

Die Zusammensetzung des Überschuß-Argon in Schwarzwälder Flußspäten

H. J. LIPPOLT

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg *

(Z. Naturforsch. 21 a, 1162—1166 [1966]; eingegangen am 21. März 1966)

Professor Dr. W. GENTNER zum 60. Geburtstag gewidmet

The argon and potassium contents of eight fluorite samples with microinclusions from the Schwarzwald, Germany, were measured by isotope dilution technique. The samples contain .5 to 5×10^{-7} cc radiogenic Ar/g and there exists an approximate proportionality between the radiogenic and atmospheric argon component. In six samples the ratio Ar(rad)/Ar(total) at the time of mineral formation lies between .38 and .52 and probably represents the ratio in the mineral forming brine. These numbers are compatible with the argon ratios found in natural gases from bedrocks.

ELINSON and POLYKOVSKII claim argon contents in fluid inclusions of pegmatitic feldspar ten times higher than the radioactive decay of K⁴⁰ in the lattice would produce. Assuming this excess occurring frequently in pegmatitic feldspar and the pertinent ε_0 -values > 0 , there could be a considerable source of error for K-Ar-determinations of such minerals.

Flußspäte sind hydrothermale Mineralien und entstehen aus überhitzten, stark verdünnten Dampflösungen unterhalb von 300 °C. Diese Lösungen sind meistenteils magmatische Restlösungen. Die CaF₂-Kristalle enthalten öfters Flüssigkeitseinschlüsse, welche schon vielfach chemisch untersucht wurden, weil ihre Beschaffenheit Rückschlüsse auf die ursprünglichen, mineralbildenden Lösungen zuläßt¹. Die Einschlüsse können cm-groß sein, sind jedoch häufig nur zehntel mm-groß und reichen hinab bis zu 0,005 mm. Oft existiert neben der flüssigen eine Gas-Phase, welche neben CO₂, H₂ und N₂ auch Edelgase enthält^{2,3}. DAMON und KULP zeigten, daß in Beryllen und Turmalinen überschüssiges radiogenes Argon auftritt, das teilweise in Flüssigkeitseinschlüssen okkludiert sein könnte⁴. Überschüssiges radiogenes Argon ist alles Argon 40, das weder entsprechend dem Alter und Kaliumgehalt der Probe als radioigen, noch entsprechend dem Ar 36- und Ar 38-Gehalt der Probe als atmosphärisch angesprochen werden kann. Rad. Argongehalt, Kaliumgehalt und Zeit sind verknüpft durch die Beziehung

$$[\text{Ar}] = [\text{K}] \cdot \text{const}(e^{kt} - 1).$$

Das Ar⁴⁰/Ar³⁶-Verhältnis in der Luft ist 295,6 (NIER⁵).

LIPPOLT und GENTNER⁶ zeigten, daß Flußspäte ebenfalls überschüssiges Argon aufweisen, das wahrscheinlich seinen Sitz in mikroskopisch sichtbaren Einschlüssen hat ($\sim 10^{-7}$ cm³/g).

Überschüssiges Argon 40 wurde von LEUTWEIN und KAPLAN auch in Quarz und Topas gefunden (1963); allerdings ist nicht angegeben, wie sich dieses Ar⁴⁰ zusammensetzt⁷. RAMA, HART und ROEDDER (1965) fanden in Quarz amerikanischer Herkunft 0,3 bis $0,6 \cdot 10^{-7}$ cm³ radiogenes Überschuß-Argon pro g Probe⁸.

Proben und Methoden

Die hier dargestellten Messungen stellen die Fortsetzung der Arbeit von LIPPOLT und GENTNER⁶ dar.

Insgesamt wurden folgende Proben untersucht, die alle aus bekannten Gruben des Schwarzwaldes stammen: Aus dem südlichen Schwarzwald die Vorkommen Brandenburg (Todtnau), Anton und Finstergrund (Wieden), Urberg (St. Blasien) und Teufelsgrund (Untermünstertal); aus dem mittleren Schwarzwald Hesselbach (Oberkirch) und aus dem nördlichen Schwarzwald die Probe Käfersteig (Pforzheim). Die Flußspäte aus dem südlichen Schwarzwald sollen mit Ausnahme von Probe Haus Baden (Badenweiler) ein oberkarbonisches bis frühpermisches Alter haben, während die restlichen drei Vorkommen tertiären Alters sein sollen.

* Jetzt: Laboratorium für Geochronologie der Universität, Heidelberg.

¹ G. DEICHA, Les Lacunes des Cristaux, Masson, Paris 1955.
— E. ROEDDER, Intern. Geol. Congress, Copenhagen 1960, 218.

² W. WAHLER, Geochim. Cosmochim. Acta 9, 105 [1956].

³ M. M. ELINSON u. V. S. POLYKOVSKII, Geochemistry USSR 1961, 977; Geochemistry USSR 1963, 767.

⁴ P. E. DAMON u. J. L. KULP, Amer. Miner. 43, 433 [1958].

⁵ A. O. NIER, Phys. Rev. 77, 789 [1950].

⁶ H. J. LIPPOLT u. W. GENTNER, Radioactive Dating, Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 239.

⁷ F. LEUTWEIN u. G. KAPLAN, C. R. Acad. Sci. Paris 257, 1315 [1963].

⁸ S. N. I. RAMA, S. R. HART u. E. ROEDDER, J. Geophys. Res. 70, 509 [1965].



Die Proben wurden zu einem groben Pulver zerkleinert (ϕ zwischen 0,6 und 1 mm), wodurch ein homogenes Ausgangsmaterial entstand. Die Kriställchen erscheinen klar und nur unter dem Mikroskop sind winzige Flüssigkeitseinschlüsse erkennbar, Probe Hesselbach hatte eine leichte Grün-, Probe Haus Baden eine leichte Rosa-Färbung.

Anders als in der Arbeit von RAMA, HART und ROEDDER⁸ wurde nicht beabsichtigt, besonders einschlußreiche Proben zu verwenden.

Diese Kristall-Pulver wurden mittels Isotopenverdünnung auf Argon und Kalium analysiert. Die Argon-Messungen erfolgten mit einem statischen Massenspektrometer, dessen Ionenachweiseil mit einem Elektronenmultiplier ausgerüstet ist. Die Mengen wurden durch Vergleich mit einer kalibrierten Menge atmosphärischen Argons bestimmt. Die durchschnittliche Einwaage war etwa ein halbes Gramm. Der Schmelztiegel wurde mittels Hochfrequenz geheizt. Die Kalium-Bestimmungen wurden mit einem einfachfokussierenden Metallspektrometer mit 20 cm Ablenkkradius durchgeführt. Als Tracer wurde angereichertes K⁴¹ verwendet. Fraktionierungskorrekturen wurden nicht angewendet. Die Proben wurden zu dem eingedampften Kalium-Tracer hinzugegeben und dann alles in Schwefelsäure gelöst. Die Fehlerangaben der Kalium-Bestimmung beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses. Der Kaliumzusatz durch die Reagenzien wurde berücksichtigt. Die Argon-Messungen sind genauer als 3%. Als Konstanten zur Berechnung des Alters wurden verwendet:

$$\lambda = 5,32 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}; \lambda_k / \lambda_\beta = 0,123 .$$

Ergebnisse

a) Argon und K in den Kristallen

Die Ergebnisse sind aus Tab. 1 ersichtlich. Die vierte Spalte gibt die gefundene atmosphärische Argonmenge einschließlich des Leeraufschluß-Ar-

gons. Die dritte Spalte verzeichnet das radiogene Argon 40, d. h. alles Argon 40, was nicht entsprechend der Ar 36-Konzentration als atmosphärisch angesprochen werden kann. Dieses sogenannte radiogene Ar 40 reicht in diesen Flußspäten von 0,5 bis $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ STP. Die Kalium-Gehalte liegen zwischen 32 und 67 ppm. Die letzte Spalte gibt die K-Ar-Alter, die man mit diesen Werten errechnet. Ein Alters-Wert, nämlich der von Probe Teufelsgrund, hat mit 0,28 Milliarden Jahren eine Höhe, die man aufgrund geologischer Betrachtungen erwarten kann. Alle anderen Proben erscheinen jedoch zu alt, d. h. sie enthalten zu viel radiogenes Argon. Das höchste scheinbare Alter hat Probe Brandenburg mit 1,76 Milliarden Jahren. Diese höheren Alter sind geologisch nicht sinnvoll und verlangen eine andere Deutung als entstanden durch radioaktiven Zerfall *in situ*. Ein Unterschied zwischen den tertiären und paläozänen Proben ist nicht erkennbar.

Diese Zahlen könnten jedoch infolge Ar-Diffusionsverlusten noch zu klein sein. Es liegen Messungen von FECHTIG et al.⁹ vor, welche die Diffusionsrate von Ar³⁷ in Flußspat in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Für 20 °C ergibt sich für den charakteristischen Parameter d ein Wert um 45, woraus man bei einem Alter von etwa 300 Millionen Jahren auf Verluste von Argon von höchstens 2% schließen kann, vorausgesetzt, daß die tatsächlichen Temperaturen nicht wesentlich höher waren. In einer späteren Arbeit haben FECHTIG et al.¹⁰ diesen Wert der Diffusion längs Gefügefalten zugeordnet und die Verluste durch Volumendiffusion als vernachlässigbar betrachtet. Deswegen kann man die gefundenen Werte als vertrauenswürdig halten.

Probe:	geolog. Alter	Ar ⁴⁰ /g Mat in 10 ⁻⁷ cm ³		$\epsilon_0 = \frac{\text{Ar(rad)}}{\text{Ar(Tot)}}$	Ar ⁴⁰ /g Mat. in 10 ⁻⁷ cm ³ Nach Zerreiben		Verlust von rad. Ar durch Zerreiben in %	Kalium ppm	Scheinbares Alter in 10 ⁹ a
		rad	atm		rad	atm			
Käfersteig		5,70	6,18	0,52	2,02	8,1	35 ± 3	53 ± 3	1,68
Hesselbach		1,94	3,85	0,39	0,25	8,1	13 ± 8	51 ± 3	0,77
Haus Baden	Tertiär	1,17	2,73	0,38	0,66	8,8	56 ± 5	46 ± 3	0,55
Brandenburg		4,29	4,71	0,51	1,13	10,2	26 ± 4	37 ± 3	1,76
Anton		1,75	2,37	0,43	0,82	6,7	47 ± 5	59 ± 3	0,62
Urberg		1,03	1,55	0,45	0,59	9,2	57 ± 6	49 ± 2	0,46
Teufelsgrund		0,81	2,87	0,00	0,55	5,6	69 ± 7	67 ± 3	0,28
Finstergrund	Perm/Karbon	0,56	1,73	0,20	0,24	7,8	43 ± 15	32 ± 4	0,39

Tab. 1. Argon und Kalium in Schwarzwälder Flußspäten.

⁸ H. FECHTIG, W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **19**, 70 [1960].

⁹ H. FECHTIG, W. GENTNER u. S. KALBITZER, Geochim. Cosmochim. Acta **25**, 297 [1961].

b) Argon und K in Einschlüssen

Als möglicher Sitz des überschüssigen radiogenen Argons, das die Probe wohl bei ihrer Bildung aus den mineralbildenden Lösungen aufgenommen hat, kommen das Kristallgitter selbst und die winzigen Flüssigkeitseinschlüsse darin in Frage. Es ist außerdem mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein Teil der Einschlüsse sekundärer Natur ist, d. h., daß das Argon erst zu einem späteren, nicht näher bestimmten Zeitpunkt in den Kristall eingebaut wurde. Das analysierte Argon stammt jedoch nicht aus irgendwelchen anhaftenden älteren Mineralverunreinigungen.

Unter der Annahme, daß ein Teil des Argons in diesen Einschlüssen steckt, sollte es durch Zerreiben des Materials in einer Adhatschale aus dem Material befreit werden. Normales radiogenes Argon hingegen, das aus dem in-situ-Zerfall des K^{40} innerhalb des Gitters stammt, sollte dadurch nicht verändert werden. Die durch Zerreiben erzielten Korngrößen lagen zwischen 5 und $30\text{ }\mu$. Eine zweite Meßreihe (Spalte 6 und 7) ergab die restlichen Argonmengen. Die atmosphärischen Argonmengen sind hier bedeutend höher als in der ersten Meßreihe, weil die Gesamtoberfläche stark angewachsen ist. Dieses vermehrte atmosphärische Argon stellt adsorbiertes Luftargon dar. Dagegen sind alle radiogenen Argonmengen kleiner geworden. Spalte 8 gibt die durch Zerreiben verlorenen Ar(rad)-Beträge in %. Sie liegen zwischen 13 und 69 %.

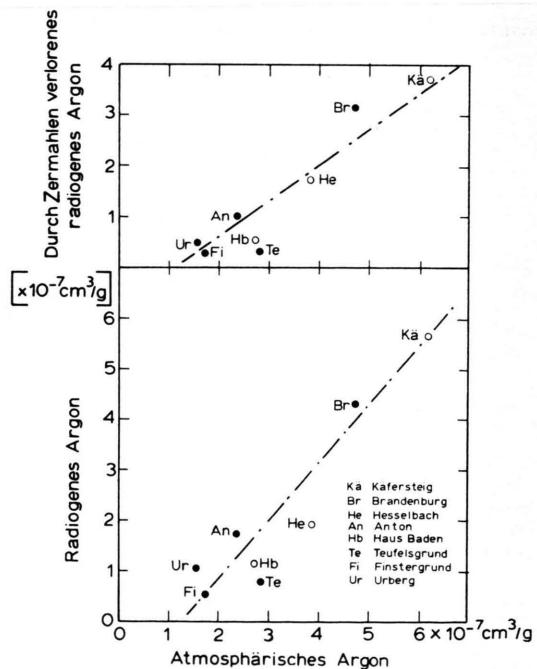
Mit diesen kleineren radiogenen Argon-Beträgen und den originalen Kalium-Konzentrationen ergeben sich zwar kleinere scheinbare Alter, aber sie liegen dennoch höher als wir erwarten sollten. Dabei ist auch ein wesentlicher Teil des K in diesen Flüssigkeitseinschlüssen enthalten. Da innerhalb der Systeme CaF_2-NaF , SrF_2-KF und BaF_2-RbF nahezu keine gegenseitige Löslichkeit (GRADINGER¹¹) besteht, gibt es natürlich eine solche um so weniger im System CaF_2-KF . In Einschlüssen von Fluoriten haben HALL und FRIEDMAN dagegen bis zu 0,5 Gewichtsprozent K gefunden^{12, 13}. Der K-Gehalt der fein gepulverten Probe Käfersteig ist in Übereinstimmung mit dieser Hypothese nur 28 ppm. Es wurden 47% des ursprünglichen K-Betrages beim Waschen mit destilliertem Wasser nach dem Zer-

reiben entfernt. Diesen niederen K-Wert sollte man nun zur Errechnung des Alters der fein gepulverten Proben verwenden. Damit ergibt sich wieder ein sehr hoher Wert von 1,8 Milliarden Jahren. Man schließt daraus, daß entweder dieses Zerreiben nicht die überwiegende Masse der Einschlüsse aufgebrochen hat, oder daß die Okklusion des Überschuß-Argons sich bis in die feinsten Gitterstörungen fortsetzt, so daß man sagen kann, es sei im Gitter selbst eingebaut.

c) Dichte der Flußspäte

Es wurde versucht, mittels Dichtemessungen den Anteil der Flüssigkeitseinschlüsse abzuschätzen. Die Dichte des reinen Flußspates ist 3,18 – 3,19 (LANDOLT-BÖRNSTEIN).

Die Dichte der untersuchten Flußspäte liegt zwischen 3,01 und 3,16. Es zeigte sich kein Zusammenhang zwischen Dichte und Überschußargon. Dagegen besteht eine grobe reziproke Abhängigkeit zwischen Dichte und Kalium-Gehalt. Probe Teufelsgrund hat den höchsten Kalium-Gehalt und die



kleinste Dichte aufzuweisen und Probe Finstergrund die höchste Dichte und den kleinsten Kaliumgehalt.

Unter der Annahme, daß die gemessene Dichte bzw. deren Differenz zum maximalen Wert ein Maß für die Menge der eingeschlossenen Lauge ist, legt auch das nahe, daß ein großer Teil des Kaliums in den Flüssigkeitseinschlüssen sitzt. Man errechnet einige Volumenprozente Flüssigkeit für diese Proben, woraus sich ein Kaliumgehalt der Flüssigkeit von 0,1 bis 0,3 Gewichts-% ableitet.

Diskussion

Aus dem unteren Diagramm der Abb. 1 ersieht man, daß die rad. und atmosphärischen Argonkonzentrationen in einer groben Weise proportional sind. Der obere Teil des Diagrammes zeigt, daß die durch Zerreissen verlorene rad. Argonmenge ebenfalls in recht grober Weise dem ursprünglichen Argongehalt proportional ist. Die gasarmen Proben wurden auf dieselbe Art behandelt wie die gasreichen. Oberflächenadsorption und Leeraufschluß sollten deswegen für alle Proben gleich sein. Der Leerversuch während dieser Messungen betrug etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ Ar}$ pro Messung, was weit unterhalb der analysierten atmosphärischen Argonteile liegt. Dem Diagramm entnimmt man für die Summe aus Leeraufschluß- und adsorbiertem Argon etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ Luftargon}$ pro Analyse.

Die Hauptmenge des atmosphärischen Argons muß deshalb aus der Probe selbst stammen und bei der Bildung des Materials mit eingebaut worden sein.

Spalte 5 enthält die Verhältnisse $\varepsilon_0 = \text{Ar(rad)} / \text{Ar(total)}$, die sich für den Zeitpunkt der Fluoritbildung ergeben, wenn man das geologisch bestimmte Alter als richtig annimmt und einen bestimmten Betrag ($1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$) atmosphärischen Argons abzieht, um dem Leeraufschluß und dem oberflächlich adsorbierten Argon Rechnung zu tragen. Die ermittelten Werte liegen zwischen 0,38 und 0,52 für sechs der acht Proben. Eine Probe (Teufelsgrund) zeigte ja ein geologisch vertretbares K-Ar-Alter und die letzte Probe hat einen Wert von 0,2. In diesen Werten steckt die wesentliche Voraussetzung, daß das Alter dem geologischen Erwartungswert entspricht.

Hier ist für die paläozänen Proben $3 \cdot 10^8 \text{ a}$ und für die tertiären Proben $5 \cdot 10^7 \text{ a}$ verwendet worden.

Es ist anzunehmen, daß die ähnlichen ε_0 -Werte lediglich aussagen, daß diese Flusspäte innerhalb ähnlicher Kontaktgesteine entstanden sind. Für Probe Finstergrund müßte man dann fordern, daß diese Gesteine entweder jünger oder Kalium-ärmer waren. Probe Teufelsgrund mit dem vermutlich richtigen Kalium-Argon-Alter hat demnach überhaupt kein radiogenes Argon von außen bekommen, dagegen atmosphärisches Argon, wie man durch Vergleich der atmosphärischen Argonbeträge der Proben Urberg, Teufelsgrund und Finstergrund sieht. Die Lösungen, die zur Bildung dieser Probe führten, müssen demnach im Gleichgewicht mit einem großen Reservoir von atmosphärischer Luft gestanden haben.

RAMA et al. geben ε -Werte von 0,30 bis 0,70 an. Es wird jedoch nicht gesagt, ob dies ε_0 -Werte sind und wie groß die Korrekturen für Leeraufschluß und adsorbiertes Luftargon sind.

Es liegt nahe, diese Werte für die Zusammensetzung des Argons in den mineralbildenden Lösungen mit den Werten aus vulkanischen und postvulkanischen Exhalationen zu vergleichen. BOATO, CARERI und SANTANGELO¹⁴ fanden für das Argon aus Fumarolen und Soffionen Werte zwischen 0,11 und 0,42 und FERRARA, CONFANTINI und PISTOLA¹⁵ erhielten für einen Teil dieser Vorkommen Werte zwischen 0,02 und 0,20. ZARTMAN, WASSERBURG und REYNOLDS¹⁶ und später WASSERBURG, MAZOR und ZARTMAN^{17, 18} berichten Argon-Verhältniswerte für die thermalen Gebiete Italiens und Neuseelands zwischen 0 und 0,33 und für natürliche Gase aus dem Grundgebirge in den Vereinigten Staaten Werte bis zu 0,90 mit einer Mehrzahl bei 0,40 bis 0,60. Das heißt, daß die hier aufgezeigten Argon-Verhältnisse der magmatischen Restlösungen, welche die Fluorite erzeugten, mit modernen Werten des Argonflusses aus den tiefen Erdschichten in die Atmosphäre größtenteils übereinstimmen.

Es stellt sich die Frage, wo dieses in Fluoriten okkludierte Argon seinen Ursprung hat. Es erscheint wahrscheinlich, daß die hydrothermalen Lösungen sowohl das radiogene wie auch das atmosphärische

¹⁴ G. BOATO, G. CARERI u. M. SANTANGELO, 1952, Nuovo Cimento IX, p. 44.

¹⁵ G. FERRARA, R. CONFANTINI u. P. PISTOLA, 1963, Nuclear Geology on Geothermal Areas, Spoleto.

¹⁶ R. ZARTMAN, G. J. WASSERBURG u. J. H. REYNOLDS, J. Geophys. Res. **66**, 277 [1961].

¹⁷ G. J. WASSERBURG, E. MAZOR u. R. ZARTMAN, Earth Science and Meteoritics, North Holland, P. C. Amsterdam 1963, S. 219.

¹⁸ G. J. WASSERBURG, Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans, J. Wiley, New York 1964, S. 83.

Argon aus Kontaktgesteinen herauslösten. Während das radiogene Argon aus dem in-situ-Zerfall des Kaliums stammt, muß das atmosphärische Argon entweder aus Lufteinschlüssen in Porenräumen stammen, oder von den Oberflächen der Mineralien, an denen es adsorbiert war. Bei den vergleichsweise niederen ε_0 -Werten dieser Arbeit kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß Formationswässer, welche atmosphärisches Argon gelöst enthalten, eine Rolle spielten.

Bei normalem Druck und Temperaturen ($< 70^\circ\text{C}$) kann die wäßrige Lösung bis zu $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ Argon/g}$ aufnehmen. In den Fluorit-Kristallen befindet sich etwa 0,3 bis 3,0 Gewichtsprozent Flüssigkeit, welche etwa 0,8 bis $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Argon}$ lösen könnte. Es wurde jedoch im Mittel zehnmal weniger atmosphärisches Argon gefunden. Die analysierten atmosphärischen Argonmengen können also nicht bei normalen Bedingungen gelöst worden sein. Die Bildung der Fluorite spielte sich jedoch bei wesentlich höheren Drucken und Temperaturen ab, was die Beantwortung der Frage, ob dieses Argon im Gleichgewicht gelöst war, ausschließt.

Direkte Bestimmungen des Gehalts an wäßriger Lösung sollten in zukünftigen Experimenten durchgeführt werden, um die atmosphärische Herkunft des atmosphärisch erscheinenden Argons nachweisen oder ausschließen zu können. Außerdem würden Messungen des He/Ar- und des N₂/Ar-Verhältnisses in diesen Einschlüssen, sowie der Variation der Gas-

gehalte innerhalb eines CaF₂-Ganges weiterreichende Schlüsse zulassen.

ELINSON und POLYKOVSKII³ fanden mit volumenmetrischer Technik Argon-Beträge in Einschlüssen pegmatitischer Mineralien von mehr als $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ STP}$, während diese Kristalle selbst entsprechend ihrem paläozänen Alter nur etwa $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ radiogenes Argon}$ enthalten sollten. Eine Isotopenanalyse des Argons in den Einschlüssen wurde nicht durchgeführt. Aus der Aplit-Messung schließt man auf einen Nulleffekt ihrer Meßmethode für Argon von $< 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Nehmen wir an, daß ein Teil dieses Argons aus den Einschlüssen ererbtes radiogenes Argon darstellt, so könnte hierin eine wesentliche Fehlerquelle für Kalium-Argon-Altersbestimmungen pegmatitischer Mineralien liegen. GERLING et al.¹³ bestimmten die Rb-Sr-Alter der Flüssigkeiten in den Einschlüssen von Beryllen und Turmalinen und fanden für einige erheblich zu hohe Werte, verglichen mit den Altern kogenetischer Glimmer. Sollten auch die Einschlüsse in pegmatitischen Feldspäten solches angereichertes „normales“ Sr enthalten, so könnte das auch für die Rb-Sr-Methode zu Fehlern führen.

Diese Messungen wurden 1962/63 durchgeführt. Ich danke Herrn Professor W. GENTNER für sein förderndes Interesse. Herrn H. RICHTER bin ich für seine Hilfe bei den Messungen zu Dank verpflichtet.

Herr Professor G. J. WASSERBURG, Pasadena, regte mich durch eine Diskussion zur Publikation dieser Arbeit an, wofür ich ihm meinen Dank sage.