

had themselves recovered from the atmosphere. This indicates, as we have shown above, that the neon gas from commercial sources seems not to have undergone any isotopic fractionation.

The agreement between the measurements of EBERHARDT, EUGSTER and MARTI and the results which we report here is very gratifying. The isotopic compositions from the two pieces of work are tabulated below, together with the results of NIER's measurements.

It is difficult to see why the measurements of NIER, calibrated as they were against  $^{36}\text{Ar}^{++}$  and  $^{40}\text{Ar}^{++}$  from a synthetic standard appear to be so much in

error. He found it necessary to correct for the residual mass 18 peak from water vapor in the instrument, but verified his correction by introducing isotopically pure  $^{40}\text{Ar}$  to ascertain whether the mass 18 peak increased when argon was admitted. No explanation is readily proposed for the fact that the mass 20 peak observed in his neon measurements was too great.

The atomic weight of neon calculated from the first and second abundance in the above table is 20.179 with an error of  $\pm 0.003$  for our work and an error of  $\pm 0.002$  quoted by EBERHARDT, EUGSTER and MARTI.

## K-Ar-Altersbestimmungen an Ultrabasiten des Baltischen Schildes

T. KIRSTEN und W. GENTNER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 21 a, 119–126 [1966]; eingegangen am 5. Oktober 1965)

Herrn Professor J. MATTAUCH zum 70. Geburtstag gewidmet

The K-Ar-ages of five ultrabasic rocks from the Baltic Shield were determined. K-Ar-ages of 3.7 to  $8.8 \times 10^9$  y were obtained. Two samples were cut into fractions with different potassium content and a partial correlation of the argon content with the potassium content in the separated fractions was noticed. The question of extraneous argon causing higher age values is discussed. Taking into consideration the previous results obtained by GERLING et al., it may be said, that extremely high  $\text{Ar}^{40}/\text{K}$ -ratios are the rule for ultrabasic rocks from the Baltic Shield. As a consequence of this fact, it is not likely that all these rocks have the age only of the precambrian pluton in which they are incorporated. Assuming that the alpinotype peridotites were transported upwards in the form of solid fractions from the upper mantle, it is possible, that actually radiogenic argon exists more or less in the sample.

The highest  $\text{Ar}^{40}/\text{K}$ -ratios (according to ages ranging from 5.9 to  $10.9 \times 10^9$  y) exhibit the samples with potassium contents below 100 ppm. Samples with potassium contents more than 1‰ have much smaller  $\text{Ar}^{40}/\text{K}$ -ratios (according to ages from 4.2 to  $5 \times 10^9$  y). Excess argon probably causes the extremely high "ages" of more than  $7 \times 10^9$  y. The ages from relative potassium-rich samples will eventually show the true age. The most likely value for this age is  $4.2 \times 10^9$  y, measured for a peridotite with 0.49% potassium content.

Neuerdings sind die irdischen Ultrabasite ein bevorzugter Gegenstand isotopengeochemischer Untersuchungen<sup>1–9</sup>. Man hofft hierdurch unser Wissen über den oberen Erdmantel zu erweitern.

Die gegenwärtige Kenntnis der Zustände und Prozesse, die im Mantel eine Rolle spielen, wie Aggregatzustand, stoffliche Zusammensetzung, Differenzierungsprozesse, Druck- und Temperaturverhältnisse

<sup>1</sup> E. K. GERLING, J. A. SHUKOLJUKOV, I. I. MATVEJEVA, T. V. KOLTSOVA u. S. S. JAKOVLEVA, *Geokhimiya* 1962, 11.

<sup>2</sup> E. K. GERLING u. J. A. SHUKOLJUKOV, *Geokhimiya* 1963, 4, 365.

<sup>3</sup> E. K. GERLING, W. A. MASLENIKOV, I. M. MOROSSOVA, I. I. MATVEJEVA u. S. N. WASILJEVA, Das absolute Alter präkambrischer Gesteine der Sowjetunion (russisch), Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1965, p. 11.

<sup>4</sup> E. K. GERLING, W. A. MASLENIKOV u. I. M. MOROSSOVA, XXth IUPAC, Moscow 1965, paper C 43.

<sup>5</sup> I. McDougall u. D. H. GREEN, *Norsk Geol. Tidsskr.* 44, 183 [1964].

<sup>6</sup> J. F. LOVERING u. J. R. RICHARDS, *J. Geophys. Res.* 69, 4895 [1964].

<sup>7</sup> G. D. ROE, W. H. PINSON u. P. M. HURLEY, Abstracts from 46. Meeting of AGU (1965). — G. D. ROE, Bericht MIT 1381-12, 159 [1964].

<sup>8</sup> A. M. STUEBER u. V. R. MURTHY, Abstracts from 46. Meeting of AGU [1965].

<sup>9</sup> L. T. ALDRICH, S. R. HART, G. R. TILTON, G. L. DAVIS, S. N. RAMA, R. STEIGER, J. R. RICHARDS u. J. S. GERKEN, Annual report of the director of the department of terrestrial magnetism, Carnegie Institution, Washington 1964, p. 330.



(vgl. dazu z. B. RINGWOOD <sup>10-12</sup>), bedarf der Ergänzung. Auch vom Standpunkt der Meteoritenforschung ist das Mantelmaterial interessant, weil Analogien zu meteoritischen Verhältnissen am ehesten in den nicht durch die vielfältigen krustalen Metamorphosen veränderten Zonen des oberen Mantels erwartet werden können.

Die Vorstellungen über die Transportprozesse, die das Mantelmaterial nach oben bringen, sind nicht einheitlich und selbst die Herkunft oberflächlicher Ultrabasite aus der Peridotitschale ist nicht immer gesichert. Will man versuchen, unverändertes Material des Mantels zu finden, das vielleicht sogar Teil der primären Kruste gewesen sein könnte, so ist die Auswahl der Untersuchungsobjekte sehr beschränkt. Abgesehen von Bohrungen im Ozean kommen einige präkambrische Fundstätten, besonders alte Schilde, in Frage, in denen Material des unteren Simas und der Peridotitschicht in Form von Linsen und Gängen injiziert ist. Gesteine aus noch tieferen Schichten, wie Griquait, werden nur gelegentlich durch Eruptionen freigesetzt (z. B. Kimberlitschlote), dabei geht jedoch die Ursprünglichkeit des Materials weitgehend verloren.

Eines der in Frage kommenden Objekte ist das zum Baltischen Schild gehörige Montschegorsker Pluton, das in diesem Zusammenhang zuerst von GERLING et al. <sup>1</sup> bearbeitet wurde. Alle hier zu besprechenden Ultrabasite treten in diesem Pluton auf, dessen Alter 3,1 bis  $3,4 \cdot 10^9$  a beträgt <sup>3, 13-16</sup>.

ALDRICH et al. <sup>9</sup> glauben auf der St. Pauls-Insel im Atlantik ebenfalls Gesteine des ursprünglichen Erdmantels gefunden zu haben. Während letztere ihre Strontiumisotopenmessungen unter der Annahme einer Formierung des Erdmantels vor  $4,5 \cdot 10^9$  a deuten, versuchten GERLING et al. aus dem Material selbst eine Datierung der Ultrabasite und damit des Erdmantels vorzunehmen. Die von ihnen an Peridotiten des Baltischen Schildes gemessenen K-Ar-Alter ergaben überraschend hohe Werte, die z. T. weit über dem heute angenommenen Erdalter von  $4,5 \cdot 10^9$  a liegen. Wichtig ist die Frage, ob probenfremdes Argon, das in die Ultramafite eingebaut wurde, zu

hohe Alter vortäuscht. Zum Beispiel haben McDougall und Green <sup>5</sup> in norwegischen Eklogiten extrem hohe Ar<sup>40</sup>/K-Verhältnisse gefunden.

In dieser Arbeit soll ebenfalls über massenspektrometrische Edelgas- und Kaliumbestimmungen berichtet werden.

## Probenvorbereitung und Meßverfahren

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Proben homogenisiert. Zunächst wurden die Ausgangsstücke zur Beseitigung oberflächlicher Verunreinigungen mit verdünnter Salzsäure leicht angeätzt. Die Proben, die nur in kleiner Menge bereitstanden, wurden so zerkleinert, daß ein möglichst großer Anteil auf die gewünschte Korngröße von 100 bis 500  $\mu$  führte. Zu feine Pulverung wurde wegen etwaiger Diffusionsverluste vermieden.

Anschließend wurde der stark magnetische Anteil durch mehrfache Anwendung des Handmagneten abgeondert. Die verbleibende Probe wurde mit einem magnetischen Trenner (FRANTZ-Separator) nach unterschiedlicher Permeabilität weiter getrennt. Eine Gewinnung reiner Mineralfractionen war nicht möglich, da nicht genügend Probenmaterial zur Verfügung stand. Wegen der starken Vernetzung kleinster Kriställchen wäre dazu viel stärkere Zerkleinerung nötig gewesen. Das angewandte Verfahren stellt einen Kompromiß dar, der auf drei Fraktionen mit verschiedenen Hauptbestandteilen führte. Die Mineraltrennung mußte unter peinlichsten Reinheitsvorkehrungen erfolgen, um die zur Altersbestimmung nötige Kalium-Spurenanalyse nicht durch Kaliumverunreinigungen zu verfälschen.

Der Aufschluß der vorher bei 150 °C ausgeheizten Proben erfolgte durch induktives Schmelzen der Proben bei 1800 °C. In einem Reinigungsprozeß wurden die unedlen Gase entfernt. Die Edelgase wurden mit einem ausheizbaren 60°-Massenspektrometer vom NIER-Typ gemessen. Die Eichung erfolgte durch direkten Vergleich der Edelgasmengen der Probe mit einer bekannten Menge Luftargon bzw. Helium.

Die Kaliumgehalte über 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> wurden flammenphotometrisch, die unter 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> massenspektrometrisch nach dem Isotopenverdünnungsverfahren gemessen. Dazu diente ein 60°-Spektrometer mit thermischer Ionenquelle und einfachem Auffänger.

Experimentelle Einzelheiten sind bereits in einer früheren Arbeit <sup>17</sup> und in <sup>18</sup> beschrieben.

<sup>10</sup> A. E. RINGWOOD, J. Geophys. Res. **67**, 4473 [1962].

<sup>11</sup> A. E. RINGWOOD, J. Geophys. Res. **67**, 857 [1962].

<sup>12</sup> S. P. CLARK u. A. E. RINGWOOD, Rev. Geophys. **2**, 35 [1964].

<sup>13</sup> A. A. POLKANOV u. E. K. GERLING, 21. Sitzung des internationalen Geologenkongresses, Veröffentlichungen der sowjetischen Geologen: Absolute Altersbestimmungen vorquartärer Formationen (russisch), 1960, p. 13.

<sup>14</sup> A. P. WINOGRADOV, L. S. TARASSOV u. S. I. SYKOV, Acta Geol. **7**, 235 [1961].

<sup>15</sup> S. I. ZYKOV, A. I. TUGARINOV, I. V. BELKOV u. V. I. BIBIKOVA, Geochemistry USSR **1964**, 2, 262.

<sup>16</sup> A. A. POLKANOV u. E. K. GERLING, Fragen der Geochronologie und Geologie (russisch), Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1961, p. 12.

<sup>17</sup> T. KIRSTEN, D. KRANKOWSKY u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 13 [1963].

<sup>18</sup> T. KIRSTEN, Dissertation, Universität Heidelberg 1964.

## Ergebnisse

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Messungen. Spalte 1 bezeichnet die Probennummer der RAMDOHR'schen Sammlung, aus der alle Proben stammen. Spalte 2 gibt die nähere Herkunftsbezeichnung, entnommen aus der Beschreibung der Proben durch RAMDOHR<sup>19</sup>. In Spalte 3 wird die Fraktion, in Spalte 4 die gewichtsmäßige Verteilung der Fraktionen bezeichnet. Die Edelgasisotopengehalte sind in den Spalten 5 bis 7 in  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g wiedergegeben. Sie stellen Mittelwerte aus mindestens drei voneinander unabhängigen Messungen an der gleichen homogenen Probe dar. Die Einwaagen lagen dabei je nach Argongehalt zwischen 10 und 100 mg.

Bei den Edelgasmessungen wurde stets mit einem Nachaufschluß bei etwas höherer Temperatur die vollständige Entgasung überprüft. Die Hauptfehlerquellen sind daher apparative Verunreinigungen, an den Proben adsorbierte Luftedelgase, Gasverluste beim Ausheizen sowie Fehler bei der Druckmessung

der Eichgase. Durch Überkreuzvergleiche sind die absoluten Eichwerte gesichert. Die Fehler wurden durch wiederholte Messungen von Proben gleichen Materials bestimmt. Entsprechend der guten Übereinstimmung der Ergebnisse am gleichen Material ergibt sich der Fehler für Ar<sup>40</sup> zu  $\pm 3\%$  und der für Ar<sup>36</sup> zu  $\pm 5\%$ . Auf die He<sup>4</sup>-Bestimmungen wurde nicht soviel Sorgfalt verwendet, so daß der Fehler maximal  $\pm 10\%$  betragen kann.

In Spalte 8 ist der prozentuale Anteil von Luftargon-40 am Gesamtargon-40 angegeben, berechnet aus der Annahme, daß alles Ar<sup>36</sup> atmosphärischer Herkunft ist. Spalte 9 gibt die nach der Luftkorrektur verbleibende Menge radiogenes Ar<sup>40</sup>. In Spalte 10 ist das Mengenverhältnis der radiogenen Isotope He<sup>4</sup>/Ar<sup>40</sup><sub>rad</sub> und in Spalte 11 der Kaliumgehalt in ppm aufgeführt. Spalte 12 enthält das Ar<sup>40</sup><sub>rad</sub>/K-Verhältnis und Spalte 13 das daraus resultierende K-Ar-Alter in  $10^9$  a, wobei die Bedeutung dieser Alter natürlich noch diskutiert werden muß.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Probe Nr.	Bezeichnung	Fraktion	Ausbeute %	He <sup>4</sup> (10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Ar <sup>36</sup>	Ar <sup>40</sup>	Luftanteil %	Ar <sup>40</sup> <sub>rad</sub>	He <sup>4</sup> /Ar <sup>40</sup> <sub>rad</sub>	K (ppm)	Ar <sup>40</sup> <sub>rad</sub> /K	K-Ar-Alter 10 <sup>9</sup> a
4743	Peridotit Nittis	homogene Probe 100–500 $\mu$		4000	0,12	4050	0,9	4020	1,0	50 $\pm$ 5	80,3	8,8 $\pm$ 0,3
		1 unmagnetisch 100–500 $\mu$	18,2	1770	0,28	1610	5,2	1520	1,16	38 $\pm$ 4	40,0	7,5 $\pm$ 0,3
		2 schwach magnet. 100–500 $\mu$	23,1	3070	0,24	3050	2,3	2980	1,03	30 $\pm$ 4	99,3	9,2 $\pm$ 0,3
		3 magnetisch 100–500 $\mu$	58,7	5800	0,36	5680	1,9	5580	1,04	60 $\pm$ 5	92,9	9,1 $\pm$ 0,3
4702	Peridotit Montsche Tundra	homogene Probe 100–500 $\mu$		4260	0,64	29600	0,6	29400	0,15	4850 $\pm$ 100	6,06	4,2 $\pm$ 0,1
		1 unmagnetisch 100–500 $\mu$	8,5	3100	0	13300	0	13300	0,23	3850 $\pm$ 50	3,46	3,3 $\pm$ 0,1
		2 schwach magnet. 100–500 $\mu$	17,7	4500	0,97	25250	1,1	24960	0,18	4050 $\pm$ 100	6,16	4,2 $\pm$ 0,1
		3 magnetisch 100–500 $\mu$	73,8	5040	0,28	36900	0,2	36820	0,14	5500 $\pm$ 100	6,7	4,3 $\pm$ 0,1
4718	Pyroxenit Nittis	homogene Probe 100–600 $\mu$		1870	0,25	6840	1,1	6770	0,28	160 $\pm$ 15	42,3	7,6 $\pm$ 0,3
4719	Peridotit Nittis	homogene Probe 100–600 $\mu$		3220	1,5	3140	14,2	2700	1,19	600 $\pm$ 100	4,5	3,7 $\pm$ 0,3
4720	Peridotit Montsche Tundra	homogene Probe 100–600 $\mu$		7300	1,3	7000	5,5	6620	1,10	600 $\pm$ 100	11,0	5,2 $\pm$ 0,4

Tab. 1. K-Ar-Altersbestimmungen an fennoskandischen Ultrabasiten. Zur K-Ar-Altersbestimmung dienen folgende Zerfallskonstanten:  $\lambda_{\beta} = 4,74 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ;  $\lambda_K = 0,583 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ . Fehler der Edelgasmessungen: He  $\pm 10\%$ ; Ar<sup>36</sup>  $\pm 5\%$ ; Ar<sup>40</sup>  $\pm 3\%$ .

<sup>19</sup> P. RAMDOHR, Kartei der Anschliffsammlung, Heidelberg.

Es wurden auch die übrigen Edelgasisotope der Proben bestimmt. (Experimentelle Einzelheiten zur Krypton- und Xenonmessung siehe <sup>18, 20</sup>.) Dabei wurde in allen Proben das Fehlen von He<sup>3</sup> ( $\leq 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/g), Ne<sup>20</sup> ( $\leq 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/g), Ne<sup>21</sup> ( $\leq 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> pro g), Ne<sup>22</sup> ( $\leq 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/g) und Xe<sub>ges.</sub> ( $\leq 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/g) festgestellt. Ar<sup>38</sup> wurde stets nur in der dem jeweiligen Luft-Ar<sup>36</sup> entsprechenden Menge gefunden. Lediglich in den Proben Nr. 4718 und 4719 wurde etwas Krypton gefunden. Probe 4718 enthält  $3 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/g Kr<sup>84</sup>, Probe 4719  $1,7 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/g Kr<sup>84</sup>. Das Kr<sup>86</sup>/Kr<sup>84</sup>-Verhältnis war dabei 0,35.

Tab. 1 bestätigt im ganzen die Messungen von GERLING et al. und zeigt, daß die Proben jener Gegend unabhängig von ihrer Entnahmestelle extrem hohe Ar<sup>40</sup>/K-Verhältnisse aufweisen. Die gefundenen Mengen an radiogenem Argon sind z. T. ganz ungewöhnlich hoch und werden sonst selbst an Material mit exzessivem Argon nicht beobachtet. Nur in ganz speziellen Fällen eines besonderen Kristallgitters (z. B. Berylle) treten derartige Mengen auf <sup>21</sup>.

Die Möglichkeit, die hohen Alter durch eine Anomalie der Kaliumisotopenzusammensetzung zu erklären, wurde durch die Messungen von SHUKOLJUKOV et al. <sup>22</sup> ausgeschlossen.

Ein geeignetes Experiment zur Prüfung der Frage, ob Exzeß-Argon die hohen Alter erklärt und z. B. Pyroxen als Träger dafür in Frage kommt (HART und DODD <sup>23</sup>), ist die Messung an getrennten Fraktionen eines Gesteins. Es müßten sich dann charakteristische Altersunterschiede zeigen. Dieser Weg wurde bei den Proben 4702 und 4743 beschritten, die sich in ihren Kaliumgehalten um zwei Größenordnungen unterscheiden. Letzteres ist wichtig, da allgemein bei der K-Ar-Methode die Tendenz besteht, daß Proben niederen Kaliumgehaltes die höchsten Alter ergeben, weil eine bestimmte Menge Exzeß-argon das Alter einer kaliumarmen Probe stärker beeinflußt, als das einer kaliumreichen Probe.

Im folgenden werden die in Tab. 1 aufgezählten Proben einzeln diskutiert:

#### *Peridotit Nittis, Nr. 4743:*

Es handelt sich um einen sehr pyroxenreichen Peridotit, der stark erzimprägniert ist. Die Erze, vor allem Linneit, Millerit, Magnetit, Chromspinell und Metallsulfide <sup>19</sup> sind mit dem Silikatgefüge sehr eng verwachsen und z. T. sehr feinkörnig. Eine vollständige Mineraltrennung in reine Fraktionen war deshalb nicht möglich. Die Auszählung unter dem Binokular ergab für die drei Fraktionen die in Tab. 2 angegebene Kornverteilung.

Die unmagnetische Fraktion, hauptsächlich aus Plagioklas bestehend, hat einen Kaliumgehalt von 38 ppm. Die schwach magnetische Fraktion aus Pyroxen, Olivin und schwächer magnetischen Erzeinschlüssen enthält 30 ppm Kalium, während die stark magnetische Fraktion, die im wesentlichen Magnetit, Erze und anhaftenden Pyroxen enthält, einen Kaliumgehalt von 60 ppm hat. Es überrascht, daß Plagioklas, der als Träger akzessorischen Kaliums bekannt ist, offenbar nicht der Hauptträger des Kaliums ist. Vielmehr scheint das Kalium mehr an den Grenzen der stark magnetischen Erzkörner aufzutreten, während die Hauptbestandteile Olivin und Pyroxen kaum Kalium enthalten. Die Mineraltrennung bewirkte im Kaliumgehalt einen Faktor zwei. Betrachtet man nun die entsprechenden Gehalte an radiogenem Argon, so erkennt man folgendes:

Argon und Kalium gehen in den beiden Fraktionen, die Erzeinschlüsse enthalten, parallel, die Plagioklasfraktion dagegen hat den niedrigsten Ar<sup>40</sup>-Gehalt und nur etwa den halben Ar<sup>40</sup>/K-Wert wie die anderen Fraktionen. Die entsprechenden Alter sind dagegen 7,5, 9,1 und  $9,2 \cdot 10^9$  a.

Diese Ergebnisse können durch den Einbau probenfremden Argons nicht ohne weiteres erklärt werden. Man würde unabhängig vom Kaliumgehalt

Fraktion	Ausbeute (Gew.-Proz.)	Plagioklas	Olivin und Pyroxen reine Körner	Olivin und Pyroxen mit Erzeinschlüssen	Reines Erz
1 unmagnetische Fraktion	18,2	563	8	0	27
2 schwach magnetische Fraktion	23,1	35	0	318	3
3 magnetische Fraktion	58,7	10	0	244	2

Tab. 2. Kornverteilung der Mineralfraktionen des Peridotits Nittis, Nr. 4743. Korngröße 100 bis 500  $\mu$ .

<sup>20</sup> J. ZÄHRINGER, Z. Naturforsch. **17 a**, 460 [1962].

<sup>21</sup> P. E. DAMON u. J. L. KULP, Amer. Mineralogist **43**, 433 [1958].

<sup>22</sup> J. A. SHUKOLJUKOV, I. N. TOLSTICHIN u. E. S. WARSCHAVSKAJA, Geokhimiya **1964**, 4, 373.

<sup>23</sup> S. R. HART u. R. T. DODD, J. Geophys. Res. **67**, 2998 [1962].



dann in allen Fraktionen etwa gleich große  $\text{Ar}^{40}$ -Mengen erwarten. Sie unterscheiden sich jedoch bis zu einem Faktor 3,7, der nicht durch unterschiedlichen Einbau in die Komponenten verstanden werden kann.

Die Fraktion 3 hat sowohl den doppelten Argongehalt als auch den doppelten Kaliumgehalt wie die Fraktion 2, was für in situ-Zerfall spricht. Dem widerspricht das niedrigere Alter der Feldspatfraktion. Es kann aber sein, daß Plagioklas Diffusionsverluste an radiogenem Argon erlitten hat. Dieser Vorgang tritt gerade bei Plagioklas häufig ein (GENTNER und KLEY <sup>24</sup>).

Der Einbau von ererbtem  $\text{Ar}^{40}$  ist erfahrungsgemäß oft mit einem großen Gehalt von Luftargon gekoppelt. Bei dieser Probe liegen die Luftanteile jedoch unter 5% des Gesamtargons. Sie enthält außer radiogenen Gasen praktisch keine anderen.

Die Gehalte an  $\text{He}^4$  aus dem Uran- und Thoriumzerfall (Halbwertszeit in der Größenordnung des  $\text{K}^{40}$ -Zerfalls) sind den  $\text{Ar}^{40}$ -Gehalten in allen Fraktionen parallel. Nimmt man auf Grund geochemischer Beziehungen ein konstantes Verhältnis von Uran und Kalium innerhalb des hier besprochenen Materials an, so spricht dies mehr für einen in situ-Zerfall. Zwar besteht nach DAMON und KULP <sup>21</sup> auch für Exzeß-Gase eine Parallelität von Argon und Helium, jedoch ist dann Helium meist eine Größenordnung häufiger als Argon, was bei den hier untersuchten Proben nicht zutrifft. Das völlige Fehlen von Neon, Krypton und Xenon macht die Anwesenheit eines hohen Exzeßgaspartialdruckes unwahrscheinlich.

Im mineralogischen Erscheinungsbild der Proben spricht nichts gegen die Annahme, daß es sich um primäres Material handelt. Eine stellenweise Serpentinisierung des Olivins kann bereits zu einem erdgeschichtlich frühen Zeitpunkt stattgefunden haben (z. B. am Dominion-Reef-System bekannt <sup>25</sup>). Es kann sich um primäres Material handeln, das seit der Erstarrung nicht mehr beansprucht worden ist, oder aber um fest verfrachtete Bruchstücke des oberen Mantels (s. u.).

Alle diese Befunde lassen es möglich erscheinen, daß die hohen K-Ar-Alter wahre Alter sind. Dem stehen jedoch einige schwerwiegende Einwände entgegen, die noch diskutiert werden sollen. Sie zwingen dazu, vorläufig offen zu lassen, ob die angeführten Argumente für diese Deutung ausreichen. Durch weitere Experimente muß geklärt werden, ob die zumindest z. T. bestehende Kopplung von Kalium und Argon auf andere Ursachen zurückzuführen ist, als auf den in situ-Zerfall des  $\text{K}^{40}$ . Vorläufig wird man sich besser an Proben mit höherem Kaliumgehalt orientieren, wie z. B. der folgenden:

*Peridotit Montsche Tundra, Nr. 4702:*

Diese Probe hat zwei Größenordnungen höhere Kaliumgehalte als die eben beschriebene. Auch sie ist geeignet, die Proportionalität von Argon und Kalium zu prüfen. Die Ergebnisse sind denen der Probe 4743 analog. Wieder hat die Plagioklasphase ein niedrigeres K-Ar-Alter als die beiden anderen Phasen, die übereinstimmende Alter haben. Diese Alter sind mit 4,2 bzw.  $4,3 \cdot 10^9$  a wiederum sehr hoch. Da die Probe 0,485% Kalium enthält, bedeutet dies einen  $\text{Ar}^{40}$ -Gehalt von  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ , eine Menge, die auch für Exzeßargon ungewöhnlich groß ist. Die Luftanteile liegen bei dieser Probe unter 1%. Durch den hohen Kaliumgehalt der Probe wurde es möglich, mit der Mikrosonde die Lokalisierung des Kaliums zu untersuchen. Dazu wurde die kaliumreiche, magnetische Fraktion benutzt. Es wurden Kaliumanreicherungen bis zu 5,5% gefunden (Tab. 3). Sie liegen an den Grenzen von Körnern einer Eisen-Titan-Verbindung (vermutlich Ilmenit). Es ist vorgesehen, an solchen Körnern Altersbestimmungen durchzuführen, wobei die Argonanreicherung besonders stark ausgeprägt sein müßte. Abb. 1 zeigt die Scanning-Bilder von Kalium, Silicium, Titan und Eisen. Der Sitz des Kaliums ist gut zu erkennen. Die quantitative Analyse der Hauptgebiete zeigt, daß praktisch das gesamte Kalium in den angereicherten Stellen konzentriert ist.

	K	Si	Al	Mg	Fe	Ti
Silikatmatrix	$\leq 0,1$	35	6	3	$\leq 0,1$	
Fe-Ti-Körner	0,15			0,2	46	15
Korngrenzen der Fe-Ti-Körner	5,5	20	2	4,5	4	0,6

Tab. 3. Durchschnittswerte der quantitativen Analyse verschiedener Zonen der stark magnetischen Fraktion des Peridotits Montsche Tundra, Nr. 4702, mit der Mikrosonde (in Gewichts-Proz.).

<sup>24</sup> W. GENTNER u. W. KLEY, *Geochim. Cosmochim. Acta* **14**, 98 [1958].

<sup>25</sup> P. RAMDOHR, persönliche Mitteilung.

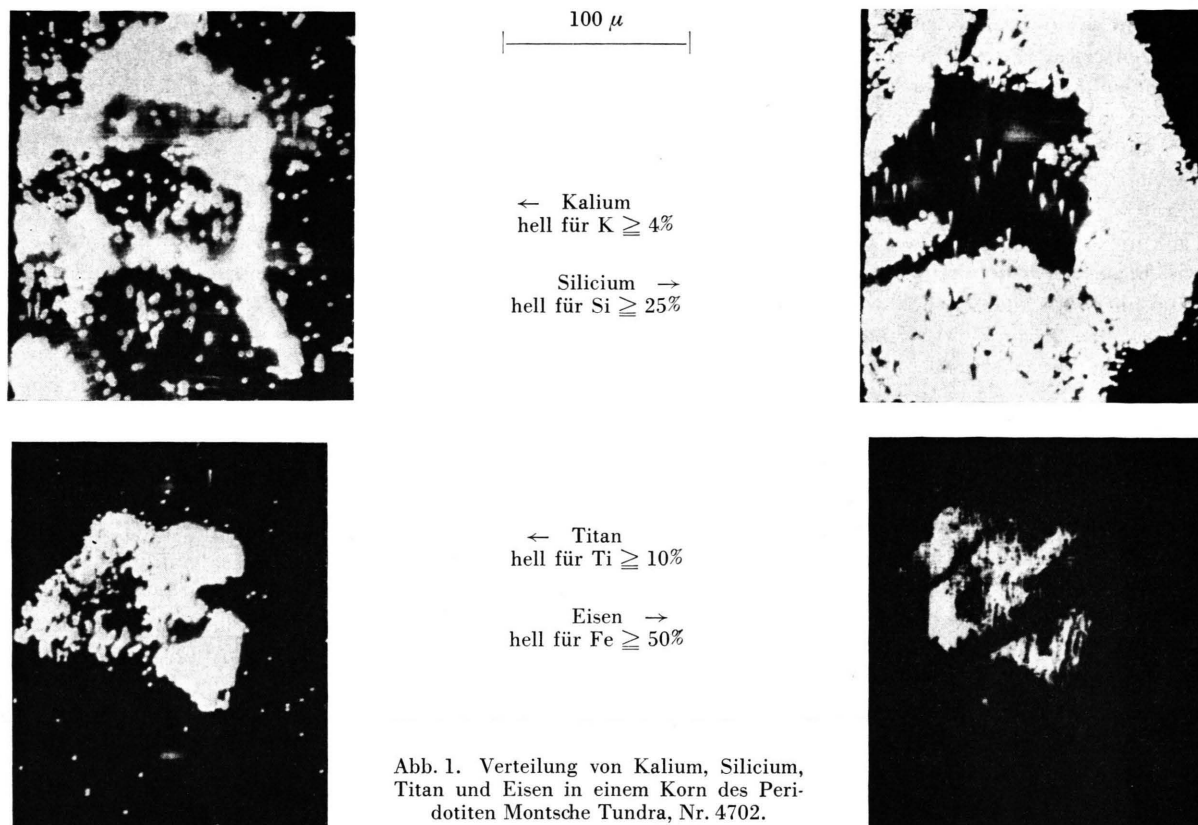


Abb. 1. Verteilung von Kalium, Silicium, Titan und Eisen in einem Korn des Peridotiten Montsche Tundra, Nr. 4702.

Vergleicht man die Proben 4702 und 4743 und setzt als Annahme gleiches Alter voraus, dann sollten die echt radiogenen Argonmengen ebenso wie die Kaliumwerte ein Verhältnis von 100 zueinander haben. Gefunden wird aber ein Verhältnis von 7. Nimmt man an, daß ein evtl. Exzeßanteil bei der kaliumreichen Probe nur wenig ins Gewicht fällt und ihr Alter richtig ist, so würden nur 7,5% des Argons der Probe 4743 echt radiogen sein, entsprechend einem Alter von  $4,2 \cdot 10^9$  a. In diesem Falle bleibt aber ungeklärt, wieso die magnetische Fraktion 4743 doppelt soviel  $\text{Ar}^{40}$  enthält, wie die schwach magnetische. Nimmt man dagegen an, daß das Argon in beiden Proben aus radioaktivem Zerfall in situ stammt, bleibt ungeklärt, warum eine so hohe Streuung der Alterswerte auftritt. Diese Diskrepanz kann vorläufig nicht erklärt werden. Es könnte sein, daß eine gewisse Variation der Alter, auch unter den Phasen eines Gesteins, durch eine Vermischung primären Materials mit Mineralien des Wirtsgesteins bei der Platznahme der Peridotite zustandekommt. Dafür sprechen die höheren  $\text{Ar}^{40}$ -Gehalte der olivinreichen Fraktionen.

#### *Proben 4718, 4719 und 4720:*

An diesen Proben konnte wegen Materialmangel keine Phasentrennung vorgenommen werden. Die Altersbestimmung ergab auch hier extrem hohe Werte von 7,6, 3,7 und  $5,2 \cdot 10^9$  a.

#### **Diskussion**

GERLING et al.<sup>1</sup> erhielten an Peridotiten und Pyroxeniten von Nittis, Kola, K-Ar-Alter bis zu  $6,5 \cdot 10^9$  a und deuteten diese als wahre Alter von Mantelmaterial, das z. T. als xenolithische Einsprengung subkrustalen Materials seine heutige Lage eingenommen hat. Aus der Diskrepanz zwischen diesem Alter und dem heute allgemein angenommenen Alter der Erde von  $4,5 \cdot 10^9$  a wurde gefolgert, daß das primäre Mantelgestein mindestens um  $1,5 \cdot 10^9$  a älter ist als die Kruste<sup>2</sup>.

In einer neuen Arbeit von GERLING und Mitarbeitern<sup>3, 4</sup> sind diese Untersuchungen wesentlich erweitert worden. Alterswerte über  $4,5 \cdot 10^9$  a wurden in allen zehn untersuchten olivinhaltigen Ultra-

basiten des Montschegorsker Massivs gefunden, außerdem auch in Pyroxeniten. Der höchste Wert liegt bei  $10,9 \cdot 10^9$  a. Diffusionsexperimente ergaben, daß in wechselnden Anteilen von 50 bis 90% *relativ* leicht gebundenes Argon mit Aktivierungsenergien unter 100 kcal <sup>26</sup> beteiligt ist, das im Mantel unter hohem Druck und erhöhter Temperatur in die Proben gepreßt worden sein kann. Der verbleibende Anteil hat so hohe Aktivierungsenergien, daß ein absorptiver Einbau unwahrscheinlich ist. Die Reduktion der Alter nach Abtrennung des relativ leichter gebundenen Argons ergibt allerdings in vielen Fällen immer noch sehr hohe K-Ar-Alter (bis zu  $6,8 \cdot 10^9$  a, soweit Diffusionsmessungen vorliegen). Das Alter der Probe Olivin-Pyroxenit Nittis, die in <sup>1</sup> bearbeitet wurde, würde sich dagegen von 6,46 auf  $3 \cdot 10^9$  a erniedrigen, wenn man die leichter gebundenen Argonanteile unberücksichtigt läßt. Es entspräche dann dem Alter des Wirtsplutons.

Die Autoren berechnen außerdem einen Mittelwert für das Alter des oberen Mantels durch Mittelung der Gesamt-Argon- und Kaliumwerte der zehn untersuchten Ultrabasite. Sie gehen dabei davon aus, daß sich der Argonpartialdruck in großräumigen Gebieten der Peridotitschale unter den gegebenen *p, T*-Bedingungen ins Gleichgewicht gesetzt hat. Der Mittelwert von  $6,8 \cdot 10^9$  a wird als Alter des Erdmantels angesehen.

Gegen diese Mittelung lassen sich einige Einwände erheben. So ist die bei dieser Deutung zu erwartende umgekehrte Proportionalität von  $\text{Ar}^{40}/\text{K}$ -Verhältnis und Kaliumgehalt nicht genügend ausgeprägt. Zum Beispiel spricht der Unterschied im  $\text{Ar}^{40}/\text{K}$ -Verhältnis an zwei Olivinproben (2654 und 2662) gleichen Kaliumgehaltes um einen Faktor acht gegen ein Gleichgewicht der Gasphase, da die Verschiedenheit schwerlich durch unterschiedliches Diffusionsverhalten erklärt werden kann. Die Einstellung eines Gleichgewichtes praktisch um die ganze Erde ist sehr unwahrscheinlich. Für eine derartige räumliche Extrapolation reicht die Benutzung von Material nur relativ kleiner Gebiete nicht aus. Auch dürfte die Statistik von zehn Proben noch von Zufälligkeiten abhängig sein. Die Fälle, in denen bei ähnlichem Kaliumgehalt starke Unterschiede im Argongehalt auftreten, lassen sich weder durch Einbau ererbten

Argons in einem weiträumig im Gleichgewicht stehenden System noch durch in situ-Zerfall (wo etwa gleiches Alter der Proben wahrscheinlich wäre) erklären. Es könnte sein, daß die nicht geschmolzenen Olivinlinsen eine solche Ausdehnung besaßen, daß absorptiver Argoneinbau aus der umgebenden leichter schmelzbaren Phase nur an den Oberflächen der Linsen erfolgte. Hierher gehören auch die Beobachtungen von McDougall und Green <sup>5</sup> und Lovering und Richards <sup>6</sup>, die ebenfalls lokale Argonpartialdruckschwankungen im oberen Mantel als gegeben ansehen. Überschüssiges Argon könnte aus Kalifeldspat stammen, der nach Yoder <sup>27</sup> bei Drücken bis zu 40 Kilobar (entsprechend etwa 125 km Tiefe) beständig ist und demnach im oberen Mantel vorkommen kann.

Man kann hier noch diskutieren, ob die sehr alten Ultrabasite während ihrer geologischen Platznahme im 3,1 bis  $3,4 \cdot 10^9$  a alten Pluton ihr radiogenes Argon verloren haben müßten. Dies wäre der Fall bei magmatischer Intrusion, nicht dagegen, wenn man eine beim tektonischen Aufstieg bereits völlig verfestigte Masse in Betracht zieht. Ein solcher Transportprozeß ist wegen des Fehlens jeglicher Intrusivkontakte an Peridotiten wahrscheinlich. So schlägt z. B. de Roever <sup>28</sup> vor, die alpinotypen Peridotite als „tektonisch verfrachtete, feste Bruchstücke der Peridotitschale“ zu deuten, „deren Platznahme nichts mit magmatischer Intrusion zu schaffen hat“ und „deren Erstarrung schon in einer sehr frühen, möglicherweise präarchaischen Periode der Bildung des Erdmantels aus einem ultramafischen Urmagma erfolgte“. Es könnte auch sein, daß diese Bruchstücke in einem Magma leichter schmelzbaren Materials mitgeschwemmt wurden. Auf Grund des hohen Olivinschmelzpunktes würde dieser bei der Aufschmelzung der Minerale bei der Bildung des Magmas nicht mit geschmolzen worden sein.

Abb. 2 zeigt nun die K-Ar-Alter aller bisher datierten fennoskandischen Ultrabasite in Abhängigkeit von ihrem Kaliumgehalt. Man sieht, daß alle Alter über  $7 \cdot 10^9$  a gerade an Proben sehr niederen Kaliumgehaltes erhalten werden. Andererseits übertreffen die Alter aller bisher datierten ultrabasischen Einsprengungen, unabhängig von ihrem Kaliumgehalt, das Alter des Wirtsplutons ( $3,1$  bis  $3,4 \cdot 10^9$  a).

<sup>26</sup> Die Angaben der Argonaktivierungsenergien erscheinen unwahrscheinlich hoch. Aber auch bei niedrigeren Absolutwerten würden die Relationen zwischen leichter und fester gebundenen Anteilen erhalten bleiben.

<sup>27</sup> H. S. Yoder, Referat 43. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Hannover 1965.

<sup>28</sup> W. P. de Roever, Geol. Rundschau **46**, 137 [1957].

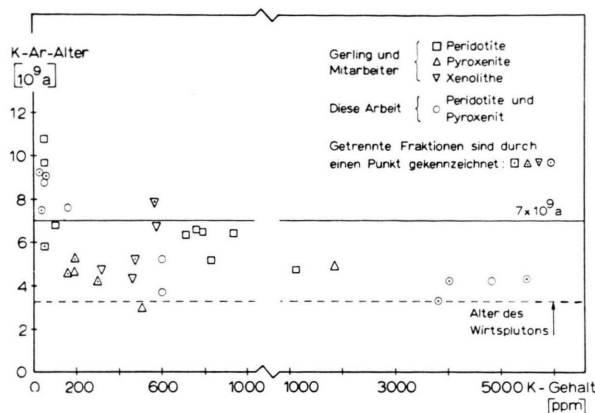


Abb. 2. K-Ar-Alter in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt der Ultrabasite (verschiedene Abszissenmaßstäbe).

Ohne die Annahme eines weiträumigen Gleichgewichtes des Argonpartialdruckes kann man dieses Bild so deuten, daß lokal Argoneinbau bei besonders kaliumarmen Proben zu zu hohen Alterswerten führt und Werte über  $7 \cdot 10^9$  a so verstanden werden müssen. Mit steigendem Kaliumgehalt wird die durch ererbtes Argon bedingte Altersüberhöhung immer weniger ins Gewicht fallen, so daß die Alter der kaliumreichsten Proben tatsächliche Mindestalter sein werden. Wäre das wirkliche Alter aller dieser Proben viel niedriger, so würde man erwarten, daß auch Proben mit entsprechend niedrigen K-Ar-Altern existieren, was aber nicht der Fall ist. Die drei Proben mit mehr als 1‰ Kalium haben Alter zwischen 4,2 und  $5,0 \cdot 10^9$  a. Der wahrscheinlichste Wert für das Alter der Ultrabasite ist  $4,2 \cdot 10^9$  a, wie er für die kaliumreichste Probe (Nr. 4702, 0,485% Kalium) erhalten wurde.

Hier muß aber angemerkt werden, daß GERLING und SHUKOLJUKOV<sup>2</sup> die umgekehrte Proportionalität von Kalium und Alter als natürliche Folge der Magmendifferenzierung ansehen. Danach wurden zuerst alkaliarme Differentiationsprodukte ausgeschieden und erst später alkalireiche, so daß im groben der Kaliumgehalt allein eine Zeitachse darstellt.

Die Entdeckung der außerordentlich hohen Alter der Ultrabasite des Baltischen Schildes durch GERLING und Mitarbeiter bleibt sehr interessant und konnte in unseren Untersuchungen im ganzen bestätigt werden. Die endgültige Deutung der allerhöchsten Alter um oder über  $7 \cdot 10^9$  a bereitet jedoch noch Schwierigkeiten. Ihr gehäuftes Auftreten in Proben besonders niedriger Kaliumgehalte mahnt zu vorsichtiger Beurteilung. Nimmt man plausible Werte für die Entstehungsrate der Isotope  $U^{238}$  und  $U^{235}$  bei der Kernsynthese an, so folgt aus dem heutigen  $U^{238}/U^{235}$ -Verhältnis für unser Planetensystem ein Höchstalter von  $7 \cdot 10^9$  a<sup>29</sup>. Schon aus diesem Grund muß man bei allen Altern, die in die Nähe von  $7 \cdot 10^9$  a kommen, nach Fehlerquellen suchen. Im Fall der K-Ar-Methode wird man hauptsächlich ererbtes Argon vermuten. In manchen Fällen sprechen jedoch die Beobachtungsbefunde auch gegen diese Deutung. (Teilweise Kopplung von Argon und Kalium, hohe Argon-Aktivierungsenergien.) Vorläufig möchten wir nur die Alter der kaliumreichsten Proben als wahre Alter ansehen. Aber auch das Alter von  $4,2 \cdot 10^9$  a ist für die bisherigen Altersbestimmungen an Gesteinen ein wichtiger Punkt, da bisher kaum andere Gesteine so hohen Alters bekannt sind und speziell mit der K-Ar-Methode noch keine irdischen Gesteine so hohen Alters gemessen wurden. Mit der Rb-Sr-Methode wurde  $4,5 \cdot 10^9$  a altes Gestein gefunden<sup>9</sup> und die höchsten an Steinmeteoriten gemessenen Alter liegen bei  $5 \cdot 10^9$  a<sup>17</sup>. In letzter Zeit hat sich also die Differenz zwischen den Altern der ältesten irdischen Gesteine und dem Alter der Steinmeteorite sehr verringert.

Professor P. RAMDOHR danken wir sehr für viele wertvolle Diskussionen und die Beschaffung der Proben. Herrn Dipl.-Phys. S. AUER schulden wir Dank für die Ausführung der massenspektrometrischen Kaliumanalysen. Dr. J. ZÄHRINGER, Dr. A. EL GORESY und Fräulein Dipl.-Geologin B. KLEINMANN danken wir für wertvolle Diskussionen und Hilfe.

<sup>29</sup> R. H. DICKE, Nature **194**, 329 [1962].