.	Kandalaksha Kimberlit
KL.	Kostamuksha Lamproit(e)
KQ.	Kostamuksha Quarzit
Ma.	10 ⁶ Jahre
PGK.	Poria Guba Kimberlit(e)
PGL.	Poria Guba Lamproit(e)
ph	Phlogopit
ppm	parts per million
qz	Quarz
STP	Standardbedingungen (273 K, 1013 mbar)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Jörg Erzinger gilt mein Dank für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit, für die fördernde Begleitung und insbesondere auch für die Bereitschaft, diese interessante geowissenschaftliche Fragestellung einem Chemiker anzuvertrauen.

Prof. Dr. Roland Oberhänsli danke ich für die Anfertigung des Koreferats.

Dr. Konrad Hammerschmidt möchte ich für die Übernahme des externen Gutachtens danken.

Besonderer Dank geht an Dr. Samuel Niedermann für die hervorragende Zusammenarbeit. Seine Einführung in die Edelgasgeochemie, seine Hilfsbereitschaft bei allen kleinen und grossen Problemen, sowie seine zahlreichen Anregungen bei der Korrektur der Rohversion haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Enzio Schnabel möchte ich herzlich für die Hilfe bei der Durchführung der Edelgasmessungen sowie seine Tipps zur Optimierung der Apparatur und der Messverfahren danken.

Dr. Kirill Lokhov ein Dankeschön für die herzliche Atmosphäre bei der Probennahme in Russland, die gute Zusammenarbeit sowie die fruchtbaren Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Projektbereichs 4.2, die mich unterstützt haben, gilt mein Dank, namentlich:

Eva Maria Schemmert und Gerhard Berger (Dünnschliffpräparation), Maria Ospald und Hartmut Liep (Gesteinsaufbereitung), Rudolf Naumann (RDA), Ilona Schäpan (Wasser- und CO₂-Bestimmung), Erika Kramer (AES), Heike Rothe und Dr. Martin Zimmer (ICP-MS), Dr. Axel Schmitt (Mikrosonde), Christian Kujawa (Elektronik), Markus Wigand (Mikroskopie), Dr. Ralf Hetzel (Hilfe bei geologischen Fragen) und Sabine Bonack (Papierkrieg).

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei:

Andrea Böhm, Armin Fehr, Sybille Grasshoff, Arndt Hasbach, Renate Karstädt, Dr. Dirk Naumann, Susanne Schäffler und Thomas Weckmann.

Heike Gerighausen und meinen Eltern danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen.