

**Institut für Geowissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität Potsdam**

**Ein neues magmatisch-tektonisches
Modell zur Asthenosphärendynamik
im Bereich der zentralandinen
Subduktionszone Südamerikas**

Dissertation zur Erlangung des akademischen
Grades "doctor rerum naturalium" (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Mineralogie/Geochemie

*eingereicht im März 2008
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Potsdam*

von Dipl.-Geol. Peter Pilz

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2008/2020/>
[urn:nbn:de:kobv:517-opus-20206](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-20206)
[<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-20206>]

Gegen Mittag begannen wir den mühseligen Aufstieg der Peuquenes-Kette und erlebten zum ersten Mal ein wenig Schwierigkeiten mit der Atmung. Die Maultiere hielten alle fünfzig Yard an, und nachdem sie sich einige Sekunden ausgeruht hatten, liefen die armen willigen Tiere von allein weiter. Die Kurzatmigkeit durch die dünne Luft wird von den Chilenen *puna* genannt, und sie haben ganz lächerliche Vorstellungen von ihrem Ursprung. Manche sagen: „Hier haben alle Wasser *puna*“, andere: „Wo Schnee liegt, da ist *puna*“ – und das ist zweifellos richtig. ...Die Bewohner empfehlen gegen die *puna* allesamt Zwiebeln, und da dieses Gemüse in Europa zuweilen gegen Brustbeschwerden verabreicht wird, kann es möglicherweise wirklich von Nutzen sein.

Als wir die Kuppe erreichten und zurückblickten, bot sich uns ein prachtvoller Blick. Die Luft strahlend klar, der Himmel ein intensives Blau, die tiefen Täler, die wilden, zerklüfteten Formen, die Trümmerhaufen, angehäuft im Vergehen der Zeit, das buntfarbene Gestein, abgesetzt von den stillen Schneebergen – dies alles erzeugte eine Szene, wie sie sich niemand hätte vorstellen können. Weder Pflanzen noch Vögel, bis auf einige Kondore, welche um die höheren Spitzen ihre Kreise zogen, lenkten meine Aufmerksamkeit von der unbelebten Masse ab. Ich war froh, dass ich allein war: Es war, als betrachte man ein Gewitter oder lauschte bei vollem Orchester einem Chor des *Messias*.

Charles Darwin (1839) in: „Die Fahrt der Beagle“

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung.....	1
Abstract	4
Resumen.....	7
1 Einleitung	10
1.1 Forschungsgegenstand	10
1.2 Problemstellung	10
2 Geologie	13
2.1 Die andine Geologie im Überblick	13
2.2 Die Zentralanden	16
2.2.1 Das Altiplano-Puna-Plateau	18
2.2.1.1 Die Mechanismen der Plateau-Bildung	19
2.2.1.2 Die tektonische Entwicklung der Puna.....	22
2.2.1.3 Die geologische Entwicklung der Puna.....	23
2.2.2 Die zentralandine magmatische Entwicklung	25
3 Gesteinsprobennahme	29
3.1 Beschreibung der einzelnen Vorkommen.....	29
3.1.1 Vulkansysteme und monogenetische Zentren in der N-Puna.....	29
3.1.2 Monogenetische Zentren in der Arizaro-Region	29
3.1.3 Monogenetische Zentren in der Antofalla-Region	30
3.1.4 Mono- und polygenetische Zentren nahe Antofagasta de la Sierra.....	31
3.1.5 Mantelxenolithe im Bereich des Salta-Beckens	31
4 Petrologie	34
4.1 Petrographie.....	34
4.2 Mineralchemie	38
4.2.1 Angewandte Untersuchungsmethoden	38
4.2.2 Ergebnisse der Olivin-Analysen.....	38
5 Gesamtgesteinsgeochemie	44
5.1 Einleitung	44
5.2 Angewandte Untersuchungsmethoden	44
5.2.1 Gesteinsaufbereitung	44

5.2.2	Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente mittels RFA.....	45
5.2.3	Bestimmung der Spurenelemente mittels ICP-MS	45
5.2.4	Bestimmung der Seltenen-Erden-Elemente mittels ICP-OES	46
5.2.5	Bestimmung der Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse mit TIMS.....	46
5.3	Hauptelemente.....	46
5.4	Spurenelemente	51
5.4.1	Kompatible Elemente.....	51
5.4.2	Inkompatible Elemente	53
5.4.3	Die Strontium-, Neodym- und Blei-Isotopie.....	59
5.4.3.1	<i>Das Rb-Sr-System als geochemischer Tracer</i>	59
5.4.3.2	<i>Das Sm-Nd-System als geochemischer Tracer</i>	60
5.4.3.3	<i>Die Sr-Nd-Signatur der Back-arc-Laven</i>	61
5.4.3.4	<i>Das U/Th-Pb-System als geochemischer Tracer</i>	63
5.4.3.5	<i>Die Pb-Signatur der Back-arc-Laven</i>	63
5.5	Diskussion der geochemischen Untersuchungsergebnisse	67
5.5.1	Der Ursprung und Umfang der Kontamination	67
5.5.2	Die Magmenquelle der Back-arc-Vulkanite	69
5.5.3	Der Einfluss subduktionsgenerierter Fluide.....	72
5.5.4	Die geotektonische Differenzierung der Back-arc-Vulkanite.....	74
6	Edelgasgeochemie	77
6.1	Einleitung.....	77
6.1.1	Die Edelgase und ihre Isotope	78
6.1.1.1	<i>Helium</i>	78
6.1.1.2	<i>Neon</i>	80
6.1.1.3	<i>Argon</i>	82
6.1.1.4	<i>Krypton</i>	83
6.1.1.5	<i>Xenon</i>	83
6.2	Die Edelgasreservoirre der Erde.....	84
6.2.1	Edelgase in der Atmosphäre	84
6.2.2	Edelgase in der Erdkruste	86
6.2.3	Edelgase im Erdmantel	87
6.2.3.1	<i>Mantel-Helium</i>	88
6.2.3.2	<i>Mantel-Neon</i>	92
6.2.3.3	<i>Mantel-Argon</i>	96

6.2.3.4	<i>Mantel-Krypton</i>	97
6.2.3.5	<i>Mantel-Xenon</i>	97
6.3	Experimentelle Aspekte der Edelgasanalytik	100
6.3.1	Methodik	100
6.3.2	Isobare Interferenzen	102
6.3.3	Blindwerte	104
6.3.4	Kalibration	105
6.3.5	Fehler und Nachweisgrenzen	109
6.3.6	Einheiten der Gasmengen und -konzentrationen	110
6.4	Ergebnisse der Edelgasisotopenanalytik	111
6.4.1	Edelgase aus Geothermalquellen	111
6.4.1.1	<i>Beprobung der freien Gase und Thermalwässer</i>	111
6.4.1.2	<i>Messergebnisse</i>	114
6.4.1.2.1	Helium	114
6.4.1.2.2	Neon	116
6.4.1.2.3	Argon	118
6.4.1.2.4	Krypton und Xenon	120
6.4.1.3	<i>Lösungsgleichgewichte im Grundwasser</i>	121
6.4.1.4	<i>Gaskomponenten im Grundwasser</i>	122
6.4.1.5	<i>Die Korrektur der He-Isotopenverhältnisse</i>	127
6.4.1.6	<i>Der Ursprung der Edelgaskomponenten</i>	130
6.4.1.6.1	Elementhäufigkeitsmuster	130
6.4.1.6.2	Die Differenzierung der He-Komponenten	132
6.4.1.6.3	Die Differenzierung der Ar-Komponenten	134
6.4.1.7	<i>Diskussion der Edelgasisotopenwerte aus Geothermalquellen</i>	135
6.4.2	Edelgase aus Mineralseparaten	142
6.4.2.1	<i>Beprobung und Gasextraktion</i>	142
6.4.2.2	<i>Thermisch extrahierte Edelgase</i>	142
6.4.2.2.1	Helium	143
6.4.2.2.2	Neon	143
6.4.2.2.3	Argon	146
6.4.2.2.4	Krypton und Xenon	149
6.4.2.3	<i>Mechanisch extrahierte Edelgase</i>	150
6.4.2.3.1	Helium	151
6.4.2.3.2	Neon	153
6.4.2.3.3	Argon	155

6.4.2.3.4	Krypton und Xenon	157
6.4.2.4	<i>Differenzierung der He-Komponenten</i>	160
6.4.2.5	<i>Diskussion der Edelgassignaturen in den Mineralseparaten</i>	162
6.4.2.5.1	Der Ursprung der verschiedenen Edelgaskomponenten	169
6.4.2.5.2	Synmagmatische Prozesse	169
6.4.2.5.3	Postmagmatische Prozesse.....	173
6.4.2.5.4	Prämagmatische Prozesse	173
6.4.2.5.5	Delamination kontra Aufstieg subozeanischer Asthenosphäre.....	174
7	Literaturverzeichnis	185
8	Anhang.....	205
8.1	Danksagung	227

KURZFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an Wässern und freien Gasen aus Thermalquellen sowie am Gestein postmiozäner basischer Vulkanite des zentralandinen Puna-Hochplateaus (NE-Argentinien) umfangreiche element- und isotopengeochemische Untersuchungen durchgeführt und die Edelgasgehalte und -isotopensignaturen in diesen Medien bestimmt. Diese Studien sollen einen Beitrag zum besseren Verständnis der neogenen Subduktionsgeschichte im Bereich der südlichen Zentralanden leisten, die Wechselwirkungen zwischen ozeanischer Unter- und kontinentaler Oberplatte sichtbar machen und zur Verbesserung der Edelgassystematik in Mantelgesteinen beitragen.

Wie die Edelgasisotopenuntersuchungen der freien Gase und Wasser zwischen 22° und 26° S ergaben, ist der Anteil an He aus dem Mantel im Bereich der Puna signifikant höher als in der Westkordillere und im östlich gelegenen Salta-Becken. Die höchsten $^3\text{He}/^4\text{He}$ wurden in der Nähe des Vulkans Tuzgle gemessen, wo die Gase bis zu 67 % Mantel-He enthalten. Das ist relativ viel für Gase aus dem *Back-arc*-Bereich, in Anbetracht des Aufstiegs durch eine etwa 65 km mächtige Kruste (HEIT ET AL., 2007), die an U/Th und daher auch an radiogenem ^4He angereichert ist.

In einigen Gasen konnten darüber hinaus auch Anteile an Mantel-Ne nachgewiesen werden, was aufgrund von Überlagerungen mit Ne atmosphärischen und krustalen Ursprungs weltweit bisher nur in Ausnahmefällen gelungen ist. Daraus lässt sich für die Puna-Region ein überdurchschnittlich hoher Mantelgasfluss ableiten, was der Vergleich der gemessenen $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ mit Werten aus dem *Salta-Rift*, dem Altiplano, der Ostkordillere und der Westkordillere bestätigt und was bisher einzigartig für einen kontinentalen *Back-arc*-Bereich ist.

Als Ursachen des hohen Mantelgasflusses in der Puna kommen sowohl tief reichende Wegsamkeiten als auch die entgasenden Magmenreservoirs junger Mantelschmelzen in der Kruste infrage. Das zeigt das verstärkte Vorkommen von Mantelgasen im Bereich des *Back-arc*-Vulkans Tuzgle, der einerseits an eine krustale Zone mit hoher seismischer Dämpfung und andererseits an eine NW-SE streichende transandine Störungszone gekoppelt ist. Dass aufsteigende Mantelschmelzen die Ursache der starken seismischen Dämpfung im Bereich des Tuzgle sind, zeigen seismologische und geochemische Untersuchungen. Dabei spielt auch die *Arc*-parallele Extensionstektonik eine wichtige Rolle. Das wird durch viele Quellaustritte an den Rändern der als Salare entwickelten intramontanen Becken deutlich.

Darüber hinaus wurden in *Back-arc*-Position zwischen 23° und 27° S auftretende postmiozäne basische Vulkanite beprobt und geochemisch auf ihre Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile sowie ihre Gehalte an SEE hin untersucht. Zudem wurden die Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse der Gesteine bestimmt und an den in den Laven enthaltenen Olivinen und Pyroxenen petrographisch-mineralogische Analysen durchgeführt.

Wie das Ergebnis zeigt, wurden die Gesteine bei ihrer Genese in erster Linie von Prozessen beeinflusst, die im Zusammenhang mit der subduktionsinduzierten Konditionierung des Mantelkeils und der darüber befindlichen Oberplatte standen. Seinen Ausdruck findet das vor al-

lem in einer Abhängigkeit diverser Parameter von der Entfernung zum rezenten Vulkanbogen. Entsprechend spielen die subduktionsgenerierten Fluide mit ihren Lösungsinhalten und Gesteinswechselwirkungen eine wichtige Rolle. Einen großen Einfluss haben zudem die Unterschiede bei der Schmelzbildungstiefe und der Grad der partiellen Aufschmelzung. Mineralfraktionierungen fanden zwar auch statt, sind aber kaum von Bedeutung.

Da sämtliche Laven beim Aufstieg mit sauren Krustenschmelzen kontaminiert wurden, sind die primären geochemischen Mantelsignaturen weitgehend von Krustensignalen überlagert. Sichtbar ist das auch an den durch schnellen Magmenaufstieg konservierten Mineralungleichgewichten. Das macht es allerdings schwierig eine reproduzierbare geotektonische Differenzierung der Magmen und deren Mantelquelle auf der Basis gesamtgesteins- oder isotopengeochemischer Parameter vornehmen zu können.

Immerhin lassen die Pb-, Sr- und Nd-Isotopenuntersuchungen Aussagen über den Ursprung und Umfang der Kontaminanten zu. Diese stammen weitgehend aus dem oberen Mantel, besitzen in der NE-Puna-Region aber auch einen unterkrustalen Anteil, was entweder auf einen Ursprung aus einem mittleren Krustenstockwerk hinweist oder dafür spricht, dass Unter- und Oberkrustenmaterial bzw. Hybridschmelzen aus beiden Krustenstockwerken assimiliert wurden. Dass unterschiedlich stark fraktionierte Schmelzen in einer Größenordnung von < 10 % assimiliert wurden, darauf lassen entsprechende Mischungsmodellierungen schließen.

In diesem Kontext konnte auch gezeigt werden, dass die von *KAY ET AL. (1994)* aus konventionellen geochemischen Untersuchungen gewonnenen Parameter nicht ausreichen, um eine Krusten- oder Lithosphärendelamination im Bereich der Puna ableiten zu können. Im Gegenteil, da die metasomatische Überprägung der Mantelquelle der Puna-Laven offensichtlich zu einer Verarmung der zur Granat-Bildung notwendigen Elemente führte, ist die Anwesenheit von Granat in der Magmenquelle trotz geeigneter Stabilitätsbedingungen nicht angezeigt. Damit entfällt die Voraussetzung für ein gravitatives Absinken des Lithosphärenmaterials, nämlich eine höhere Dichte als die der Asthenosphäre.

Da die konventionellen geochemischen Untersuchungsmethoden keine eindeutigen Aussagen über die Magmenquelle der *Back-arc*-Laven zulassen bzw. prä-, syn- und postmagmatische Prozesse damit nicht ausreichend differenziert werden können, wurden die gesamtgesteinsgeochemischen Ergebnisse mit den Resultaten entsprechender Edelgasisotopenuntersuchungen kombiniert. Dazu wurden Olivine bzw. Pyroxene aus den Gesteinen separiert, diese vor allem mechanisch, z. T. aber auch thermisch entgast und die Edelgasgehalte und -isotopenverhältnisse gemessen. Wie die Ergebnisse zeigen, sind die He-Isotopensignaturen der Laven abhängig vom Alter und der *Arc*-Entfernung signifikant verschieden. Dabei besitzen die *Arc*-nahen Laven $^3\text{He}/^4\text{He}$ die den Basalten des mittelozeanischen Rückens (MORB) ähnlich sind und die *Arc*-fernen Laven für den subkontinentalen lithosphärischen Mantel (SCLM) typische $^3\text{He}/^4\text{He}$. Damit enthalten insbesondere die jüngsten Puna-Laven die bisher höchsten magmatischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ des gesamten südamerikanischen Andenorogens.

Das zeigt einerseits, dass der Mantelgasfluss in der Puna-Region seit dem Pliozän stark zunahm und andererseits, dass sich die vulkanische *Back-arc*-Aktivität in dem Zeitraum konti-

nuierlich in *Arc*-Richtung verlagerte. Korrelierbar ist das mit der Versteilung der Unterplatte und dem Vordringen des asthenosphärischen Mantelkeils nach W als Folge der Drift des subduzierten Juan Fernández-Rückens nach S (u. a. *TRUMBULL ET AL.*, 2006).

Da damit auch eine westvergente Drift der Subduktionszone um ~ 26 km/Ma verbunden ist, findet eine Verlagerung subozeanischer Asthenosphäre in subkontinentale Bereiche statt. Dass dieses Material höhere Schmelz- oder Fluidanteile besitzt und weitgehend *Slab*-parallel aufsteigt, zeigen seismologische Untersuchungen von *HEIT* (2005). Die zusätzliche Zufuhr von Fluiden aus der Unterplatte führt dabei sicher zu einer Verstärkung der Dynamik. In der Folge werden die asthenosphärischen Schmelzen z. T. sehr nahe an den *Arc* herangeführt, was bei einem senkrechten Aufstieg nicht möglich wäre. Daraus geht hervor, dass das bisherige Modell eines mehr oder weniger senkrechten Aufstiegs von Schmelzen oder Fluiden aus dem Entwässerungsbereich der Unterplatte in den zentralen Anden nur bedingt gilt.

Eine allein durch Fluidmigration aus der Unterplatte gesteuerte Bildung dieser Asthenosphärenschmelzen kommt aufgrund der gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ und der bereits in Tiefen > 100 km weitgehend dehydrierten Unterplatte nicht infrage. Ein derartiger Magmenaufstieg entgegen der Konvektionsrichtung im Mantelkeil (engl.: „*return flow*“) konnte geochemisch bisher noch nicht nachgewiesen werden. Dem stand auch entgegen, dass lange Zeit von einer mechanischen Kopplung des Mantelkeils an die Unterplatte ausgegangen wurde. Neuere Untersuchungen u. a. von *ABERS ET AL.* (2006) belegen allerdings, dass das System zumindest im Entwässerungsbereich des *Slabs* durch eine höher permeable Zone entkoppelt ist.

Wie die Verteilung der He-Isotopensignaturen und die von *SCHURR* (2001) ermittelte seismische Dämpfung in der Puna beweist, war der Asthenosphärenaufstieg in der Region nicht großräumig, sondern die Schmelzen stiegen in Form einzelner Kanäle oder Äste in tief reichenden Schwächezonen der Lithosphäre auf, ohne dass eine großflächige Delamination des SCLM stattfand. Wenn überhaupt Material delaminiert wurde, erfolgte das nach thermomechanischen Modellierungen von *SOBOLEV & BABEYKO* (2005) im Unterschiebungsbereich des alten Brasilianischen Schildes, also im Bereich der magmatisch inaktiven Ostkordillere.

Dass beim Einsetzen des *Back-arc*-Vulkanismus ein SCLM im Bereich der Puna vorhanden war, zeigen die He-, Ne- und Xe-Isotopenverhältnisse der *Arc*-fernen Proben. Dabei ist deren He- und Ne-Isotopensignatur der angereicherten subozeanischen Asthenosphäre des N-Chile Rückens ähnlich (*NIEDERMANN & BACH*, 1998). Eine Krustenkontamination kommt als Ursache dafür kaum infrage, da die Assimilation von Krustenschmelzen im Wesentlichen erst nach der Olivin-Kristallisation stattfand. Das geht u. a. aus der Existenz von Olivin neben Quarz und der Kombination der He- mit den Sr-Isotopenverhältnissen sowie einer Mischungsmodellierung der Werte hervor.

ABSTRACT

This study has determined the concentrations and isotopic composition of noble gases in water and gas samples from thermal springs and in samples of post Miocene basic volcanic rocks from the central Andean Puna Plateau (NW Argentina). The aim of this study is to shed light on questions related to the Neogene subduction history, the geochemical relationship between the oceanic and continental crust and on the distribution of noble gases in mantle-derived rocks of the Central Andes.

The results of the geothermal water study show that the Puna plateau has higher values of mantle-derived He between 22° and 26° S compared to the neighbouring Western and Eastern Cordilleras. The highest $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios were obtained close to the Tuzgle volcano, where the gases have up to 67 % of mantle He. These values are rather high for back-arc gases considering they have ascended through a relatively thick 65 km crust (HEIT ET AL., 2007), enriched in U/Th and ^4He . In some cases it was also possible to detect the presence of mantle-derived Ne, which has so far only been demonstrated in a few locations around the world, because of the ubiquitous contamination by atmospheric- and crustal-Ne. Hence, this study clearly demonstrates a higher flux of noble gases from the mantle ($^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$) in the Puna Plateau region than in nearby regions of the Altiplano, the Salta-Rift and the Eastern and Western Cordilleras. Such high mantle values are globally unique for a continental back-arc setting.

The relatively high values of mantle gas flow in the Puna region could be related to the presence of deep-reaching fluid conduits and degassing of young mantle melts in the crust. Support for this is given by the abundance of mantle-derived gases in the Tuzgle volcano, which is spatially associated with both a significant attenuation of seismic P-wave velocities in the crust and with a series of NW-SE trending faults related to the Olacapato-Toro lineament. According to geochemical and seismological investigations, ascending mantle melts are responsible for the seismic attenuation.

In addition to the thermal water study, a series of samples from post Miocene basic volcanic rocks in the Puna back-arc region between 23° and 27° S were analyzed for major, minor and trace element composition as well as Sr, Nd and Pb isotopic ratios. Mineralogical-petrographic analysis of olivine and pyroxenes from the lavas were also performed. The results of these studies show that the rocks compositions have signatures that vary depending on the distance from the frontal volcanic arc. Accordingly, magma compositions reflect processes that took place in the subduction-modified mantle wedge and the overlying continental plate. In particular, the subduction slab-generated fluids played an important role, as well as the different melting depths and different degrees of partial melting. The effects of fractional crystallization are detectable but less important.

During their ascent, most of the magmas were contaminated with acid crustal melts that mask the geochemical signature of their mantle sources. A rapid ascent is suggested by the preservation of mineral equilibria in the rocks. Nevertheless, the crustal contamination makes it difficult to accurately reconstruct the specific geotectonic setting for the magmas and their re-

lated mantle sources from the whole rock compositions. However, it is possible to put limits on the origin and amount of contamination from the Pb, Nd and Sr isotopic data. The results suggest that contaminants are mainly from the upper mantle whereas in the NE Puna, there is also a lower crust or mixed upper/lower crustal contribution. Mixing models suggest degrees of crustal assimilation on the order of 10 % and less.

It is possible to demonstrate that the geochemical parameters obtained by conventional investigations by *KAY ET AL. (1994)* are not sufficient to deduce a crustal or lithospheric delamination beneath the Puna region. On the contrary, as a consequence of the superimposed metasomatism of the mantle source the elements necessary for garnet formation in the mantle were impoverished, so the presence of garnet in the source, even if thermodynamically stable, is unlikely and hence, the condition of high density necessary to produce the sinking of the lithosphere are not likely to be realised.

Given the problems of interpreting conventional geochemical studies on the origin of the back-arc magmas as just described, the combination of whole rock geochemical results with the corresponding noble gas data is potentially very important. For this purpose, olivine and pyroxene mineral separates mechanically and thermally degassed in order to measure their noble gases content and isotopic ratios.

As the results show, the He isotopic signatures in the lava samples are quite variable, depending on the age and distance to the volcanic arc. Whereas the samples nearest to the arc have MORB-type $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios, those farthest from the arc have values more similar to the typical signature of a subcontinental lithospheric mantle (SCLM). The youngest Puna lavas have the highest magmatic $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios and therefore the highest values for mantle-derived He yet found in the whole Andes chain. This implies that the mantle gas flux in the Puna region has increased since the Pliocene while during the same time interval, the focus of back-arc volcanic activity migrated progressively west towards the position of the present volcanic arc. This migration can be correlated with steepening of the subducted slab and advance of the asthenospheric mantle wedge to the west as a consequence of the drift of the Juan Fernández ridge towards the south (e.g. *TRUMBULL ET AL., 2006*).

A consequence of the westward drift of the subduction zone at ca. 26 km/Ma is that formerly suboceanic asthenosphere is transferred to the subcontinental region. This material may correlate with a zone in the mantle wedge with higher melt and/or fluid contents that was proposed from seismological studies (e.g. *HEIT, 2005*). The geophysical results also suggest that this material ascends parallel to the slab, and addition of subduction fluids to it makes the system even more dynamic.

The fluids released from the subducting slab beneath the back-arc region cannot be responsible alone for the formation of melts in the mantle wedge because the subducted plate can be expected to be significantly dehydrated at depths greater than 100 km, which is confirmed by the obtained $^3\text{He}/^4\text{He}$ data. For the first time, therefore, geochemical data support the model of ascent of magma in the opposite direction of convection in the mantle wedge (return flow). Such return flow ascent had previously seemed unlikely because of a presumed coupling be-

tween the mantle wedge and the subducting plate. However, new investigations (e.g. *ABERS ET AL., 2006*) have proven that the system is decoupled in the region of high permeability where slab dehydration takes place.

The distribution of He isotopic signatures from this study agree with the results of seismic attenuation tomography in the mantle beneath the Puna region (*SCHURR, 2001*), and suggest that the asthenospheric ascent was not spacious but took place along certain channels or branches that may relate to deep-reaching weak lithospheric zones but not to a widespread delamination in the SCLM. If delamination in the central Andes did occur, it could have been only possible beneath the magmatically inactive Eastern Cordillera where the underthrusting of the Brazilian Shield took place as deduced from thermomechanical modelling by *BABEYKO & SOBOLEV (2005)*.

The isotopic He, Ne and Xe relations of the lava samples collected in the back-arc region far from the volcanic arc indicate the presence of SCLM during back-arc volcanism in this region, which is a grave argument against a crustal delamination. Crustal contamination could not have been responsible for these values as the assimilation of crustal melts essentially took place after the olivine crystallization, as indicated by the variations in Sr and He-isotope data and the coexistence of quartz and olivine in some samples.

RESUMEN

En el presente trabajo se han analizado muestras de aguas y gases de manantiales termales como así también de vulcanitas básicas Neógenas del plateau elevado andino conocido como Puna Argentina para determinar su composición geoquímica e isotópica. El objetivo de este estudio es el de aportar datos que ayuden a comprender mejor la historia de subducción de esta parte de los Andes Centrales, las transformaciones en la parte inferior y superior de la corteza y la distribución de gases nobles en las rocas del manto. Los resultados muestran un alto contenido de He en el manto entre los 22° y 26°S por debajo de la Puna en comparación a los valores obtenidos en las colindantes Cordillera Oriental y Occidental. Los valores mas altos de $^3\text{He}/^4\text{He}$ fueron obtenidos en inmediaciones del volcán Tuzgle donde los gases contienen hasta un 67 % de He mantélico. Estos valores son bastante elevados para gases del retro-arco si se considera que el ascenso se produjo a través de una corteza de al menos 65 km de espesor (*HEIT ET AL., 2007*) enriquecida en U/Th y ^4He de origen radiogénico. En otros casos fue también posible medir, en muestras de gases, rastros de Ne mantélico que debido a su interacción con Ne atmosférico y cortical solo pudo ser medido hasta ahora en pocas ocasiones a nivel mundial.

A partir de esta investigación se postula la presencia de un alto flujo de gases mantélicos para la Puna en comparación con los valores medidos de $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en regiones como el Altiplano, el Salta-Rift y las Cordilleras Oriental y Occidental, que le otorgan a esta zona de retro-arco un carácter único y sobresaliente. La razón de un elevado flujo de gases mantélicos en la Puna podría estar asociada al escape de gases a través de conductos profundos o de cámaras magmáticas jóvenes con fusión parcial de material mantélico en la corteza. Tal sería el caso del volcán Tuzgle con un alto contenido de gases mantélicos en una zona de retro-arco con alta atenuación sísmica cortical y una zona de fallamiento continental trans-andino de rumbo NW-SE, tal como se desprende de investigaciones geofísicas y geoquímicas. Otro factor importante es la tectónica de extensión paralela al arco volcánico evidenciada en los manantiales marginales de los salares de la Puna.

En la zona de retro-arco entre los 23° y 27° S se muestrearon y analizaron geoquímicamente rocas volcánicas básicas Neógenas en base a su composición en elementos trazas y tierras raras. Se analizaron además las relaciones isotópicas de Sr, Nd y Pb en las rocas y se efectuaron análisis mineralógico-petrográficos a los piroxenos y olivinos contenidos en ellas. Los resultados demuestran que las rocas fueron generadas a partir de condiciones genéticas inducidas a la cuña mantélica por la subducción de la placa oceánica y la placa continental suprayacente, lo cual se encuentra perfectamente expresado en la dependencia de ciertos parámetros con respecto a la posición del arco volcánico reciente.

Las porciones geoquímicas primarias de origen mantélico están sobrecargadas entonces con señales corticales debido a que numerosas lavas fueron contaminadas con fluidos corticales durante su ascenso. Esto es evidente en la diferente representación de minerales asociados a un ascenso rápido de magmas, por lo que se hace difícil la reproducción geotectónica de la

diferenciación del magma y de su fuente en el manto a partir de los parámetros de la roca y la geoquímica isotópica de partida. De todas maneras, las investigaciones isotópicas de Pb, Sr y Nd, dejan entrever que los contaminantes tienen su origen en el manto superior, aunque poseen también en el NE de la Puna, una marcada señal asociada a la base de la corteza. Esto indicaría que ambas tienen su origen en un nivel medio de la corteza o bien que el material de fusión fue asimilado a partir de las dos anteriores. Los modelos de fusión dejan entrever que diversos materiales fundidos fuertemente fraccionados fueron asimilados hasta un 10 %.

En este contexto, fue posible demostrar que los parámetros geoquímicos convencionales obtenidos por *KAY ET AL. (1994)* no son suficientes para deducir una delaminación cortical o litosférica para la región de la Puna. Por el contrario, el empobrecimiento de elementos necesarios para la formación de granate, debido al metasomatismo a que fueron sometidas las cámaras magmáticas de la Puna, no presenta señales de haberse recuperado a pesar de las condiciones de estabilidad posteriormente establecidas. En definitiva, no están dadas las condiciones necesarias para producir la delaminación de un material teóricamente más denso de la litosfera con respecto a la astenósfera infra-yacente.

Debido a que las investigaciones geoquímicas tradicionales no aportan ninguna señal clara acerca de la fuente magmática para las lavas en el retro-arco, se combinaron los resultados geoquímicos de la roca total con los resultados isotópicos de gases nobles obtenidos. Además se separaron olivinos y dado el caso piroxenos de las rocas, para ser desgasificados mecánicamente y térmicamente con la finalidad de medir sus contenidos gaseosos y relaciones isotópicas. Los resultados demuestran que los contenidos de He isotópico en las lavas son diferentes y dependientes de la edad y distancia del arco volcánico. Aunque las lavas tipo MORB (*mid-ocean ridge basalts*) cercanas al arco y las de tipo SCLM (*subcontinental lithospheric mantle*) lejanas al arco poseen relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ típicas de un manto litosférico continental. De esta forma entonces las lavas más jóvenes de la Puna poseen los contenidos más altos hasta ahora medidos de $^3\text{He}/^4\text{He}$ magmático en todo el orógeno andino.

Esto demuestra por un lado que el flujo de gases en la región de la Puna se incrementó a partir del Plioceno y por otro lado que la actividad volcánica fue migrando desde el retro-arco hacia el arco volcánico paulatinamente. Esto se correlaciona con la verticalización de la placa oceánica y el ingreso de la cuña astenosférica hacia el oeste como resultado de la deriva hacia el sur de la dorsal de Juan Fernández subductada (u. a. *TRUMBULL ET AL., 2006*). Para que la deriva de la zona de subducción hacia el oeste – a razón de unos 26 km/Ma- tenga lugar, debe haber una acumulación de material astenosférico sub-oceánico en la región sub-continental. Este material posee características de material fundido y fluido y asciende en forma paralela a la placa oceánica como se desprende de investigaciones sismológicas (*HEIT, 2005*), aportándole mayor dinamismo al sistema. Como consecuencia, se produce un flujo de material astenosférico hacia inmediaciones del arco, lo que no sería posible en el caso de un flujo con ascenso vertical.

La generación de material astenosférico no puede ser factible si se consideran los valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ medidos y la ínfima migración de fluidos desde la placa oceánica deshidratada a profundidades mayores a 100 km. Hasta el presente, el ascenso magmático de fluidos en contra de la dirección de convección de la cuña mantélica (*return-flow*) no había podido ser demostrado geoquímicamente y estaba además en contra de la idea existente acerca del acople entre la cuña mantélica y la placa oceánica. De cualquier manera, nuevas investigaciones demuestran que el sistema debe estar al menos desacoplado en inmediaciones de la zona altamente permeable producto de deshidratación de la placa oceánica (*ABERS ET AL., 2006*). El ascenso astenosférico no fue generalizado en toda la región de la Puna sino que estuvo mas bien concentrado en canales localizados en zona débiles de la litósfera como lo demuestran la distribución de He isotópico y las imágenes de atenuación sísmica (*SCHURR, 2001*) sin que ocurra una delaminación extensiva en el SCLM. Si es que hubo delaminación, ella debió haberse producido en la zona de bajo-corrimiento correspondiente al Escudo Braziliiano tal como lo demuestran las modelaciones de *SOBOLEV & BABEYKO (2005)*, donde es posible observar este efecto en inmediaciones de la “magmáticamente inactiva” Cordillera Oriental.

En definitiva, al formarse el volcanismo de retro-arco en la Puna hubo previamente un SCLM, como queda demostrado a partir de la relaciones isotópicas de He, Ne y Xe de muestras alejadas del arco volcánico, donde además el He y Ne poseen una señal isotópica similar a la astenosfera sub-oceánica (*NIEDERMANN & BACH, 1998*). Una contaminación crustal es poco probable ya que la asimilación de material luego de la fusión parcial en la corteza solo tiene lugar luego de la cristalización del olivino. Esto se desprende de la existencia de olivino y cuarzo, la combinación de valores isotópicos de He y Sr como así también de un modelo de mezcla de estos valores.

1 EINLEITUNG

1.1 Forschungsgegenstand

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen von spätkänozoischen mafischen Vulkaniten, die hinter der vulkanischen Front im S der zentralandinen Vulkanzone NW-Argentiniens auftreten und deren Ursprung bisher unklar war. Durch massenspektrometrische Untersuchungen der Edelgasisotopensignaturen dieser jüngsten *Back-arc*-Laven des Puna-Hochplateaus galt es in Kombination mit anderen Isotopensystemen (Sr, Pb, Nd) deren Herkunft herauszufinden und die erfolgten Materialflüsse zu quantifizieren. Außerdem sollte geklärt werden, welche Rolle die Krustenkontamination bei der Magmengenese spielt und ob Edelgasisotopenmessungen dabei helfen können, neben den Kontaminanten auch magmengenetische Prozesse vor und nach der Krustenkontamination differenzieren zu können.

Für die Genese der postmiozänen Vulkanite wurden bisher zwei Modelle favorisiert: (1) Entweder wurde bei der Magmengenese Material aus der vor der Küste Chiles abtauchende ozeanischen Platte involviert oder (2) es lag unter dem Kontinent ein mit inkompatiblen Elementen angereicherter lithosphärischer Mantel vor. Die durchgeführten Untersuchungen sollen die Gültigkeit der Modelle prüfen und eine Möglichkeit aufzeigen, wie methodisch zwischen dem Modell des Delaminationsmagmatismus und dem eines durch subduktionsgenerierte Fluide prämagmatisch konditionierten Mantels unterschieden werden kann.

Durch eine Bestimmung der Edelgasisotopenverhältnisse und -nuklidkonzentrationen in Gasen und Fluiden, die aus mit dem *Back-arc*-Vulkanismus verbundenen Thermalquellen stammen, sollte ein bisher nur sehr schwer nachweisbarer Zusammenhang zwischen den Oberflächen- und geophysikalisch ermittelten Tiefenstrukturen der Gebiete hergestellt werden. Aus den Edelgasisotopenuntersuchungen an geothermalen Emanationen ergeben sich zudem wichtige Informationen über die Interaktionen und den Materialtransfer zwischen der Unter- und Oberplatte. Darüber hinaus sollte mit dem gewonnenen Edelgasdatensatz ein Beitrag zur Systematik der Edelgase in Mantelgesteinen geleistet werden.

1.2 Problemstellung

Bis zu 270 km östlich der aktiven Zentralen Vulkanzone (CVZ) in den Anden Südamerikas treten in *Back-arc*-Position plio- bis pleistozäne mafische Laven und damit assoziiert rezente hydrothermale Emanationen auf. Das Gebiet in dem diese Vulkanite vorkommen ist nahezu identisch mit dem südlichen Teil des zentralandinen Hochplateaus, dem Puna-Plateau.

Nach *KAY ET AL. (1994)* lassen sich die jungen mafischen *Back-arc*-Vulkanite in drei geochemisch unterschiedliche Gesteinstypen gliedern, die durch ihre geographische Verbreitung (s. Abb. 1) in ganz charakteristischer Weise an die Zone seismischer Dämpfung (zwischen 23° und 28° S; *WHITMAN ET AL., 1992; 1996*) gebunden sind. Den Autoren zufolge gehören dazu Basalte bis basaltische Andesite mit hohen K-Gehalten, $La/Ta < 25$ (typisch für ozeanische Inselbasalte; OIB) und hohen Aufschmelzgraden, die als **Intraplatten-Vulkanite** bezeichnet werden. Im N und S des Verbreitungsgebietes der Intraplatten-Vulkanite kommen stattdessen

junge **kalk-alkaline Vulkanite** vor, die durch höhere K-Gehalte und $La/Ta > 30$ infolge sehr geringer Aufschmelzgrade charakterisiert sind. In der nördlichen Puna wie auch im südlichen Altiplano treten mengenmäßig untergeordnet zudem **shoshonitische Laven** mit ultrahohen K-Gehalten und La/Ta von 25 – 30 auf, die auf intermediäre Aufschmelzgrade schließen lassen.

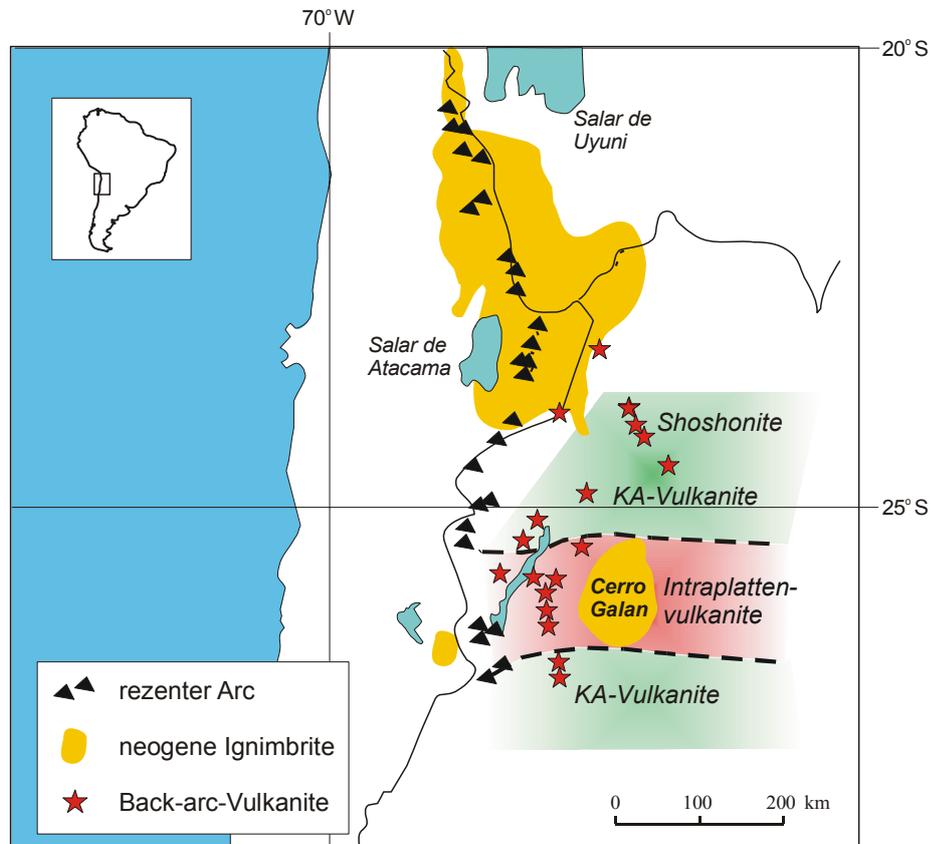


Abb. 1: Einfache schematische Darstellung der nach *KAY ET AL. (1994)* geochemisch differenzierten Regionen in der Puna-Hochebene im NW Argentiniens. (KA: kalk-alkaline).

Zur Interpretation der postmiozänen Magmengenese verwendeten *KAY & KAY (1993)* das Modell der Lithosphären-Delamination, wonach im Pliozän kalte, schwere Lithosphäre durch heiße, leichtere Asthenosphäre ersetzt wurde. Daraufhin soll es zu einer Änderung des Stressfeldes, zur Herausbildung des Puna-Plateaus und zum Einsetzen des Intraplatten- und kalk-alkalinen *Back-arc*-Vulkanismus gekommen sein. Den Autoren zufolge wurden durch die Vergrößerung des asthenosphärischen Mantelkeils subduktionsgenerierte Komponenten aus der abtauchenden Platte verdrängt, die nun in den Intraplatten-Vulkaniten fehlen. Zum Rand des Plateaus hin nimmt diese Verdrängung ab, so dass die kalk-alkalinen Vulkanite durch Fluide oder Schmelze aus der abtauchenden Platte kontaminiert werden konnten. Die shoshonitischen Laven treten im NE der Puna und im sich nördlich anschließenden Altiplano auf, wo die Lithosphäre ihre normale andine Mächtigkeit aufweist und der subkontinentale lithosphärische Mantel (SCLM) möglicherweise durch Komponenten (Fluide oder Schmelzen) aus der abtauchenden Platte angereichert ist. Im Gegensatz zu den kalk-alkalinen Laven sollen die Shoshonite im Wesentlichen beim Aufstieg durch die kontinentale Kruste durch krustale Schmelzen kontaminiert worden sein. Eine Sonderstellung nimmt dabei der Vulkan Tuzgle

ein, der als der einzige subrezente komplexe Stratovulkan in *Back-arc*-Position gilt und wegen seines Intraplatten-Charakters als geochemische Anomalie angesehen wird (COIRA & KAY, 1993).

Nach Untersuchungen von HILTON ET AL. (1993) traten östlich des heutigen aktiven Vulkangürtels im *Back-arc*-Bereich in jungen shoshonitischen Laven und hydrothermalen Wässern und Gasen völlig unerwartet Hinweise auf hohe Anteile an Edelgasen aus dem Mantel auf. Die hohen $^3\text{He}/^4\text{He}$ des Vulkans Chorillos ($5,4 R_a$) und hydrothermalen Emanation in unmittelbarer Nähe des Vulkans Tuzgle ($5,2 R_a$) lassen die Intraplatten- oder OIB-Signatur der Magmenquelle unter einem neuen Aspekt erscheinen. KAY ET AL. (1994) interpretieren die OIB-Signatur (Spurenelement- und Isotopenverhältnisse) als eine Zufuhr von Fluiden oder Schmelzen aus der abtauchenden Platte (Unterplatte). Aufgrund des relativ hohen Alters der subduzierten Gesteine (> 40 Ma) wären allerdings niedrige $^3\text{He}/^4\text{He}$ zu erwarten. Die Frage nach dem Ursprung der Magmen stellt sich somit neu. Damit muss auch die Bewertung der geochemischen Signaturen in den jungen *Back-arc*-Laven der Puna neu überdacht werden.

2 GEOLOGIE

2.1 Die andine Geologie im Überblick

Als eines der größten Gebirge der Erde erstrecken sich die Anden entlang des westlichen Kontinentalrandes Südamerikas von der Karibik bis nach Feuerland mit einer Länge von über 8.000 km. Darüber hinaus besitzt das andine Orogen das höchste Relief der Erde. Dieses reicht vom bis zu 8.000 m tiefen Chile-Peru-Graben vor der Westküste bis hin zu fast 7.000 m hohen Berggipfeln wie der Cerro Aconcagua.

Eine Besonderheit sind die Anden auch in Bezug auf ihre Genese. Im Konvergenzbereich zweier ozeanischer Platten (Nazca-Platte und Antarktische Platte) und des südamerikanischen Kontinents sind sie das Ergebnis komplexer tektonischer und magmatischer Prozesse, die ihre Ursache in der Subduktion der ozeanischen Lithosphäre unter den westlichen Kontinentalrand Südamerikas haben (Abb. 2). In Anlehnung an dieses Subduktionssystem werden weltweit alle aktiven Kontinentalränder mit Ozean-Kontinent-Kollision als Anden- oder Cordilleren-Typ bezeichnet. Subduktionszonen wie diese gelten als wichtige Bereiche der Bildung kontinentaler Kruste und tragen damit maßgeblich zum Wachstum der Kontinente bei (WILSON, 1989).

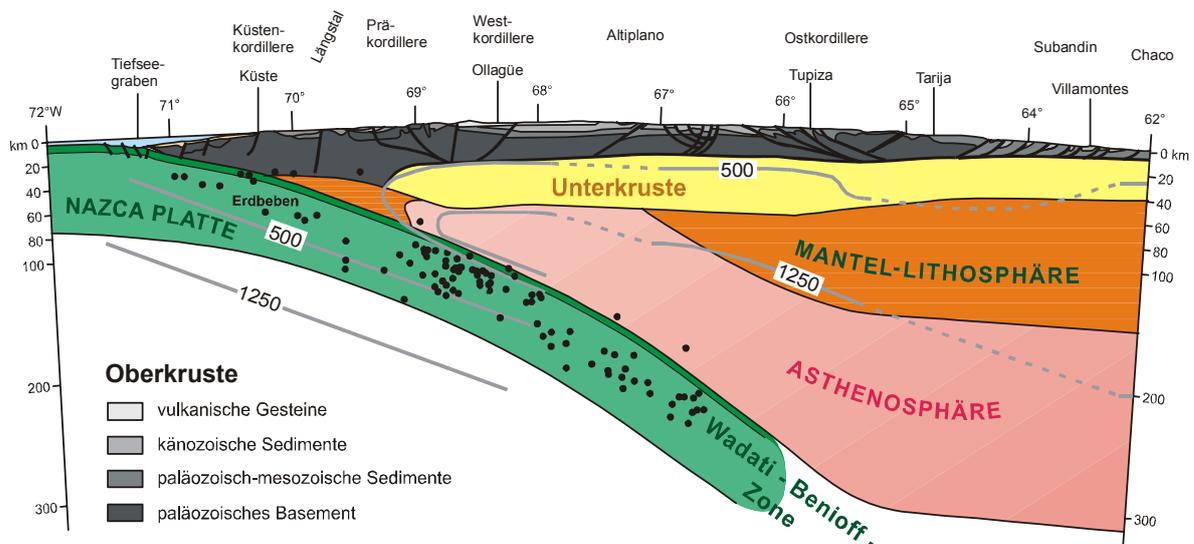


Abb. 2: Schematische Darstellung der zentralandinen Subduktionszone anhand eines Profilschnittes bei ca. 21° S (aus EGE, 2004; nach SCHEUBER & GIESE, 1999) Die darin eingetragenen 500°C- und 1.250°C-Isothermen stammen aus dem Temperaturmodell von SPRINGER (1999).

Bis auf einen relativ kleinen Teil im äußersten Süden des Kontinents ist die Andenogenese an die Subduktion der Nazca-Platte gekoppelt, die im Norden durch den Galapagos-Rücken von der Cocos-Platte, im Süden durch den Chile-Rücken von der Antarktischen Platte und im Westen durch den Ostpazifischen Rücken von der Pazifischen Platte getrennt wird. Subduziert wird die Nazca-Platte derzeit mit einer mittleren Konvergenzrate von 7,8 cm/a (SOMOZA, 1998) bis 8,5 cm/a (DEMETS ET AL., 1990), bei einer Konvergenzschiefe von 21°.

Neben vulkanisch z. Z. inaktiven Regionen existieren in den Anden drei vulkanisch aktive Zonen. THORPE & FRANCIS (1979) und HARMON ET AL. (1984) zufolge sind das die:

- **Nördliche Vulkanzone (NVZ),**
- **Zentrale Vulkanzone (CVZ) und die**
- **Südliche Vulkanzone (SVZ).**

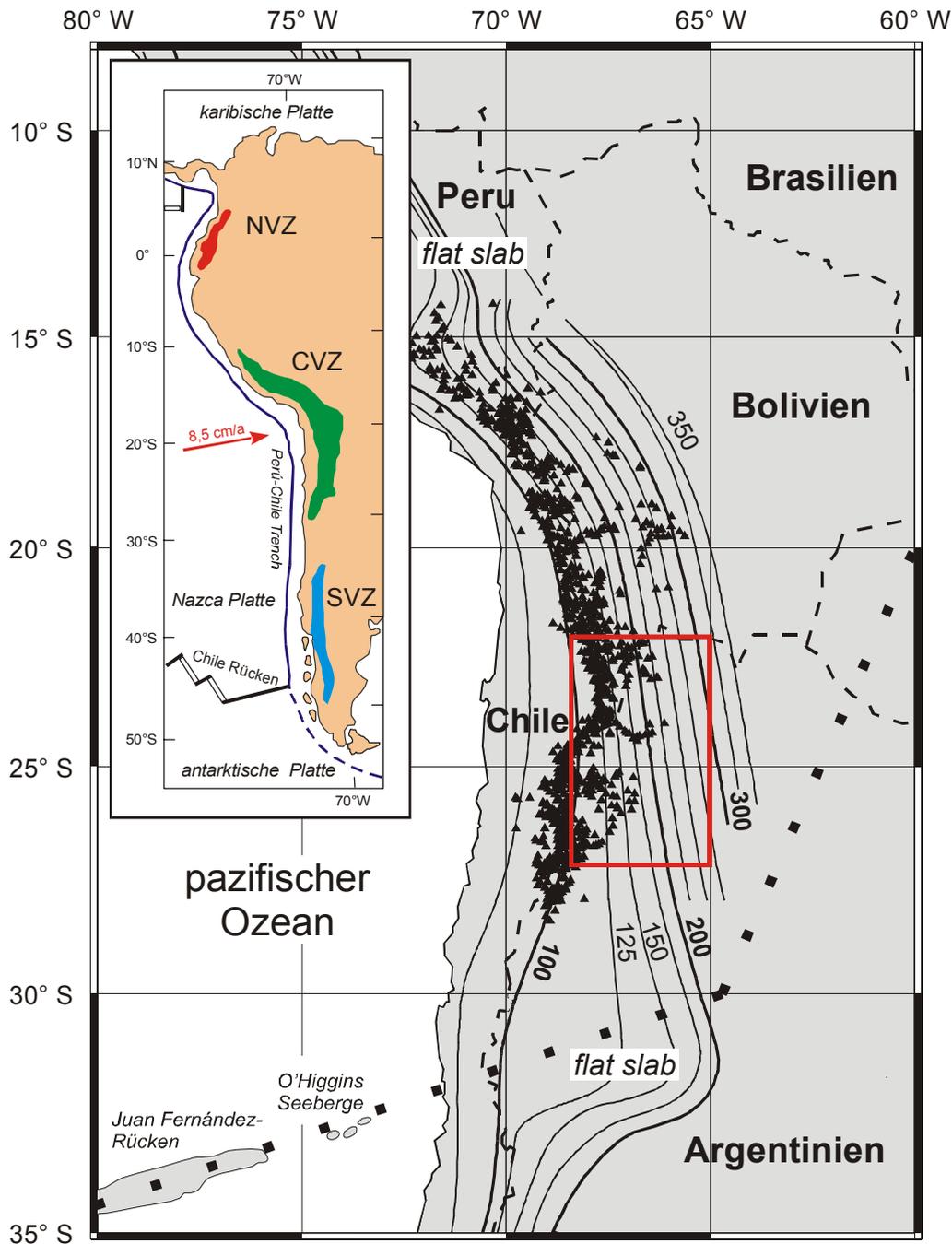


Abb. 3: Lage der NVZ, CVZ und SVZ am aktiven Kontinentalrand der Westküste Südamerikas nach HARMON ET AL. (1984) und THORPE ET AL. (1984). Die im Bereich der CVZ dargestellten Isolinien zeigen die Tiefe der Wadati-Benioff-Zone (nach CAHILL & ISACKS, 1992), wodurch die Geometrie der Unterplatte erkennbar wird. Die mittlere Konvergenzrate von Kontinent und Nazca-Platte beträgt nach DEMETS ET AL. (1990) 8,5 cm/a. Die schwarzen Dreiecke symbolisieren die rezenten Vulkane in der CVZ, der rote Rahmen das Arbeitsgebiet. Die Migrationsrichtung des Juan Fernández-Rückens wurde rekonstruiert von YAÑEZ ET AL. (2001).

Während die NVZ (5° N - 2° S) von Kolumbien im N bis nach Ekuador im S reicht, erstreckt sich die CVZ (14° - 28° S) von Peru im N bis nach Chile/Argentinien im S. Die SVZ beginnt bei etwa 33° S und reicht bis 45° S, im S von Chile und Argentinien (s. Abb. 3).

Dass sich die rezente vulkanische Aktivität nicht über das gesamte andine Orogen erstreckt, dafür sind Variationen im Neigungswinkel der **Unterplatte** (abtauchende ozeanische Lithosphäre) verantwortlich. Während der Subduktionswinkel unterhalb der Vulkanzonen zwischen 20° und 30° liegt, ist dieser unter den vulkanisch inaktiven Regionen mit 5° bis 10° relativ flach (engl.: „flat slab“). Das hat großen Einfluss auf die Geometrie des **Mantelkeils** (konvektiver asthenosphärischer Mantel), auf die Existenz von Akkretion oder Erosion am Kontinentalrand und die Dehydrierung der Unterplatte, was sich wiederum auf die Schmelzbildung im Mantelkeil und den Magmatismus in der **Oberplatte** (kontinentale Lithosphäre) auswirkt. Ferner weisen geochemische Zusammensetzungen und Isotopensignaturen der Vulkanite aus den verschiedenen Vulkanzonen signifikante Unterschiede auf, die nach THORPE ET AL. (1984) auf einen heterogenen Krustenaufbau, sowie unterschiedliche Krustenalter und -mächtigkeiten zurückzuführen sind. Während in der NVZ und SVZ die kontinentale Kruste etwa 30 - 40 km dick ist und höchstens ein paläozoisches Alter besitzt, ist die CVZ-Kruste mit 60 - 70 km deutlich mächtiger und auch älter (maximal präkambrisch) (Tab. 1).

Tab. 1: Tektonische und geologische Charakteristik der andinen Vulkanzonen nach HARMON ET AL. (1984), ergänzt nach WIGGER ET AL. (1994), ZANDT ET AL. (1994), MÜLLER ET AL. (1997) und KRALLMANN (1994).

	NVZ (5° N - 2° S)	CVZ (14° - 28° S)	SVZ (33° - 45° S)
Mächtigkeit der kontinentalen Kruste	~ 40 km	60 - 70 km	30 - 35 km
Alter der kontinentalen Kruste	mesozoisch - känozoisch	präkambrisch - känozoisch	paläozoisch - känozoisch
Subduktionswinkel	20 - 30° E	~ 25 - 30° E	< 25° E
Unterplattenalter	< 20 Ma	> 30 Ma	< 30 Ma
Zusammensetzung der jungen Vulkanite	basaltische Andesite bis Andesite	basalt. Andesite bis Dazite, dazit. bis rhyol. Ignimbrite	basaltische Andesite bis Andesite
SiO₂-Gehalte der jungen Vulkanite	53 – 63 Gew.-%	53 – 76 Gew.-%	50 – 69 Gew.-%
K₂O-Gehalte der jungen Vulkanite	1,4 – 2,2 Gew.-%	1,3 – 5,7 Gew.-%	0,4 – 2,8 Gew.-%

Dass sich die Krustendicke auf die Zusammensetzung der Vulkanite auswirkt, ist auch an der unterschiedlichen Hauptelementzusammensetzung der Eruptiva in NVZ, CVZ und SVZ erkennbar. Während in der NVZ und SVZ zumeist basaltisch-andesitische bis andesitische Laven auftreten, sind in der CVZ sowohl basaltisch-andesitische bis dazitische Laven als auch dazitische bis rhyolitische Pyroklastite (Ignimbrite) ausgebildet. Die Ignimbrite treten in der CVZ überwiegend großvolumig (> 100 km³) auf und besitzen entweder einen hohen Anteil an Krustenmaterial oder werden als pure Krustenschmelzen interpretiert (FRANCIS ET AL., 1989;

DE SILVA, 1989; ORT ET AL., 1996; SCHMITT ET AL., 2001; LINDSAY ET AL., 2001; SCHNURR, 2001). Zwar kommen auch in der NVZ und SVZ gelegentlich Ignimbrite vor, diese sind aber stets kleinvolumig ($< 10 \text{ km}^3$) und gelten als Fraktionierungsprodukte basischer Ausgangsmagmen (DAVIDSON ET AL., 1988).

Zudem besteht die Möglichkeit der geochemischen Beeinflussung durch die Altersstruktur der subduzierten Unterplatte. Voraussetzung dafür ist ein Materialtransfer von der Unter- in die Oberplatte. Dass dieser stattfindet, implizieren Untersuchungen z. B. von HAWKESWORTH ET AL. (1993) und ROSNER ET AL. (2003). Da mit der Entfernung vom aktiven ozeanischen Rücken auch das Alter der Ozeankruste zunimmt und diese im Bereich der CVZ am weitesten von den Rift-Zonen im N und S entfernt ist, wird die älteste ozeanische Kruste ($> 30 \text{ Ma}$) des aktiven Kontinentalrandes unter der CVZ subduziert (MÜLLER ET AL., 1997). Die im Bereich der NVZ und SVZ subduzierte Kruste befindet sich dagegen wesentlich näher am Cocos- bzw. Chile-Rücken und ist deshalb auch wesentlich jünger (Tab. 1). In der SVZ ist die Kruste teilweise sogar rezent, da dort der aktive Chile-Rücken subduziert wird.

Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass unterschiedlich tiefe Schmelzbildungszonen und partielle Schmelzgrade in den Vulkanzonen zur Variation der geochemischen Signaturen beitragen. Das wird u. a. in den verschiedenen K_2O -Gehalten der Vulkanite deutlich (HARMON ET AL., 1984; KRALLMANN, 1994), die in der CVZ bis hin zu shoshonitischen Serien (DÉRUELLE, 1991), d. h. Laven mit ultrahohen K-Gehalten, entwickelt sein können. Zudem lassen sich in Abhängigkeit von der Herkunft auch Differenzen in den SiO_2 -Gehalten feststellen. Demnach liegen in der CVZ die durchschnittlichen SiO_2 -Gehalte deutlich über denen der Vulkanite der NVZ und SVZ (HARMON ET AL., 1984).

2.2 Die Zentralanden

Während sich die Vulkanzonen im N und S hauptsächlich auf eine Kette rezenter und subrezenter Vulkane beschränken und dadurch eine relativ geringe Breite besitzen, existiert in den Zentralanden östlich des bis heute aktiven magmatischen Bogens (engl.: „*magmatic arc*“) ein etwa 1.800 km langes, bis zu 400 km breites und durchschnittlich 4.000 m hohes Hochplateau, das auffällig durch quartären Vulkanismus geprägt ist und deshalb als *Back-arc*-Bereich des Vulkanbogens angesehen wird. (Als *Back-arc* wird an aktiven Kontinentalrändern der Bereich hinter dem magmatischen Bogen bezeichnet, in dem wie im *Arc* subduktionsinduzierter Vulkanismus auftritt.) Es handelt sich hierbei um das **Altiplano-Puna-Plateau**, das als zweithöchstes kontinentales Hochplateau der Erde nach dem Tibet-Plateau gilt.

Als Altiplano wird die Region vom südlichen Peru bis zur bolivianisch-argentinischen Grenze bezeichnet, in NW-Argentinien heißt das Plateau Puna (Abb. 4). Unterschieden werden beide Plateauteile vor allem wegen ihrer unterschiedlichen Höhe, denn mit durchschnittlich 4.400 m ü. NN ist die Puna etwa 800 m höher als der Altiplano (ISACKS, 1988).

Aufgrund der randlichen Begrenzung durch höher liegende Bergketten handelt es sich beim Altiplano-Puna-Plateau um ein intramontanes Becken mit interner Drainage, was sich im Auftreten großer Sedimentebenen widerspiegelt, die bisweilen als trockene Salzpfannen (Salare)

oder hochsalinare Seen (Salinas) ausgebildet sind. Der größte Salar auf dem Plateau ist der Salar de Uyuni im S des Altiplano. In der Puna sind der Salar de Antofalla und der Salar de Arizaro die größten trockenen Salzbecken. Beide befinden sich in der südlichen Hälfte der Puna, wo auch der größte Salzwassersee des Plateaus, die Salinas Grandes liegt.

Zum Pazifischen Ozean hin ist der als **Hoch-** oder **Westkordillere** bezeichnete und seit dem Oberoligozän (26 Ma - rezent; *COIRA ET AL., 1982*) aktive magmatische Bogen mit seinen bis 6.500 m hohen Stratovulkanen über älteren Ignimbriten das erste Hindernis für den Wasserabfluss des Plateaus. An die Westkordillere schließt sich weiter westlich die bis zu 4.500 m hohe und maximal 140 km breite chilenische **Präkordillere** an. Bei dieser handelt es sich um einen alten, deformierten Vulkanbogen, der von der Oberkreide bis ins Obereozän (78 - 37 Ma) aktiv war, aber auch ältere magmatische Gesteine enthält. Dazwischen treten regional abflusslose Sedimentebenen wie das Atacama-Becken auf, die normalerweise zur Präkordillere gestellt, mitunter aber auch als eigenständiges morphologisches Element (präandine Depression) abgegrenzt werden.

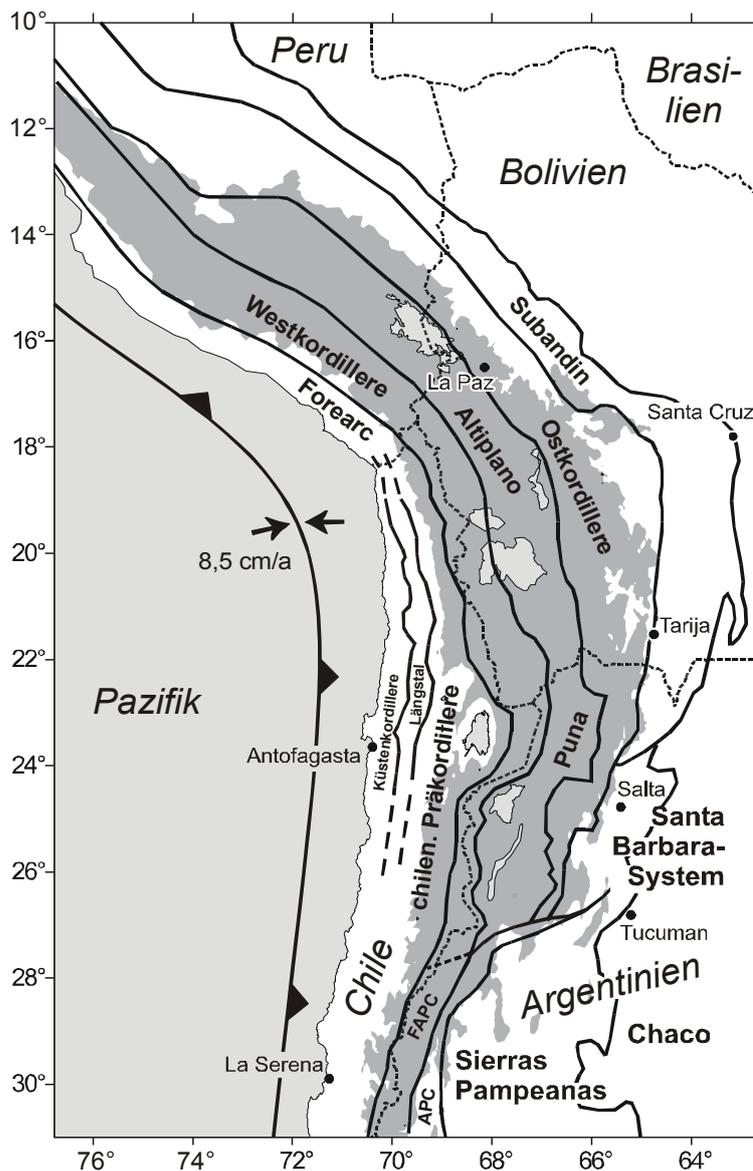


Abb. 4: Morphostrukturelle Gliederung der zentralen Anden zwischen 10° und 31° S sowie 63° und 77° W (modifiziert nach *SCHEUBER & REUTTER, 1992* und *EGE, 2004*) unter Verwendung der Konvergenzrate von *DEMETS ET AL., 1990*.

Höhen mit über 3000 m ü. NN sind dunkelgrau hinterlegt, größere Seen und Salare hellgrau. (FAPC: frontale argentinische Präkordillere; APC: argentinische Präkordillere)

Südlich von etwa 28° S endet der rezente Vulkanismus der Westkordillere. Da hier nur noch ältere Vulkanite analog der chilenischen Präkordillere vorkommen, der Bereich jedoch überwiegend auf argentinischem Territorium liegt, wird dieses morphologische Strukturelement als **frontale argentinische Präkordillere** bezeichnet.

Im W wird die chilenische Präkordillere von dem bis zu 60 km breiten und durchschnittlich 1.200 m hohen chilenischen **Längstal** begrenzt, das vorwiegend in der Unter- bis Oberkreide (125 - 90 Ma) von subduktionsinduziertem Vulkanismus beeinflusst wurde. Auch hier findet aufgrund höherer Gebirgszüge im E und W kaum Entwässerung statt, so dass sich unter hyperariden Bedingungen seit dem Miozän bedeutende Mengen von Chilesalpeter bildeten.

Zur Pazifikküste unterbindet die bis zu 3.000 m hohe und 20 - 70 km breite **Küstenkordillere** den Abfluss des Längstales. Sie ist die westlichste morphologische Struktur der Zentralen Anden und geht am Kontinentalrand direkt in den Peru-Chile-Graben über. Bei der Küstenkordillere handelt es sich wiederum um einen alten magmatischen Bogen, der vom Unterjura bis in die Unterkreide (195 - 130 Ma) aktiv war.

Im E wird das Altiplano-Puna-Plateau von verschiedenen Falten- und Überschiebungsgürteln unterschiedlichen Alters begrenzt, welche eine Drainage der Plateaus zum Atlantik hin unterbinden. In erster Linie blockiert die bis zu 6.000 m hohe und etwa 80 km breite **Ostkordillere** den Abfluss. Dieses Überschiebungssystem paläozoischer Gesteine geht in östliche Richtung, nördlich von 24° S, in das bis zu 2.000 m hohe und 100 - 200 km breite **Subandin** über, den jüngsten Falten- und Überschiebungsgürtel in den Zentralen Anden.

Wegen abweichender tektonischer Merkmale wird der südlich des Subandins vorkommende Falten- und Überschiebungsgürtel als **Santa Barbara-System** differenziert. Im S der Puna und der Ostkordillere schließt sich ein dem Subandin äquivalenter Falten- und Überschiebungsgürtel an, der als **argentinische Präkordillere** bezeichnet wird. Im E dieser morphologischen Struktur, bzw. im S des Santa Barbara-Systems, setzen sich die Zentralen Anden in den bis zu 5.000 m hohen und 100 - 400 km breiten **Sierras Pampeanas** fort. Diese bestehen aus einzelnen Gebirgszügen mit bis zu 100 km Länge und 75 km Breite, die jeweils durch Sedimentbecken getrennt sind. Letztere erreichen Höhen von 1.500 bis 2.500 m ü. NN.

Östlich des Falten- und Überschiebungsgürtels und der Sierras Pampeanas gehen die Anden in das mit durchschnittlich 500 m ü. NN deutlich flachere Andenvorland, den **Chaco** über. Es handelt sich hierbei um ein nur geringfügig deformiertes Vorlandbecken, in das hauptsächlich Sedimente aus westlich angrenzenden Gebirgsketten geschüttet werden.

2.2.1 Das Altiplano-Puna-Plateau

Die im Kontext mit der zentralandinen Subduktion in den letzten Jahrzehnten am häufigsten diskutierte Frage ist die der maßgeblichen Prozesse bei der Entstehung des Altiplano-Puna-Plateaus und deren zeitlichen Verlaufs. Das Resultat sind viele verschiedene Modelle der Plateau-Entwicklung (z. B. *ISACKS, 1988; FRANCIS & HAWKESWORTH, 1994; ALLMENDINGER & GUBBELS, 1996; ALLMENDINGER ET AL., 1997; LAMB & HOKE, 1997* bzw. *LAMB ET AL., 1997*), deren Konzepte jedoch meist in drei Punkten übereinstimmen:

- (1) Die Plateau-Bildung ist Ausdruck sowohl tektonischer als auch isostatischer Prozesse,
- (2) der dominierende Mechanismus ist die Verdickung der regionalen Kruste, und
- (3) die Plateau-Entwicklung verlief im Bereich von Altiplano und Puna unterschiedlich.

2.2.1.1 Die Mechanismen der Plateau-Bildung

Modellen von JAMES (1971A), ZANDT ET AL. (1994), WIGGER ET AL. (1994) und BECK ET AL. (1996) zufolge, die aus seismischen und seismologischen Untersuchungen resultieren, ist die Kruste unter dem Altiplano-Puna-Plateau mehr als 70 km dick. Im Unterschied dazu lassen *receiver function*-Messungen von YUAN ET AL. (2000) den Schluss zu, dass die Kruste im N der Puna nur etwa 55 - 60 km mächtig ist. Ebenso führten teleseismische Tomographien von HEIT (2005) und HEIT ET AL. (2007) zu dem Ergebnis, dass die Krusten-Mantel-Grenze unter dem südlichen Altiplano und der Puna bei ~ 60 - 65 km liegt und die Tiefe der Mohorovičić-Diskontinuität weniger stark variiert, als bisher angenommen. Gravimetrische Experimente von FUKAO ET AL. (1989) und KONO ET AL. (1989) im N sowie von GÖTZE ET AL. (1994) und GÖTZE & KIRCHNER (1997) im S und Zentrum des Plateaus ergaben ähnliche Resultate. Den Autoren nach beträgt die Krustenmächtigkeit im Altiplano ~ 65 km und in der Puna ~ 56 km. Im Kontrast dazu gilt die Kruste unter dem Subandin als 43 - 47 km (BECK ET AL., 1996) und unter dem Andenvorland nur als 38 - 40 km mächtig (GIESE ET AL., 1999), was der durch Flächenbilanzierung ermittelten initialen Krustendicke nahe kommt.

Im Vergleich zur Krustendicke in der NVZ und SVZ von etwa 30 – 40 km (s. Tab. 1), ist die Kruste der CVZ ungefähr doppelt so mächtig. Erklärt wird das durch **Krustenverdickung**, deren Entwicklung durch verschiedene Prozesse gesteuert wird. Dazu gehört in erster Linie die **tektonische Verkürzung** (ROEDER, 1988; REUTTER ET AL., 1988; ISACKS, 1988; SHEFFELS, 1990; SCHMITZ, 1994; KLEY ET AL., 1997; KLEY & MONALDI, 1998; COUTAND ET AL., 2001; MÜLLER ET AL., 2002; ELGER, 2003), der unstrittig der größte Anteil an der oberkrustalen Krustenverdickung zugeschrieben wird. Der Betrag der tektonischen Verkürzung wurde auf Basis der initialen und geophysikalisch bestimmten Krustenmächtigkeit durch Flächenbilanzierung errechnet. Die ermittelten Verkürzungsbeträge sind in Altiplano und Puna jedoch verschieden und nehmen von N nach S stark ab. So bilanzierten z. B. KLEY & MONALDI (1998) die Krustenverkürzung im Altiplano auf 220 - 230 km und in der Puna auf 110 - 150 km. Den Autoren zufolge lassen sich damit 70 - 80 % der rezenten Krustendicke erklären. In Gegensatz dazu sind GIESE ET AL. (1999) der Ansicht, dass bei Verkürzungen von 250 - 300 km der Beitrag der tektonischen Verkürzung am Krustenquerschnitt in der Größenordnung von nur 50 bis 55 % liegt.

Während die Oberkruste durch spröde Deformation verkürzt und verdickt wurde, wird insbesondere im Altiplano von einer Entkopplung und Verdickung der Unterkruste durch duktile Deformation ausgegangen (ISACKS, 1988; GUBBELS ET AL., 1993; ALLMENDINGER & GUBBELS, 1996). Als Ursache gilt die rheologische Schwächung der Unterkruste durch den Anstieg des Wärmeflusses, was die Unterschiebung des kälteren und deshalb rigideren Brasilianischen Schildes um mindestens 150 km nach W ermöglichte (ROEDER, 1988; SCHMITZ, 1994; WATTS ET AL., 1995; LAMB ET AL., 1997; BECK & ZANDT, 2002). Obwohl die Vorlandunterschiebung

bisher nur für den nördlichen Plateau-Teil angenommen wurde, zeigen teleseismische Messungen von HEIT (2005), dass dieser Prozess auch im Bereich der Puna stattgefunden haben könnte.

Als Prozesse, die das verbleibende Defizit erklären können, gelten **magmatische Addition** inklusive **unterkrustaler Magmenanlagerung** (JAMES, 1971B; THORPE ET AL., 1981; REYMER & SCHUBERT, 1984; FRANCIS & HAWKESWORTH, 1994; PETFORD ET AL., 1996). Nach Schätzungen von FRANCIS & HAWKESWORTH (1994) beträgt der magmatische Anteil am andinen Krustenquerschnitt seit dem mittleren Miozän nur ~ 1,5 %. Andererseits kalkulierten LAMB & HOKE (1997) den magmatischen Anteil im Bereich des vulkanischen Bogens auf bis zu 40 %.

Zudem wurden **tektonische Addition** (BABY ET AL., 1997; ALLMENDINGER ET AL., 1997; GIESE ET AL., 1999) und **unerkannte präneogene Verkürzung** (z. B. HORTON & DECELLES, 1997) als weitere Prozesse diskutiert.

GIESE ET AL. (1999) sind jedoch der Ansicht, dass alle genannten Prozesse nur einen Anteil von insgesamt ~ 5 % an der Krustenverdickung haben. Weitere 15 - 20 % schreiben sie daher einer partiellen Serpentinisierung des Mantelkeils zu. Diese hat zur Folge, dass in seismischen oder seismologischen Experimenten Mantel- als Krustenmaterial detektiert wird, was als **Pseudoverdickung** der Kruste bezeichnet werden kann. Übrig bleibt ein Defizit von etwa 20 bis 30 % das derzeit nicht erklärt werden kann.

Ein weiterer Mechanismus, der zur Entstehung des Altiplano-Puna-Plateaus beitrug, wird in der **isostatischen Hebung** der Lithosphäre gesehen. Dem liegt zugrunde, dass eine Abnahme der Dichte in der Lithosphäre zu einem isostatischen Ausgleich und damit zu deren Hebung führte. Als Ursache der Dichteabnahme wird ein höherer Wärmefluss angenommen, der durch verstärkten Magmatismus und die Ausdünnung der Lithosphäre infolge der Herausbildung eines konvektiven Mantelkeils erzeugt wurde und eine **thermische Expansion** oder Volumenzunahme zur Folge hatte (z. B. ISACKS, 1988; SEMPERE ET AL., 1990; ALLMENDINGER ET AL., 1997). Nach WHITMAN ET AL. (1992) und GRAEBER & ASCH (1999) reicht dieser asthenosphärische Mantelkeil unter dem Altiplano sogar bis an die Unterkrustenbasis (s. Abb. 2).

Südlich von 23° S ist nach WHITMAN ET AL. (1992, 1996), KAY & KAY (1993) und KAY ET AL. (1994) der Bereich ausgedünnter Lithosphäre wesentlich breiter und reicht vom magmatischen Bogen bis unter die Ostkordillere (s. Abb. 5). Die Autoren diskutierten diesen Asthenosphärenverlust als **Delamination** (BIRD, 1979). Diesem Modell zufolge lösen sich Teile der kalten und tektonisch verdickten kontinentalen Lithosphäre an existierenden Diskontinuitäten ab und versinken aufgrund gravitativer Instabilität in der Asthenosphäre (HOUSEMAN ET AL., 1981). Das hat eine weitere Dichteabnahme der Lithosphäre und eine zusätzliche isostatische Heraushebung zur Folge, was den Höhenunterschied zwischen Altiplano und Puna erklären könnte.

Als Hauptargument für eine Delamination gilt vor allem die von WHITMAN ET AL. (1992, 1996) ermittelte starke seismische Dämpfung in der Lithosphäre der Puna (Abb. 5), deren Verteilung durch Messungen von GRAEBER & ASCH (1999), SCHURR (2000) und SCHURR ET AL.

(2003) präzisiert wurde. Entsprechende Anomalien können als fluide und/oder Schmelzen interpretiert werden, die einen erhöhten Wärmefluss in der Lithosphäre anzeigen.

Dass in der Lithosphäre von Altiplano und Puna erhöhte Fluidgehalte auftreten, belegen auch geomagnetische und magnetotellurische Untersuchungen von *SCHWARZ & KRÜGER (1997)*.

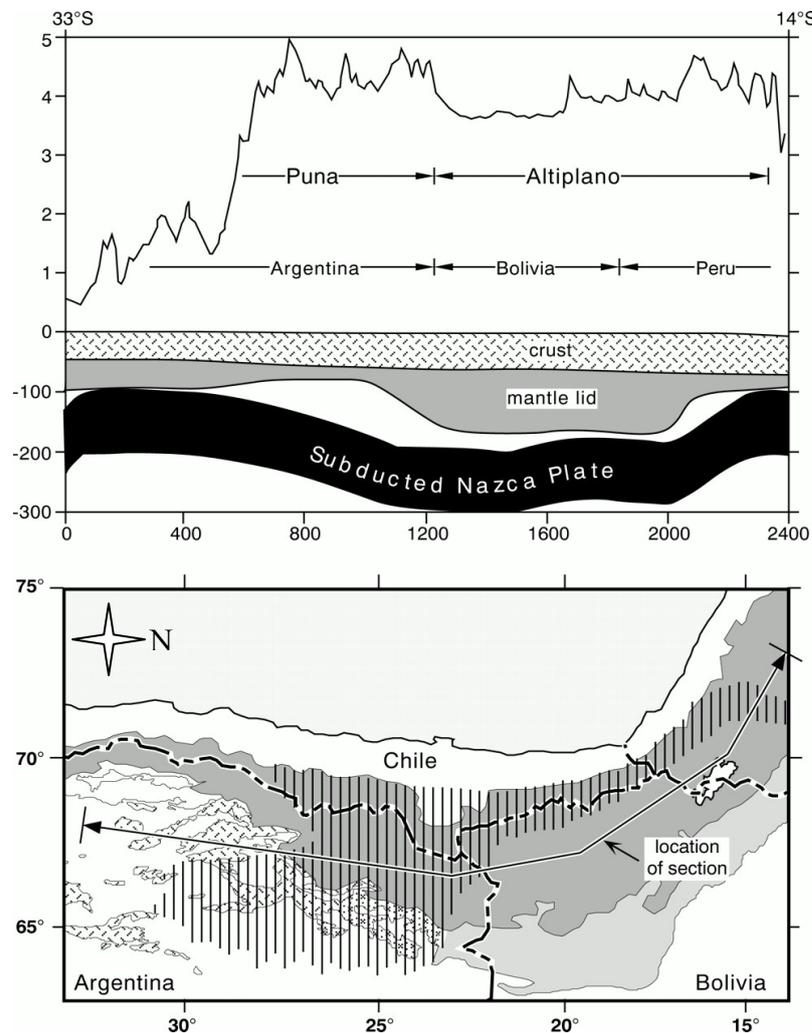


Abb. 5 oben: Modellierter Mächtigkeit der Lithosphäre entlang des Streichens der Zentralen Anden im Vergleich zur Topographie nach *WHITMAN ET AL., 1992; 1996* (aus: *ALLMENDINGER ET AL., 1997*)

unten: Die schraffierte Fläche in der Karte zeigt den Bereich besonders hoher seismischer Dämpfung entlang der Zentralen Anden nach *WHITMAN ET AL., 1992; 1996* (aus: *ALLMENDINGER ET AL., 1997*).

Zudem wurden auch Unterschiede in der Topo- und Physiographie von Puna und Altiplano (*ISACKS, 1988*), die geochemischen Signaturen der Puna-Vulkanite (*KAY & KAY, 1993; KAY ET AL., 1994*), die Geometrie der Unterplatte (*CAHILL & ISACKS, 1992*), der tektonische Stil und der Deformationsablauf als Argumente für eine Delamination herangezogen.

Unter der Puna gilt eine delaminierte Lithosphäre mit < 100 km Mächtigkeit (*KAY & KAY, 1993; WHITMAN ET AL., 1992*) inzwischen als weithin akzeptiert. Darüber hinaus diskutierten *BECK & ZAND (2002)* eine Delamination auch unter dem östlichen Altiplano. Das Modell von *WHITMAN ET AL. (1992, 1996)* sieht für diesen Bereich dagegen keine Delamination vor und geht von der Lithosphären-Asthenosphären-Grenze bei ~ 150 km Tiefe aus.

Ein bisher kaum beachteter Aspekt der Plateau-Entwicklung ist die aufgrund mariner und terrestrischer magnetischer Messungen von *YANEZ ET AL. (2001)* rekonstruierte alttertiäre Subduktion des aseismischen Juan Fernández-Rückens im Bereich des heutigen Altiplano-Puna-Plateaus. Welchen Einfluss diese Subduktion auf die Bildung des Plateaus hatte, ist bisher noch nicht untersucht worden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich im Bereich der Kollisionszone der Subduktionswinkel erheblich verflachte. Das dürfte wiederum zur Ausbildung eines Akkretionskeils vor der Küste, zur Verdrängung des konvektiven Mantelkeils, zur temporären Veränderung des Vulkanismus und zu besonderen tektonischen Ereignissen geführt haben.

2.2.1.2 Die tektonische Entwicklung der Puna

Die Herausbildung des Altiplano-Puna-Plateaus erfolgte überwiegend im Tertiär und Quartär durch eine progressive tektonische Verkürzung und Verdickung der kontinentalen Kruste in Verbindung mit einer thermisch induzierten isostatischen Heraushebung der Lithosphäre.

Der Deformationsprozess begann bereits in der Oberkreide am westlichen Kontinentalrand, erreichte im Paläozän das Atacama-Becken, im Eozän das westliche Altiplano und im späten Oligozän die Ostkordillere (*COUTAND ET AL., 2001*). Dabei verlief die Deformation weder kontinuierlich noch homogen oder geradlinig, sondern wurde durch wechselnde Konvergenzraten und Richtungen der subduzierten Unterplatte gesteuert, sowie von Krusten- und Strukturheterogenitäten in der Ober- und Unterplatte beeinflusst.

In der Puna lassen sich die ersten Anzeichen der Verkürzung im späten Eozän (NE-Puna) und während des Überganges vom Eozän zum Oligozän (Ostkordillere) nachweisen (*COUTAND ET AL., 2001*). Es handelt sich hierbei um die Folgen der als **inkaische Phase** bezeichneten Deformation (*STEINMANN, 1929; NOBLE ET AL., 1979*), die größere Verkürzungsraten nur in der Präkordillere hinterließ (*GÜNTHER, 2001*). In dieser Zeit wandelte sich das vor Beginn des Deformationsprozesses noch durch Extension geprägte System in ein kompressives Regime um. Als Ursache für den Beginn dieser Kompression gilt allgemein eine höhere Konvergenzrate und veränderte Konvergenzrichtung der Farallon-Platte, die zu Beginn des Miozäns in die Nazca- und die Cocos-Platte zerbrach.

Im Neogen erfuhr die Puna-Kruste dann auch ihre stärkste horizontale Verkürzung und vertikale Verdickung. Für diesen Zeitraum lassen sich im Wesentlichen drei bedeutende Deformationsphasen unterscheiden. Die erste, die **Pehuenche-Phase**, begann im unteren bis mittleren Miozän. Darauf folgten im mittleren bis späten Miozän die **Quechua-Phase** und im Pliozän bis Pleistozän die **Diaguíta-Phase** (*COIRA ET AL., 1982; SALFITY ET AL., 1984; SEMPERE ET AL., 1990; SALFITY & MARQUILLAS, 1994*). In den beiden jüngeren Deformationsphasen wurden die höchsten Verkürzungsbeträge erreicht (*SCHEUBER ET AL., 1994*), wobei die Kompression zur Ausbildung zahlreicher großer Auf- und Überschiebungen führte. In Verbindung damit entstanden in der Puna viele strukturell isolierte intramontane Becken (*JORDAN & ALONSO, 1987; ADELMANN, 2001*), in denen sich mit der Zeit bis zu 5 km mächtige Sedimente ablagerten (*ALONSO ET AL., 1991*), die wirtschaftlich bedeutende Bor-Lagerstätten enthalten.

Während sich diese Kompressionen in der südlichen Puna bis ins Pliozän nachweisen lassen (MARRETT ET AL., 1994; KRAEMER ET AL., 1999), verlieren sie sich im südlichen Altiplano und in der nördlichen Puna bereits im oberen Miozän (GUBBELS ET AL., 1993; CLADOUHOS ET AL., 1994). Gleichzeitig ging in der N-Puna das kompressive Regime in ein vorwiegend extensio- nales System über, in dem Ab- und Seitenverschiebungen dominierten, welche bevorzugte Aufstiegswege für die jungen basischen bis intermediären Vulkanite schufen. In der zentralen und südlichen Puna setzte dieser Prozess erst im oberen Pliozän ein (MARRETT ET AL., 1994).

2.2.1.3 Die geologische Entwicklung der Puna

Gesteine aus der **Unterkruste** sind in der Puna selbst nicht aufgeschlossen. Sie kommen aber vereinzelt als xenolithische Granulite in ultrabasischen Vulkaniten vor, die mit dem kretazi- schen Vulkanismus des Salta-Rifts assoziiert werden (LUCASSEN ET AL., 1999A). Die Xenolithe sind von granitoider bis basischer Zusammensetzung und geochemisch mit dem proterozo- isch-paläozoischen Basement vergleichbar. Den Autoren zufolge besitzen sie wahrscheinlich ein proterozoisches Ausgangsgestein, das dem regionalen Grundgebirge sehr ähnlich war und in der Oberkreide granulit-faziell überprägt wurde.

Während die Datenlage über die zentralandine Unterkruste eher dürftig ist, weiß man über die **Oberkruste** wesentlich besser Bescheid (s. Abb. 6). Der älteste Teil der Oberkruste besteht aus einem heterogenen proterozoischen bis frühpaläozoischen Grundgebirge, das oft die Basis für die känozoischen Sedimentbecken und Vulkanite bildet. Nach LUCASSEN ET AL. (2002B) durchlief die kontinentale Kruste bis zum Mesozoikum mehrere Orogenese-Zyklen und wurde meist intensiv deformiert und unterschiedlich stark metamorph überprägt. Im NW von Argentinien tritt dieses metamorphe oder kristalline Basement in weiten Teilen der Ostkordillere, des Subandins und der Sierras Pampeanas in Serien von schmalen Gebirgszügen auf. In der Puna selbst ragt nur vergleichsweise wenig kristallines Basement aus der jüngeren Plateau-Bedeckung heraus. Es handelt sich dabei zumeist um Gneise, Metabasite, Glimmerschiefer, Phyllite sowie Metagrauwacken in die Granitoide und Aplite eingeschaltet sind (KRAEMER ET AL., 1999; VOSS, 2000; COUTAND ET AL., 2001). Diese Metamorphite, deren Protolith-Alter allgemein als proterozoisch angesehen wird (DAMM ET AL., 1994), haben vor ~ 500 Ma, an der Wende vom Oberkambrium zum Unterordovizium, eine maximal amphibolit-fazielle Überprägung erfahren, so dass von einer granulit-faziellen Überprägung der Unterkruste ausgegangen werden muss (LUCASSEN ET AL., 2000).

Zum Grundgebirge gehören auch bis zu 4.000 m mächtige Sedimente und Metasedimente aus dem frühen **Paläozoikum** (BREITKREUZ ET AL., 1989; BAHLBURG, 1990), die im Oberordovi- zium bis Untersilur zwar deformiert, aber höchstens anchimetamorph überprägt wurden. Sie bestehen zumeist aus turbiditischen Sand-, Silt- und Tonsteinen mit Konglomerat-Lagen, in die z. T. mächtige, etwa gleichaltrige basische Vulkanite oder Metabasite eingebettet wurden (MON & HONGN, 1991; ZIMMERMANN ET AL., 1996; ZIMMERMANN & BAHLBURG, 2003 u. a).

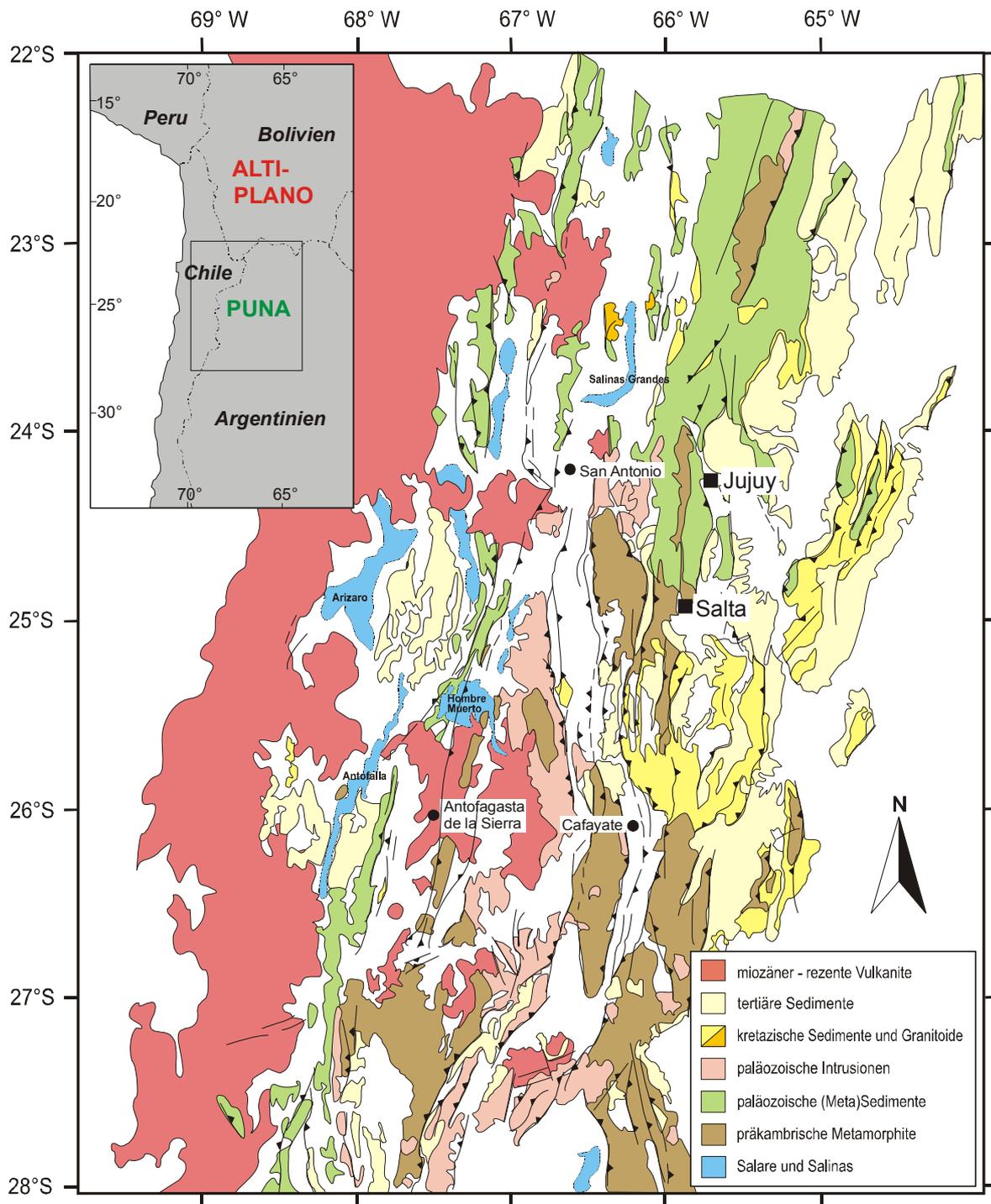


Abb. 6: Darstellung der geologischen Karte des Puna-Plateaus mit angrenzender West- und Ostkordillere in den südlichen Zentralen Anden (modifiziert nach *MON & SALFITY, 1995*).

Wie detailliertere Untersuchungen von *KRAEMER ET AL. (1999)*, *VOSS (2000)* und *ADELMANN (2001)* zeigen, stehen in der S-Puna über dem kristallinen Basement vereinzelt ~ 200 m mächtige permo-karbone Sedimente an. Dazu gehören Konglomerate, Sand- und Siltsteine sowie Tuffe. In der N-Puna fehlen bis auf eine etwa 120 m mächtige Folge devonischer Vulkanite, die nur kleinräumig verbreitet sind, weitere spätpaläozoische Ablagerungen.

Gesteine aus dem *Mesozoikum* kommen zwar häufiger vor, existieren aber überwiegend am östlichen Plateau-Rand (COUTAND ET AL., 2001). Sie bestehen meist aus bis zu 900 m mächtigen kontinentalen und alluvialen oder limnischen bis flachmarinen Sedimenten, die infolge der kretazischen Extension im Bereich des Salta-Rifts ihre größte Verbreitung fanden. Überwiegend sind es eisenoxidreiche Sandsteine, Kalke und Mergel. Auf dem Plateau selbst treten die jurassischen Kalke, Mergel und Sandsteine eher kleinräumig auf und enthalten oft vulkanische Laven. Zudem kommen neben triassischen magmatischen Gängen, welche häufig die permo-karbonen Sedimente durchziehen, einzelne granitische Intrusionen kretazischen Alters vor, die in ordovizischen Gesteinen eingebettet sind.

Gesteine aus dem *Känozoikum* sind aufgrund der im Eozän einsetzenden stärkeren Kompression und Reliefbildung sowie durch den aufkommenden Vulkanismus auf dem Altiplano-Puna-Plateau weit verbreitet. Während im Paläozän im Gebiet der Puna noch lakustrine Sedimentation vorherrschte, bei der sich überwiegend Mergel und Pelite absetzten (MARQUILLAS & SALFITY, 1989; DEL PAPA & MARQUILLAS, 1990), fand ab dem Eozän auf dem sich langsam hebenden Plateau vor allem intrakontinentale Sedimentation statt. Dabei lagerten sich im Verlauf des späten Eozäns bis späten Oligozäns im S noch einige Pelite, sonst aber Konglomerate und Sandsteine mit Tuffschichten ab (JORDAN & ALONSO, 1987; KRAEMER ET AL., 1999; VOSS, 2000). Im späten Oligozän bis frühen Miozän kamen basische Laven, dazitische Tuffe, vulkanoklastische Sedimente, alluviale Schuttfächer und Dünen sands hinzu (VANDERVOORT ET AL., 1995; KRAEMER ET AL., 1999).

In der N-Puna wurde im frühen bis mittleren Miozän ein bis zu 2.000 m mächtiger kontinentaler Detritus abgelagert, dessen Aufkommen bis zum Plio-Pleistozän deutlich abnahm oder ganz aussetzte. In der südlichen Puna sind die miozänen Sedimente ebenfalls mächtig. Wie in der nördlichen Puna bestehen sie vorwiegend aus Peliten und Evaporiten, die in Salzseen abgelagert wurden (ALONSO ET AL., 1991; VANDERVOORT ET AL., 1995). Im Pliozän kamen zu diesen Ablagerungen 500 m mächtige Konglomerate und vulkanoklastische Sedimente hinzu, die im späten Pliozän bis Pleistozän von Ignimbriten und pyroklastischen Einheiten abgelöst wurden. Die lakustrinen und fluviatilen Ablagerungen setzten sich im Pleistozän über die gesamte Puna verteilt fort, wobei Salare und Salinas, alluviale Schwemmfächer, Dünen sowie Sinterterrassen entstanden (KRAEMER ET AL., 1999; VOSS, 2000; ADELMANN, 2001). Anhaltende magmatische Aktivität ließ weitere vulkanoklastische Ablagerungen, Aschen, Tuffe, Ignimbrite und Laven hinzukommen.

2.2.2 Die zentralandine magmatische Entwicklung

Magmatische Gesteine existieren im Gebiet der heutigen südlichen Zentralanden mindestens seit dem unteren Paläozoikum, als die Region noch am Rand des Gondwana-Kontinents lag. Das dokumentieren saure bis basische Magmatite und vulkanoklastische Sedimente ordovizischen Alters, z. B. aus dem Cordón de Lila (N-Chile) oder der Faja Eruptiva de la Puna (DAMM ET AL., 1990, 1994; COIRA ET AL., 1999) bzw. aus dem von KLEINE ET AL. (2004) untersuchten Complejo Igneo Pocitos (beide NW-Argentinien).

Der älteste während der andinen Orogenese durch Subduktion erzeugte magmatische Bogen entstand vom unteren Jura bis zur Unterkreide im Bereich der chilenischen **Küstenkordillere** (SCHEUBER ET AL., 1994). Dabei bildete sich in einem extensionalen tektonischen Regime ein inselbogen-ähnlicher Vulkanbogen aus. Da es keine Hinweise auf eine signifikante Krustenverdickung durch tektonische Einengung oder unterkrustale Magmenanlagerung gibt, ist nach HASCHKE ET AL. (2006) von einer Krustenmächtigkeit von 30 - 35 km auszugehen.

Ab der Unterkreide verlagerte sich die vulkanische Front kontinuierlich nach E, bis sie in der mittleren Kreide das heutige **Längstal** erreichte. Während dieser Zeit betrug die Krustendicke etwa 35 km (HASCHKE ET AL., 2006). Der Wechsel von flachmariner zu terrestrischer Sedimentation (SCHEUBER, 1994) weist allerdings darauf hin, dass eine Hebung der Sedimentationsbasis über den Meeresspiegel erfolgte.

In der Oberkreide begann die vulkanische Aktivität in der heutigen **Präkordillere** (HERRMANN & ZEIL, 1989; ANDRIESSEN & REUTTER, 1994; HASCHKE, 1999). Ungefähr gleichzeitig erschienen etwa 130 km östlich der Vulkanfront erste alkaline Magmatite (HEUMANN ET AL., 1993; CHARRIER & REUTTER, 1994), was für extensionale Bedingungen im damaligen *Back-arc*-Bereich spricht. Im unteren Paläozän erreichte der Vulkanismus in der Präkordillere seinen ersten Höhepunkt, gefolgt von einem Stadium geringer magmatischer Aktivität im unteren Eozän, bis die Aktivität im mittleren Eozän zu einem zweiten Maximum gelangte (DÖBEL ET AL., 1992; HASCHKE, 1999). Im Verlauf dieser zwei Hauptphasen verlagerte sich der *Arc* etwa 20 - 50 km weiter nach E und die Kruste erfuhr aufgrund magmatischer Krustenneubildung und tektonischer Verkürzung (GÜNTHER, 2001) eine Verdickung auf ~ 37 - 45 km (HASCHKE & GÜNTHER, 2003).

Auf die eozäne Periode folgte wiederum eine kurze Phase eingeschränkter Aktivität, bis im unteren Oligozän der Vulkanismus in der **Westkordillere** einsetzte (REUTTER ET AL., 1988), wo er bis heute anhält. In dieser Zeit bildeten sich hier vorwiegend langlebige Stratovulkane und assoziierte Domkomplexe, die meist andesitische bis dazitische Laven und/oder Pyroklastite förderten, aber auch unterschiedlich voluminöse dazitische bis rhyolitische Ignimbrite.

Ab dem oberen Oligozän kam es zu einer Ausbreitung des Vulkanismus vom *Arc* nach E auf das **Altiplano-Puna-Plateau**. Diese großflächige Erweiterung der vulkanischen Aktivität wird allgemein auf die Ausdehnung der Schmelzbildungszone infolge einer deutlichen Verflachung des Subduktionswinkels zurückgeführt (PILGER, 1984; COIRA ET AL., 1993; MPODOZIS ET AL., 1995). Zu dieser Zeit setzte auch der letzte große Schub zur Krustenverdickung auf ca. 60 - 70 km ein (WIGGER ET AL., 1994; ZAND ET AL., 1994; YUAN ET AL., 2000; HEIT, 2005).

Wie im Altiplano (SOLER & JIMÉNEZ, 1993), begann der tertiäre *Back-arc*-Vulkanismus in der Puna zwar bereits im oberen Oligozän, breitete sich jedoch erst ab dem mittleren Miozän wesentlich auf den gesamten Bereich aus (PILGER, 1984; COIRA ET AL., 1993; KAY ET AL., 1994; KRAEMER ET AL., 1999; SCHNURR, 2001; CAFFE ET AL., 2002), wo die Aktivitätsphase im mittleren Miozän ein Maximum erreichte. Bei den in dieser Phase geförderten Vulkaniten handelt es sich meist um differenzierte andesitische bis rhyolitische Laven oder Pyroklastite aus Stra-

tovulkanen, dazitische Dom-Laven und großvolumige dazitische Ignimbrite (*COIRA ET AL., 1993; CLADOUHOS ET AL., 1994; CAFFE ET AL., 2002*).

Zu einer weiteren Phase erhöhter vulkanischer Aktivität kam es vom oberen Miozän bis zum unteren Pliozän sowohl im *Arc*- als auch im *Back-arc*-Bereich. Dabei wurden entlang großer NW-SE streichender transandinener Lineamente, wie dem Lipez-, dem Calama-Olacapato-El Toro- und dem Archibarca-Lineament, komplexe stratovulkanische Zentren mit basaltisch-andesitischer bis dazitischer Zusammensetzung angelegt (*MATTEINI ET AL., 2002*) und großvolumige Ignimbrite eruptierten (*SPARKS ET AL., 1985; FRANCIS ET AL., 1989; DE SILVA, 1989; DE SILVA & FRANCIS, 1989; ORT ET AL., 1996; LINDSAY ET AL., 2001; PETRINOVIC ET AL., 2005*).



Abb. 7:

oben: die zum Arc gehörigen Stratovulkane Miscanti (rechts) und Chiliques (links)

mitte: der plio- bis pleistozäne Back-arc-Vulkan Cachamani (An-04)

unten: Erosionsreste des pliozänen Galan-Ignimbrits nahe des Ortes Antofagasta de la Sierra

Eine letzte relativ schwache Phase vulkanischer Aktivität in den Zentralanden begann im unteren Pliozän und ging bis ins Holozän bzw. ist noch rezent aktiv. In dieser Zeit wurden im *Arc* Domkomplexe und Stratovulkane generiert oder reaktiviert (DE SILVA & FRANCIS, 1991). Im *Back-arc* entstanden gleichzeitig kleinvolumige mono- bis polygenetische Zentren in Form von Schlackekegeln und Lavaströmen mit basaltisch-andesitischem bis basaltischem Typus. Letztere kommen zwar vereinzelt auch im Altiplano (SOLER ET AL., 1992; DAVIDSON & DE SILVA, 1995) und in der N-Puna vor (SCHWAB & LIPPOLD, 1974; COIRA & PARIS, 1981; KNOX ET AL., 1989; DÉRUELLE, 1991; COIRA ET AL., 1993), hauptsächlich treten sie aber in der S-Puna auf (KRAEMER ET AL., 1999; SEGGIARO & HONGN, 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002).

Gebunden ist dieser basische bis intermediäre Vulkanismus an orogen-parallele Extensionen (CLADOUHOS ET AL., 1994; KRAEMER ET AL., 1999; RILLER ET AL., 2001; ADELMANN, 2001), die seit dem mittleren Miozän die Plateaubildung zunehmend beeinflussten. Gleichzeitig eruptierten in der Puna klein- bis großvolumigere Ignimbrite mit dazitischer bis rhyolitischer Zusammensetzung (SPARKS ET AL., 1985; FRANCIS ET AL., 1989; KRAEMER ET AL., 1999; SIEBEL ET AL., 2001; SCHMITT ET AL., 2001; SCHNURR, 2001) und der Stratovulkan Tuzgle, der anfänglich Ignimbrite und später basaltisch-andesitische bis dazitische Laven förderte (KNOX ET AL., 1989; COIRA & KAY, 1993).

Fasst man die vulkanische Aktivität im *Arc*- und *Back-arc*-Bereich der südlichen CVZ seit der Bildung der Westkordillere zusammen (s. Abb.7), heißt das:

- (1) Hauptsächlich im Bereich des vulkanischen Bogens, vereinzelt aber auch im *Back-arc*-Bereich, kommen seit dem Oligozän bis Miozän komplexe **Stratovulkane** mit dazitisch bis andesitisch zusammengesetzten Förderprodukten vor.
- (2) Primär im *Back-arc*-Bereich, aber auch am E-Rand des Vulkanbogens eruptierten vom unteren Pliozän bis ins Pleistozän kleinvolumige **mono-** bis **polygenetische Zentren** und **Lavaströme** mit basaltischer bis basaltisch-andesitischer Zusammensetzung.
- (3) Von N nach S zunehmend entstanden ab dem oberen Oligozän bis ins Pleistozän im *Arc* und *Back-arc* zumeist dazitische **Lava-Dome** und **Calderen-Komplexe**, die z. T. große Mengen an dazitischen bis rhyolitischen **Ignimbriten** förderten.

3 GESTEINSPROBENNAHME

In NW-Argentinien wurden zwischen 23° 50' - 26° 45' S und 66° 10' - 68° 13' W, in Höhen von 3.100 bis 4.550 m ü. NN, zwanzig verschiedene postmiozäne Gesteine von monogenetischen Lavaströmen und komplexen Vulkanzentren beprobt (s. Tab. 2 und Abb. 9). Es handelt sich dabei ausschließlich um Olivin/Pyroxen-reiche vulkanische Laven mit basaltischer bis andesitischer Zusammensetzung (s. Kap. 5.3).

Eine Sonderstellung nimmt die von Friedrich Lucassen (GFZ Potsdam) zur Verfügung gestellte Probe A-104 ein. Sie stammt aus dem westlichen Randbereich des heutigen Salta-Beckens (~ 25° 50' W, ~ 65° 35' S) aus etwa 1.800 m Höhe. Im Unterschied zu den anderen Proben handelt es sich dabei um einen peridotitisch zusammengesetzten Mantelxenolith (LUCASSEN ET AL., 2002A, 2005). Die Untersuchung dieser Probe ermöglicht erstmalig Aussagen über die Edelgassignaturen des regionalen subkontinentalen lithosphärischen Mantels (engl.: „*subcontinental lithospheric mantle*“ = SCLM).

Die Hauptkriterien für die Probenauswahl waren neben dem basischen Chemismus ein möglichst geringes Alter, die Existenz von Olivin- oder Pyroxen-Phänokristallen im Gestein und eine Materialbedeckung der Probe von mindestens 0,5 m Mächtigkeit. Auf ein geringes Alter wurde aus einem geringen Verwitterungsgrad der Gesteine und einem guten Erhaltungszustand der Förderkanäle geschlossen. Die Bedeckung war notwendig, um die Proben vor hochenergetischer kosmischer Strahlung abzuschirmen, da diese Kernreaktionen (Spallation) auslöst, in deren Folge sich u. a. kosmogene Edelgasnuklide bilden, welche die primären magmatischen Edelgassignaturen überlagern (s. Kap. 6.1.1).

3.1 Beschreibung der einzelnen Vorkommen

3.1.1 Vulkansysteme und monogenetische Zentren in der N-Puna

In der nördlichen Puna wurden während der Probenkampagne vier komplexe Vulkane und ein monogenetisches Zentrum quartären Alters beprobt, die allesamt dem Einflussbereich der transandinen Olacapato-El Toro-Störungszone zugeordnet werden können (s. Abb. 9).

Zu den komplexen Vulkanzentren gehören der nordwestlich von San Antonio de los Cobres gelegene Stratovulkan *Cerro Tuzgle* (**Tuz**), die Vulkane *Cerro Negro de Chorrillos* (**Chor**) und *San Gerónimo* (**Ger**) südwestlich des Ortes sowie der Doppelvulkan *Los Gemelos* (**Pom**) beim Dorf La Poma. Letzterer liegt bereits im Bereich der Ostkordillere. Das monogenetische Zentrum *Pie de Rincón* (**Rin**) befindet sich dagegen am westlichsten Rand der Puna, am Fuße des bereits zur Westkordillere gehörenden Stratovulkans Rincón.

3.1.2 Monogenetische Zentren in der Arizaro-Region

Zwischen 24° - 25° S und 67° - 68° W liegt nahe der Grenze zu Chile der Salar de Arizaro. Bei ihm handelt es sich um den flächengrößten Salar der Puna. In der Umgebung des Salars befinden sich einige wenige monogenetische Zentren, welche die jüngsten magmatischen

Ereignisse in der Region darstellen. Dabei handelt es sich überwiegend um quartäre Lavaströme mit einer Größe von $< 1 \text{ km}^2$.

Benannt nach Lokalitäten in der näheren Umgebung wurden monogenetische Zentren bei der *Estación Caipe (Cai)*, der *Mina La Casulidad (Cas)*, der *Estación Chiculaqui (Chuc)* und der *Vega Chascha (Chas)* beprobt. Da nördlich dieser Region die Westkordillere weiter nach E versetzt ist - sie weicht dort der so genannten Atacama-Depression aus - handelt es sich um die am westlichsten gelegenen Probenlokalitäten dieser Arbeit.



Abb. 8: Typisch ausgebildeter quartärer Lavaström eines monogenetischen Zentrums südlich des Salar de Antofalla (An 74). Im Hintergrund der Stratovulkan Cerro Peinado.

3.1.3 Monogenetische Zentren in der Antofalla-Region

Im S der Puna liegt zwischen der Sierra de Calalaste im E und der Westkordillere im W der Salar de Antofalla. Mit einer Länge von etwa 150 km und einer maximalen Breite von 13 km ist seine Form außergewöhnlich, was seine Ursache in der regionalen Extensionstektonik hat. Strukturell gebunden ist der Salar an ein System von zahlreichen, meist NNE - SSW streichenden, zum Beckenrand hin parallel verlaufenden Abschiebungen, die von *VOSS (2000)* und *ADELMANN (2001)* ausführlich dokumentiert wurden. Den Autoren zufolge verläuft vom südlichen Salar-Ende aus eine markante Abschiebung nach SSW zum Vulkan Cerro Peinado, der ein Alter von $0,2 \pm 0,09 \text{ Ma}$ (*SEGGIARO ET AL., 1999*) besitzt. Entlang dieses Lineaments kommen, tektonisch unbeeinflusst, mehrere junge monogenetische Zentren vor, deren geringer Verwitterungsgrad auf ein Alter von $< 1 \text{ Ma}$ hinweist.

Drei der Lavaströme wurden beprobt und näher untersucht. Der nördlichste, der auch den Salar nach Süden begrenzt, wurde als *Fin de Antofalla (FdA)* bezeichnet. Weiter südliche folgen *Sur de Antofalla (An 74, Abb. 8)* und *Laguna del Peinado (An 75)*. Die monogeneti-

schen Zentren FdA und An 74 wurden von verschiedenen Bearbeitern datiert, führten aber zu stark abweichenden Ergebnissen. So liegt nach *KRAEMER (1999)* das Ar/Ar-Alter von FdA bei $0,2 \pm 0,1$ Ma und von An 74 bei $4,68 \pm 0,08$ Ma. *RISSE ET AL. (ACCEPTED)* kam mit $0,6 \pm 0,1$ Ma dagegen auf ein höheres Ar/Ar-Alter von FdA, was in Verbindung mit den angegebenen Koordinaten für eine Verwechslung von FdA und An 74 durch *KRAEMER (1999)* spricht. Das unterstreicht auch das von *NIEDERMANN (PERS. COM.)* an einer Oberflächenprobe von An 74 gemessene Bestrahlungsalter von $0,045 \pm 0,005$ Ma.

3.1.4 Mono- und polygenetische Zentren nahe Antofagasta de la Sierra

Etwa 50 km östlich des Salar de Antofalla und 20 km östlich der Sierra de Calalaste liegt in einer weiten, mit Lockersedimenten bedeckten Ebene der Ort Antofagasta de la Sierra. In seiner Umgebung treten vermehrt junge basische bis intermediäre Vulkanite auf, die bis mehrere km² große schwarze Felder oder Campos Negros bilden. Zudem kommen z. T. bereits stark erodierte Ignimbrite vor, die vor ~ 2 Ma (*SPARKS ET AL., 1985*) von der nahen Galan-Caldera her die gesamte Region bedeckten (s. Abb. 7) und deren Zersetzungsprodukte sich heute in den weiten Schuttebenen wiederfinden lassen.

Beprobt wurden insgesamt sieben Vulkanzentren, wobei sechs südlich von Antofagasta de la Sierra und eines nahe der Sierra de Calalaste nordwestlich des Ortes liegen. Letzteres findet sich auf dem Weg zum Salar de Antofalla in der *Quebrada del Diablo (Diab)*. Südlich von Antofagasta haben an der Basis zweier Schlackenkegel, genannt *Volcán La Laguna (An 01a)* und *Volcán La Alumbraera (An 01b)*, zwei weitere Lavaströme ihren Ursprung. Weiter südlich folgen ein als *Volcánes del Jote (An 02)* bezeichneter polygenetischer Vulkankomplex, zu dem auch der solitäre monogenetische *Volcán Cachamani (An 04)* (s. Abb. 7) gerechnet werden kann, und der *Volcán Carachi Pampa (An 03)*. Im Süden des Dorfes El Peñon, nahe der Portada de Pasto Ventura, treten weitere kleinere monogenetische Zentren auf. Drei davon liegen direkt an einer NW - SE streichenden Störung die bis zum Vulkan Carachi Pampa im NW reicht. Beprobt wurde hier das mittlere Eruptionszentrum, benannt nach der nahe gelegenen *Laguna Pasto Ventura (An 05)*.

3.1.5 Mantelxenolithe im Bereich des Salta-Beckens

Wenige km nordöstlich der Stadt Cafayate kommen im Bereich der Quebrada de las Conchas am *Cerro Amarillo (A-104)* in kretazischen Sandsteinen ultrabasische Ganggesteine (Basanite) vor, in denen vereinzelt Mantelxenolithe enthalten sind. Diese Xenolithe wurden im Zusammenhang mit Arbeiten von *LUCASSEN ET AL. (2002A, 2005)* von den Autoren beprobt und für die Edelgasuntersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Xenolithe besitzen eine peridotitische Zusammensetzung (Spinell-Lherzolith) und wurden vor etwa 90 Ma von Magmatiten im Bereich des kretazischen Salta-Rifts gefördert (*LUCASSEN ET AL., 1999A, 2002A, 2005*). Geochemischen Untersuchungen der Autoren zufolge haben die Xenolithe ihren Ursprung in einem metasomatisch überprägten SCLM.

Tab. 2: Regionalisierung, Lokalisierung und Klassifizierung (s. Kap. 5.3) der Gesteinsproben sowie deren gemessene (mit Fehlerangabe) oder geologisch korrelierte Alter

Region	Probe	Lokalität	Gestein	Höhe [m ü. NN]	S-Breite	W-Länge	Alter [Ma]
<i>NW-Puna</i>	Rin 1 + 2	Pie de Rincón	Basalt - basalt. Andesit	4.085	23°53'51,4''	67°16'52,9''	< 1 (Geländebefund)
<i>NE-Puna</i>	Tuz	Tuzgle	Trachyandesit	4.550	24°04'11,3''	66°30'16,1''	0,1 + 0,1/- 0,3 (SCHWAB & LIPPOLD, 1974)
	Chor	Chorrillos	basalt. Trachyandesit (Shoshonit)	4.140	24°15'37,5''	66°25'01,6''	0,20 ± 0,15 (SCHWAB & LIPPOLD, 1974); 0,20 ± 0,08 (COIRA & PARIS, 1981)
	Ger	San Gerónimo	Trachyandesit (Shoshonit)	4.030	24°14'07,5''	66°25'41,6''	0,78 ± 0,10 (COIRA & PARIS, 1981)
	Pom 1 - 4	Los Gemelos	Trachybasalt - basalt. Trachyandesit (Absarokit)	3.100 - 3.260	24°44'58,7''	66°10'14,8''	< 1,3 (COIRA ET AL., 1993)
<i>Antofalla-Region</i>	FdA	Fin de Antofalla	basalt. Andesit	3.410	26°22'18,5''	68°03'54,5''	0,2 ± 0,1 (KRAEMER, 1999); 0,6 ± 0,1 (RISSE ET AL., ACCEPTED)
	An 74	Sur de Antofalla	basalt. Andesit	3.660	26°25'53,0''	68°05'08,3''	4,68 ± 0,08 (KRAEMER, 1999); 0,045 ± 0,005 (NIEDERMANN, PERS. COM.)
	An 75	Laguna del Pemadeo	basalt. Andesit	3.755	26°30'47,7''	68°05'34,9''	< 0,5 (Geländebefund); < 2 (KAY ET AL., 1997)
<i>Arizaro-Region</i>	Cai	Caipe	basalt. Andesit	3.495	24°42'01,7''	67°55'02,2''	< 1,3 (COIRA ET AL., 1993)
	Cas	Casulidad	basalt. Andesit	3.710	25°04'27,7''	68°12'50,9''	< 1 (RICHARDS & VILLENEUVE, 2002)
	Chas	Chascha	basalt. Andesit	3.710	25°08'29,6''	67°36'36,2''	0,2 ± ? (GONZALES, 1983)
	Chuc	Chuculaqui	basalt. Trachyandesit	3.675	24°48'48,7''	68°03'05,4''	< 1 (Geländebefund)
<i>Antofagasta-Region</i>	Diab	Quebrada del Diablo	basalt. Trachyandesit	3.775	25°57'25,9''	67°42'35,3''	< 0,5 (KAY ET AL., 1997); 4,3 ± 0,2 (RISSE ET AL., ACCEPTED)
	An 01a	La Laguna	basalt. Trachyandesit	3.410	26°07'02,3''	67°25'26,4''	< 2 (COIRA ET AL., 1993); 0,34 ± 0,06 (RISSE ET AL., ACCEPTED)
	An 01b	Alumbrera	basalt. Trachyandesit	3.340	26°11'25,2''	67°24'46,6''	< 0,34 (< 2, COIRA ET AL., 1993)
	An 02	El Jote	Basalt	3.200	26°21'16,2''	67°20'59,3''	3,2 ± 0,2 (RISSE ET AL., ACCEPTED)
	An 03	Carachi Pampa	basalt. Trachyandesit	3.120	26°26'27,5''	67°26'44,6''	0,75 ± 0,08 (RISSE ET AL., ACCEPTED)
	An 04	Cachamani	basalt. Trachyandesit	3.200	26°17'34,1''	67°24'31,2''	< 3,2 (Geländebefund)
	An 05	Pasto Ventura	Trachybasalt	3.730	26°42'24,5''	67°14'45,5''	1,3 ± 0,6 (MARRET ET AL., 1994)
<i>Salta-Becken</i>	A-104	Cerro Amarillo	Peridotit	~ 1.800	~ 25°50'	~ 65°35'	~ 90 (VIRAMONTE ET AL., 1999); LUCASSEN ET AL., 1999A, 2002A)

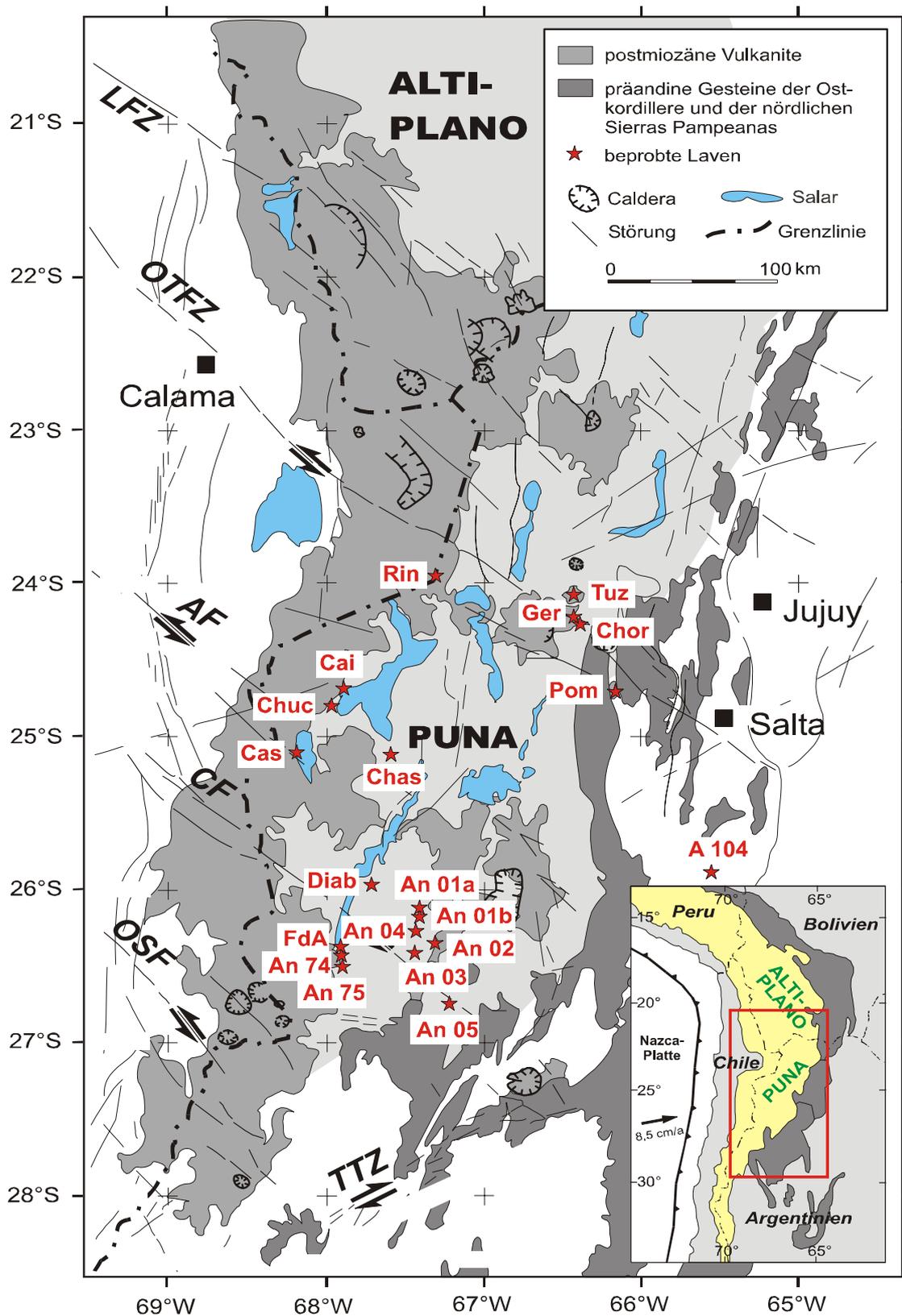


Abb. 9: Verteilung und Bezeichnung der beprobten Laven (vgl. Tab. 2) im südlichen Bereich der zentralen Anden zwischen 21° - 28° S und 65° - 69° W (Kartengrundlage modifiziert nach *PETRINOVIC ET AL., 2005*; LFZ: Lipez Fault Zone, OTFZ: Olacapato-El Toro Fault Zone, AF: Archibarca Fault, CF: Culampaja Fault, OSF: Ojos del Salado Fault, TTZ: Tucuman Transfer Zone).

4 PETROLOGIE

4.1 Petrographie

Da sich, bis auf geringe Unterschiede, die Strukturen, Texturen und der Mineralbestand der untersuchten basischen bis intermediären Vulkanite sehr ähnlich sind, können diese zusammenfassend beschrieben werden. Eine petrographische Beschreibung der peridotitischen Mantelxenolithe aus dem Salta-Rift findet sich bei *LUCASSEN ET AL. (2005)*.

Für die in den oberen Bereichen durch Entgasung meist sehr porösen und in den Kernzonen oft dichteren Gesteine sind **Strukturen** typisch, die zwischen vitrophyrisch und porphyrisch variieren. Der Grad der Kristallinität der Gesteine wechselt dabei von holo- bis hemikristallin. Die **Textur** der Grundmasse ist meist intersertal, bisweilen treten aber auch trachytische Fließgefüge auf. Zudem zeichnet sich die Matrix häufig durch einen hohen Anteil an Glas aus, was die Ursache für die zumeist dunkelgraue bis schwarze Gesteinsfarbe ist. Der Anteil der fein- bis mittelkörnigen Phänokristalle in der größtenteils mikrokristallinen Matrix liegt überwiegend unter 10 %.

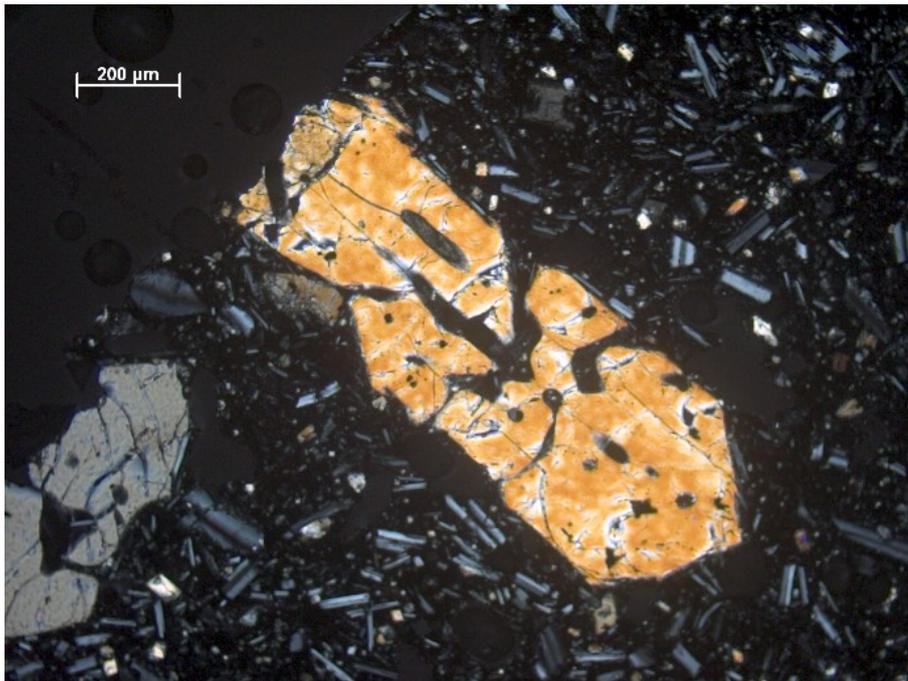


Abb. 10: Der Dünnschliff von Rin 2 (Vergrößerung: 100-fach) zeigt innerlich und äußerlich resorbierte Olivin-Phänokristalle mit Fluideinschlüssen. Die glasige Matrix enthält idiomorphe mikrokristalline Plagioklas-Leisten.

Der aufgrund seiner relativ hohen Retentivität für eine Edelgasisotopenanalyse optimale Mineralbestandteil in den Laven ist **Olivin**. Bei der Beprobung wurden deshalb besonderen Wert auf das Vorkommen von Olivin gelegt und nur solche Gesteinsproben genommen, in denen das Mineral makroskopisch erkennbar war.

Bei den bis zu 2 mm großen Olivinen handelt es sich meist um idiomorphe Phänokristalle, die etwa 2 - 8 % des Gesteinsvolumens ausmachen. In einigen Gesteinen kommen die Olivine auch randlich stark resorbiert vor und bisweilen dringt die auflösende Schmelze sogar bis tief ins Innere der Kristalle ein (s. Abb. 10). Diese Resorption ist auf partielle Ungleichgewichte in der Schmelze zurückzuführen, die durch Assimilation einer höher differenzierten, saureren Schmelze verursacht wurden. Bei späteren Überwachungen angelöster Olivine entstanden bisweilen Schmelzeinschlüsse. Ob diese Überwachungen auf einer erneuten Zufuhr basischer Schmelze beruhen, ließ sich jedoch nicht verifizieren.

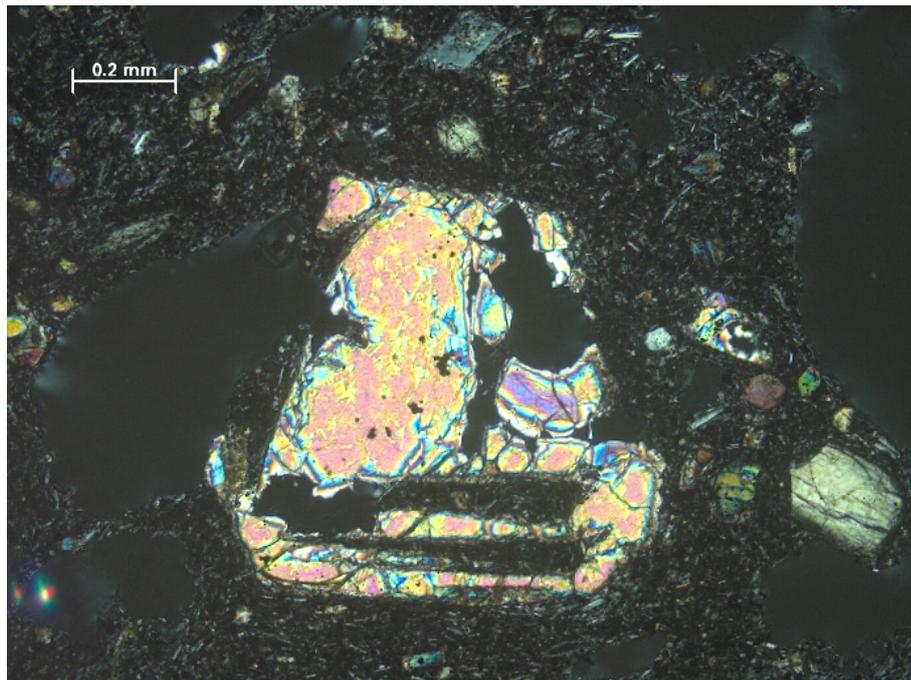


Abb. 11: Das Bild zeigt einen resorbierten und skelettierten Olivin-Kristall der Probe Pom 1 im Dünnschliff bei 100-facher Vergrößerung.

Häufig weisen Olivine auch konkave Korngrenzen auf, die bis hin zu Skelettkristallen entwickelt sein können (Abb. 11). Gleichartige Befunde an jungen basischen Laven stammen von *KRALLMANN (1994)* aus der nördlichen Puna und *KRAEMER (1999)* aus der Antofalla-Region. Verantwortlich für die Skelettbildung ist nach *COX ET AL. (1989)* und *SHELLEY (1993)* ein zu schnelles Kornwachstum. Als mögliche Ursachen dafür kommen in Frage: (1) eine schnelle Abkühlung der Schmelze während der Eruption, (2) die Zumischung einer heißeren und trockeneren basischen Schmelze, was eine relative Absenkung des Volatilgehaltes bewirkt und den Schmelzpunkt erhöht, oder (3) eine schnelle und starke Entgasung durch Druckentlastung, was den Schmelzpunkt ebenfalls erhöht.

Für die bisweilen an den Olivinen vorkommenden starken Resorptionserscheinungen neben Überwachungen und Skelettbildungen sind offenbar komplexere Differentiations- und Mischungsprozesse verantwortlich. Dabei sind sowohl höher differenzierte, saurere als auch primärere, basischere Magmen in unterschiedlicher Folge und Anzahl assimiliert worden. Es

spricht also hinreichend viel für ein offenes System bei der Genese der jungen basischen Magmen in der Puna.

In einigen Laven kommt Olivin auch xenokristallin (< 1 Vol.-%) und/oder als mikrokristalline Phase in der Grundmasse vor. Gelegentlich wurde auch eine leichte Iddingitisierung des Minerals festgestellt.

In den meisten Laven sind zudem **Klinopyroxene** enthalten. Diese können in einigen Proben als Phänokristalle entwickelt sein, an denen nicht selten resorbierte Korngrenzen als Folge eines Mineral-Schmelze-Ungleichgewichtes ausgebildet sind. Die bis zu 2 mm großen Phänokristalle können einen Anteil von bis zu 4 Vol.-% im Gestein erreichen.

Daneben kommt Klinopyroxen auch xenokristallin als mikrolithischer Matrixbestandteil besonders in Koronen um Olivin- und Quarz-Relikte vor, was auf eine Umwandlung dieser Minerale zu Klinopyroxen schließen lässt. Dass mitunter auch eine vollständige Umwandlung der Olivine und Quarze erfolgt sein muss, kann aus größeren Pseudoagglomeraten von mikrokristallinem Klinopyroxen geschlossen werden.



Abb. 12: Das Foto zeigt einen cm-großen rekristallisierten Quarz-Einschluss in der Probe An 74.

Als weit verbreiteter Bestandteil der Gesteine gelten randlich meist stark angelöste, bis 3 cm große Xenokristalle von **Quarz** (Abb. 12), die oft von braunem Gesteinsglas als Reaktionsraum koronar umwachsen werden. In das Glas ist häufig sekundär Klinopyroxen hineingesprennt (Abb. 13). Der Umwandlungsgrad des Quarzes ist von Probe zu Probe unterschiedlich fortgeschritten und hängt von der Korngröße des Minerals und dessen Verweildauer in der Schmelze ab. Es liegt daher nahe, dass zumindest ein Teil der vielfach vorkommenden Klinopyroxen-Pseudoagglomerate auch aus Quarz-Umwandlungen stammt.

Für die Puna-Region scheint das Vorhandensein von Quarz neben Olivin in jungen basischen Laven in *Back-arc*-Position typisch zu sein, denn diese Paragenese wurde von der nördlichen Puna bis zum südlichen Antofalla-Gebiet beobachtet. Untersuchungen u. a. von *SCHREIBER (1987)*, *KRALLMANN (1994)* und *KRAEMER (1999)* bestätigen dies.

Orthopyroxene treten bei hohen Olivin-Gehalten meist nur akzessorisch als Xenokristalle bzw. als Mikrolithe in der Grundmasse auf. Nimmt der Anteil an Olivin im Gestein jedoch ab, steigt der von Orthopyroxen etwas an. Das Mineral kann dann zudem auch phänokristallin ausgebildet vorkommen. Aber auch dann erreicht in den untersuchten Gesteinen Orthopyroxen nie mehr als 1 - 2 Vol.-%.

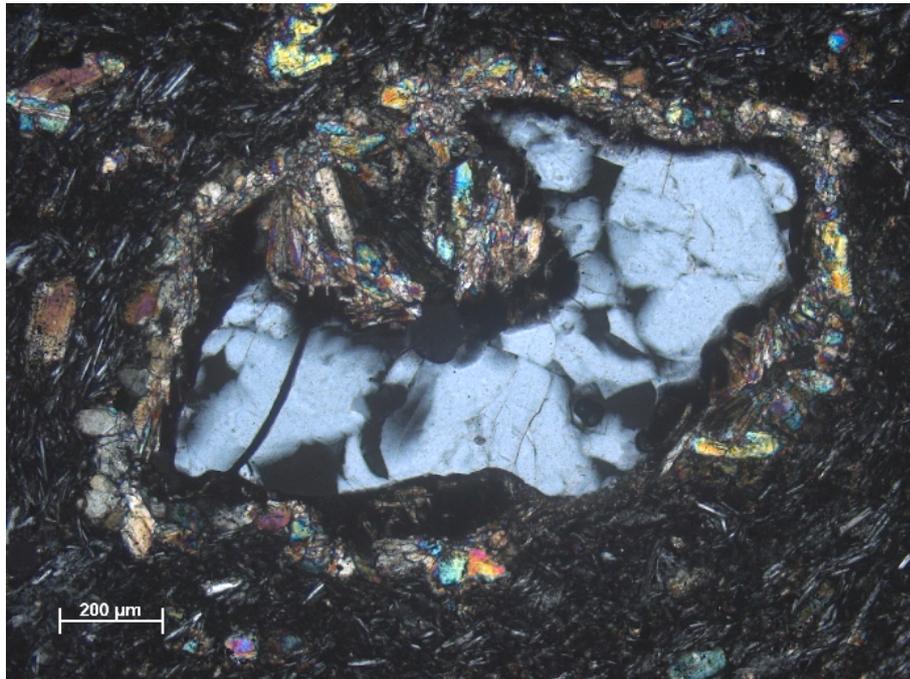


Abb. 13: Im Dünnschliff (100-fache Vergrößerung) der Probe Ger ist ein typischer Quarz-Xenokristall mit glasigem Reaktionssaum erkennbar, in den sekundär Klinopyroxen hineingesprosst ist.

Darüber hinaus kommen ausschließlich in den Gesteinen der NE-Puna randlich resorbierte **Phlogopite** und einzelne braune **Hornblenden** als Xenokristalle vor, die meist stark ausgeprägte Oxidationssäume besitzen. Nach *DÉRUELLE (1991)* sind diese Minerale, zusammen mit Quarz, Relikte z. T. unvollständig assimilierter saurer Magmen.

Die zumeist frische, selten bräunlich-transparente, glasige Grundmasse wird mit bis zu 60 % von mikrolithischem **Plagioklas** dominiert. Häufig folgen die Mikrolithe einem Fluidalgefüge. Zudem wurden einzelne Xenokristalle von **Alkalifeldspat** beobachtet. Diese werden ebenfalls als Relikte einer assimilierten intermediären bis sauren Schmelze interpretiert.

Als opake Phase treten daneben häufig Erze auf, die partiell mit **Magnetit** und seltener auch mit **Ilmenit** vergesellschaftet sein können. Die Oxide sind überwiegend in der Matrix vertreten, vereinzelt aber auch als kleinere idiomorphe Phänokristalle ausgebildet.

Gelegentlich sind die blasigen Hohlräume der Gesteine mit sekundär ausgeschiedenen **Salzen** und/oder **Zeolithen** gefüllt. Die Salzfüllungen treten bevorzugt in Laven auf, die nahe eines Salars oder einer Salina extrudierten.

In nahezu allen Laven wurden mehr oder weniger xenolithische **Nebengesteinseinschlüsse** beobachtet. Dabei handelt es sich meist um Gestein von der Eruptionbasis der Laven, das vermutlich erst im Verlauf der Eruption aufgenommen wurde, da sich selten größere Reaktionsräume nachweisen lassen.

Grundsätzlich kann der phänokristalline Mineralbestand der untersuchten *Back-arc*-Laven mit abnehmender Häufigkeit wie folgt abgeschätzt werden:

Olivin + Klinopyroxen + (Orthopyroxen +) Magnetit/Ilmenit + Plagioklas

4.2 Mineralchemie

4.2.1 Angewandte Untersuchungsmethoden

Die mineralchemischen Untersuchungen an Olivinen erfolgten an der Elektronen-Mikrosonde *CAMECA SX 100* am GFZ Potsdam, Sektion 4.2. Dazu wurden geeignete Olivin-Phänokristalle separiert und in Kunstharz eingebettet. Nach dem Aushärten des Kunstharzes wurden die Minerale angeschliffen und anschließend mit Kohlenstoff bedampft. Gemessen wurden jeweils 3 bis 5 Körner einer Probe. Um mögliche Zonierungen der Kristalle erfassen zu können, wurden pro Korn jeweils 3 - 4 unterschiedlich angeordnete Traversen mit 10 - 15 Messpunkten programmiert, die das Gerät anschließend computergesteuert analysierte.

Gemessen wurden die Elemente Mg, Si, Na, Al, Ca, K, Ti, Mn, Fe, Ni und Cr unter Routinebedingungen, mit einer Anregungsspannung von 15 kV, einem Messstrom vom 20 nA auf dem Faraday-Becher und mit einem Elektronenstrahldurchmesser von 1 - 2 μm . Als Standards wurden die international üblichen, natürlichen und synthetischen Minerale und Oxide verwendet. Die Genauigkeit der Messwerte ist abhängig von der Messzeit. Bei der verwendeten Standardmesszeit von 20 Sekunden liegen die relativen Fehler je nach Elementhäufigkeit bei maximal 1 - 5 %. Die abschließende Datenreduzierung erfolgte mit dem PAP-ZAF-Korrekturschema nach *POUCHOU & PICOIR (1987)*.

4.2.2 Ergebnisse der Olivin-Analysen

Um die chemische Zusammensetzung von Olivin zu bestimmen, wurden an einzelnen Olivin-Phänokristallen Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt. Daraus ergaben sich die Anteile von Mg-reicherem Forsterit und Fe-reicherem Fayalit an der Gesamtzusammensetzung von Olivin (s. Tab. 3). Demnach liegen die Forsterit-Gehalte ($Fo = 100 \times X_{\text{MgO}} / [X_{\text{MgO}} + X_{\text{FeO}}]$) in den Kernzonen bei 92 - 85 mol-% (Fo_{92-85}) und in den Saumbereichen bei 85 - 71 mol-% (Fo_{85-71}). Allerdings konnten nicht alle Proben analysiert werden. Für die Probe Rin (NW-Puna) wurde deshalb auf die Werte von *KRALLMANN (1994)* zurückgegriffen, die einen Forsterit-Gehalt von 92 mol-% (Fo_{92}) belegen, den höchsten der bearbeiteten *Back-arc*-Laven. Die

Zusammensetzung der Probe A 104 (Fo_{89}) stammt dagegen von *LUCASSEN ET AL. (2005)* und liegt im Wertebereich der *Back-arc*-Olivine. Im Unterschied zu diesen nimmt der Fe-Gehalt der Peridotit-Olivine zum Rand hin jedoch kaum zu, so dass sie im Wesentlichen als unzoniert gelten können.

Tab. 3: Mittels Mikrosondenanalysen bestimmte minimale und maximale Forsterit- [mol-%], CaO- und NiO-Gehalte [Gew.-%]. Die Werte für die Probe Rin entstammen der Arbeit von *KRALLMANN (1994)*, die der Probe A-104 wurden von *LUCASSEN ET AL. (2005)* ermittelt.

Probe	Fo_{max} [mol-%]	Fo_{min} [mol-%]	CaO_{max} [Gew.-%]	CaO_{min} [Gew.-%]	NiO_{max} [Gew.-%]	NiO_{min} [Gew.-%]
An 01b	85,67	71,86	0,19	0,08	0,46	0,11
An 02	88,47	76,84	0,16	0,08	0,48	0,22
An 03	85,93	71,78	0,23	0,11	0,41	0,09
Diab	87,69	74,54	0,21	0,10	0,53	0,27
Cai	88,39	85,36	0,47	0,07	0,50	0,21
Cas	84,60	71,47	0,18	0,07	0,34	0,14
Chas	85,91	77,82	0,21	0,09	0,37	0,19
Pom 1	90,79	81,29	0,19	0,08	0,57	0,13
Chor	86,66	71,13	0,18	0,09	0,37	0,11
Ger	88,45	77,70	0,17	0,08	0,57	0,11
Rin	91,61	86,38	-	-	-	-
An 74	87,59	80,75	0,14	0,09	0,58	0,09
FdA	87,60	76,11	0,15	0,10	0,44	0,20
A-104	89,3	88,9	0,07	0,03	0,50	0,24

Verglichen mit den Olivinen aus Vulkaniten des magmatischen Bogens, die in zwei verschiedene Altersgruppen gegliedert werden, besitzen die *Back-arc*-Olivine die höheren Forsterit-Gehalte (*WITTENBRINK, 1997*). Die eine Gruppe der *Arc*-Olivine mit verhältnismäßig niedrigen Forsterit-Gehalten (Fo_{75-62}) ist frühmiozänen Alters, die andere mit Fo_{87-79} wurde vor < 5 Ma gefördert, etwa zur gleichen Zeit wie die *Back-arc*-Olivine.

Da höhere Mg-Gehalte vor allem höhere Bildungstemperaturen bzw. -tiefen anzeigen, folgt daraus, dass sich (1) die Olivin-Kristallisation mit zunehmender Krustenverdickung in immer tiefere Bereiche verlagerte und (2) die Olivine der *Back-arc*-Vulkanite bei höheren Temperaturen bzw. in größeren Tiefen als die der *Arc*-Vulkanite gebildet wurden.

Allgemein gilt, dass die Zusammensetzung von Olivin vom FeO-MgO-Gehalt der koexistierenden Schmelze, von bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen, sowie entsprechenden Sauerstoff-Fugazitäten abhängig ist. Unter welchen Bedingungen aus einer basaltischen Schmelze Olivin zu kristallisieren beginnt und ein Gleichgewicht zwischen Olivin und

Schmelze besteht, wurde experimentell von ROEDER & EMSLIE (1970) ermittelt. Voraussetzungen dafür sind, dass das FeO/MgO in Olivin und Restschmelze konstant ist und dass weder Magmendifferentiation stattfindet noch andere Schmelzen assimiliert werden. Den Gleichgewichtsbereich von Olivin und koexistierender Schmelze definieren die Autoren durch den Verteilungskoeffizienten $^{Fe-Mg}K_D^{Olivin/Schmelze} = 0,26 - 0,36$. Dass dieser Bereich auch bei größeren Temperaturschwankungen relativ konstant bleibt, konnten GERLACH & GROVE (1982) nachweisen.

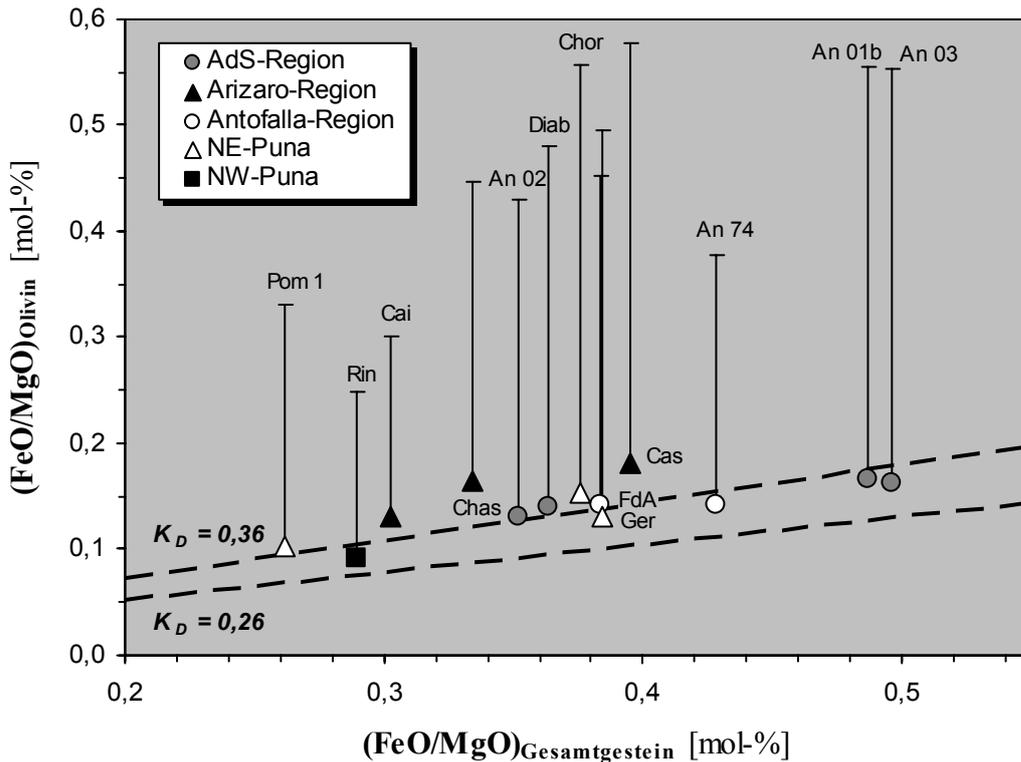


Abb. 14: Über die molaren FeO/MgO von Olivin gegen Gesamtgestein lassen sich nach ROEDER & EMSLIE (1970) die Bildungsbedingungen der Olivine in einer basaltischen Schmelze abschätzen. Das durch die Verteilungskoeffizienten $K_D = 0,26 - 0,36$ begrenzte Feld kennzeichnet den Bereich, in dem ein Gleichgewicht zwischen Olivin und der Zusammensetzung einer koexistierenden basaltischen Schmelze gegeben ist. Die von den verschiedenen Symbolen markierten Werte stellen die FeO/MgO in den Olivin-Kernen dar. Die Balken bilden den Bereich der Zonierung mit Mg-Abnahme und Fe-Zunahme ab, der bis in die Olivin-Ränder reicht.

Um abschätzen zu können, ob die Olivine der *Back-arc*-Laven im Gleichgewicht mit ihrem Wirtsgestein entstanden sind, wurden in Abb. 14 die prozentualen molaren (FeO/MgO) von Olivin gegen die des Gesamtgesteins aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass trotz krustaler Kontamination viele Olivin-Kerne im oder nahe dem Gleichgewicht mit der Gesteinszusammensetzung gebildet wurden. So stehen die Kerne der Olivine aus der Antofalla- und AdS-Region sowie der NE- und NW-Puna entweder im Gleichgewicht mit dem Gesamtgestein oder weichen nur unwesentlich davon ab. Letzteres liegt eventuell daran, dass aufgrund unzentrierter Anschliffebenen nicht ganz die Kernzonenzentren gemessen werden konnten. Für die Gesteine dieser Regionen bedeutet das, dass höchstens eine unwesentliche Änderung der primären

FeO/MgO-Verhältnisse durch Magmenmischungs- und Mineralfraktionierungsprozesse stattgefunden hat.

Deutlich außerhalb des Gleichgewichtsbereiches liegen die Olivin-Kerne der Arizaro-Region. Es wird daher angenommen, dass diese in Schmelzen mit höheren FeO/MgO zu kristallisieren begannen. Erklärt werden kann die Abweichung vom Gleichgewichtsbereich entweder durch eine spätere Assimilation O-reicher Schmelzen, was eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} im Magma und damit eine Erniedrigung der FeO/MgO im heutigen Gestein zur Folge hatte, oder durch eine Fraktionierung von Magnetit oder Fe^{2+} -reicherem Olivin. (Fayalit: $\rho = 4,3 \text{ g/cm}^3$; Forsterit: $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$). Für eine Fraktionierung von Olivin in den Arizaro-Laven sprechen auch die in Kap. 5.3 präsentierten Variationsdiagramme.

Zudem liegen sämtliche Olivin-Ränder außerhalb des Gleichgewichtsbereiches (Abb. 14), was auf das mit dem Kristallwachstum kontinuierlich zunehmende Ungleichgewicht zwischen der Olivin- und Schmelzzusammensetzung zurückzuführen ist. Dass die Olivin-Phänokristalle einen ausgeprägten Zonarbau aufweisen, ist durchaus typisch für dieses Mineral und gilt als Hinweis für eine schnelle Abkühlung der Schmelze durch Magmenaufstieg.

Da die Fe-Mg-Gehalte keine ausreichenden Rückschlüsse auf die Kristallisationsbedingungen der Olivine zulassen, wurden zudem die Konzentrationen an NiO und CaO in den Kristallen ermittelt. Da das Ni-Ion die gleiche Ladung wie das Mg-Ion bei einer etwas geringeren Größe besitzt, konkurriert es erfolgreich mit Fe^{2+} und Mg^{2+} um die Plätze im Olivin-Gitter. Unter bestimmten Bedingungen kann deshalb Ni^{2+} in geringen Mengen Mg^{2+} in Olivin ersetzen. Das daraus resultierende Ni/Mg-Verhältnis ist in den früh kristallisierten Phasen am höchsten und nimmt in den später ausgeschiedenen Kristallen deutlich ab. Der Einbau von Ni^{2+} im Olivin-Gitter ist nach *LEEMAN & SCHEIDECKER (1977)* neben der Ni-Konzentration insbesondere von der Magmen-Temperatur abhängig, weshalb die NiO-Gleichgewichte zwischen Olivin und Schmelze in basaltischen Gesteinen oftmals als Geothermometer Anwendung finden. Im Unterschied dazu ist nach *JUREWICZ & WATSON (1988)* der Ca-Gehalt in Olivin hauptsächlich von der Ca- und Fe-Konzentration in der Schmelze abhängig. Druck und Temperatur spielen dabei nur eine indirekte und die Sauerstoff-Fugazität gar keine Rolle.

Mit $[\text{NiO}] = 0,34 - 0,58 \text{ Gew.-%}$ haben die Kerne der *Back-arc*-Olivine vergleichsweise hohe NiO-Gehalte. In den Mineralsäumen sind mit $[\text{NiO}] = 0,09 - 0,27 \text{ Gew.-%}$ die Konzentrationen jedoch deutlich niedriger (s. Tab. 3), was im Mittel $[\text{NiO}]_{\text{MW}} = 0,22 - 0,39 \text{ Gew.-%}$ ergibt. Diese $[\text{NiO}]$ reichen an die der Olivine aus den Peridotiten des *Salta-Rifts* heran, die bei $[\text{NiO}]_{\text{MW}} = 0,25 - 0,41 \text{ Gew.-%}$ liegen (*LUCASSEN ET AL., 2005*). Wie ein Vergleich mit $[\text{NiO}]_{\text{MW}}$ in Olivinen aus MORB zeigt ($[\text{NiO}]_{\text{MW}} = 0,08 - 0,28 \text{ Gew.-%}$; *LI ET AL., 2003*), sind die Mittelwerte der *Back-arc*-Olivine mehrheitlich deutlich höher. Auch wenn in den Olivinen aus Tholeiiten (*NATLAND, 2003*) mit $[\text{NiO}]_{\text{MW}} = 0,24 - 0,27 \text{ Gew.-%}$ und aus Komatiiten (*PUCHTEL ET AL., 1996*) mit $[\text{NiO}]_{\text{MW}} = 0,27 - 0,30 \text{ Gew.-%}$ mehr Ni als in den MORB-Olivinen angereichert ist, werden $[\text{NiO}] > 0,30 \text{ Gew.-%}$, wie sie in vielen Olivinen der *Back-arc*-Laven und *Rift*-Xenolithe vorkommen, nicht erreicht.

An CaO enthalten die Kern-Bereiche der *Back-arc*-Olivine $[CaO] = 0,07 - 0,11$ Gew.-% und die Ränder $0,14 - 0,47$ Gew.-%. Das sind im Durchschnitt $[CaO]_{MW} = 0,11 - 0,14$ Gew.-%. Vergleicht man diese Werte mit den CaO-Gehalten der unzonierten Olivine aus den Peridotiten des SCLM ($[CaO]_{MW} = 0,05 - 0,12$ Gew.-%; *LUCASSEN ET AL., 2005*), wird auch hier eine starke Ähnlichkeit deutlich.

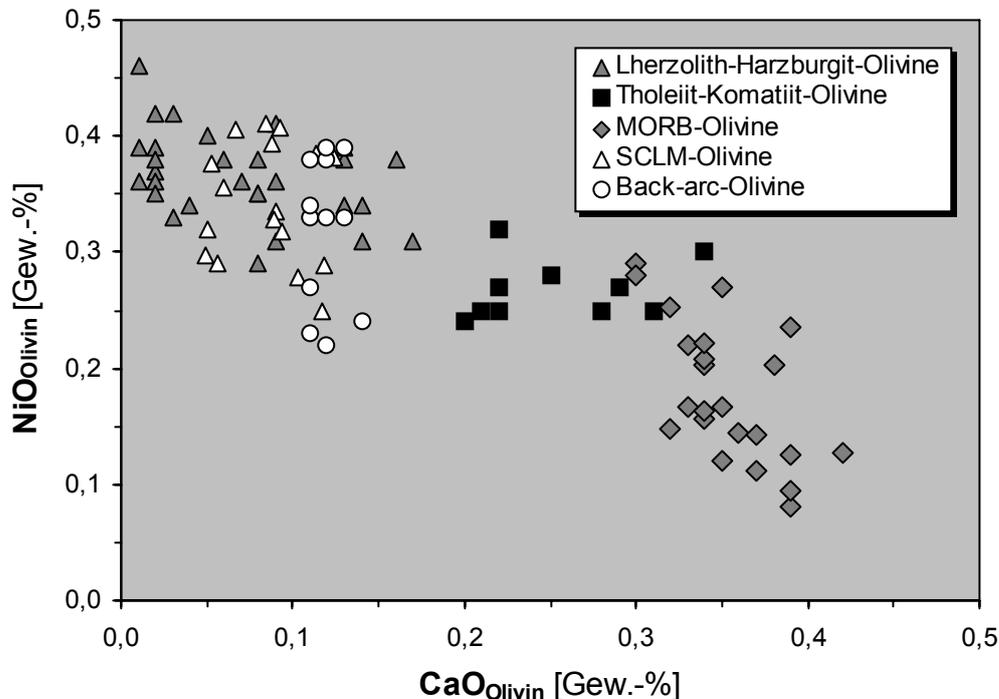


Abb. 15: Dargestellt sind die $[CaO]$ und $[NiO]$ der Olivine aus den *Back-arc*-Laven im Vergleich zu Werten von Olivinen aus Lherzoliten und Harzburgiten des lithosphärischen Mantels weltweit (*KUROSAWA ET AL., 1997*), aus MORB weltweit (*LI ET AL., 2003*), aus Tholeiiten der Juan Fernández-Inselgruppe (*NATLAND, 2003*), Komatiiten vom Baltischen Schild (*PUCHTEL ET AL., 1996*) und Lherzoliten des zentralandinen SCLM (*LUCASSEN ET AL., 2005*).

HERVIG ET AL. (1986) zufolge sind $[CaO] < 0,1$ Gew.-% typisch für Olivine aus dem SCLM. Wie jüngere Untersuchungen von *KUROSAWA ET AL. (1997)* zeigen, kann diese Grenze auf $[CaO] < 0,14$ Gew.-% angehoben werden. Demnach besitzen sowohl die *Back-arc*- als auch die *Rift*-Olivine CaO-Gehalte, wie sie für den SCLM charakteristisch sind.

Im Gegensatz dazu liegen in Olivinen aus Tholeiiten und Andesiten die typischen Gehalte bei $[CaO] = 0,15 - 0,30$ Gew.-% (*GILL, 1981*). Jüngere Messungen von *PUCHTEL ET AL. (1996)* an Olivinen aus baltischen Komatiiten ($[CaO] = 0,22 - 0,34$ Gew.-%) und *NATLAND (2003)* an Olivinen aus Tholeiit-Pikriten ($[CaO] = 0,20 - 0,31$ Gew.-%) zeigen sogar ein noch etwas höheres Wertenniveau an. Die höchsten CaO-Gehalte von $[CaO] = 0,30 - 0,42$ Gew.-% besitzen offenbar Olivine aus MORB, wie von *LI ET AL. (2003)* an weltweit verteilten Lokalitäten nachgewiesen wurde.

Um die gemessenen CaO- und NiO-Konzentrationen besser vergleichen zu können, wurden alle Messwerte im NiO vs. CaO-Diagramm dargestellt (Abb. 15). Dabei wird deutlich, dass sich die NiO/CaO-Verhältnisse der einzelnen Reservoirs signifikant voneinander unterscheiden.

den und die gemessenen Werte der *Back-arc*-Olivine etwa denen des zentralandinen SCLM entsprechen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die *Back-arc*-Olivine bereits auf dem Niveau des SCLM zu kristallisieren begannen, bevor sie in höhere Stockwerke aufstiegen. Aussagen über die bei der Olivin-Kristallisation herrschenden p - T -Bedingungen, sind aufgrund fehlender thermobarometrischer Untersuchungen jedoch nicht möglich. Dennoch dürfte bei vielen Olivinen die Kristallisations-Temperatur deutlich über 1.100°C gelegen haben, da sich nach *KRAEMER (1999)* in den jungen, monogenetischen Laven der Antofalla- und AdS-Region aus den Klinopyroxen- und Oxid-Thermometern präeruptive Temperaturen von $\sim 1.100^{\circ}\text{C}$ ermitteln ließen.

5 GESAMTGESTEINSGEOCHEMIE

5.1 Einleitung

Geochemische und petrographische Untersuchungen an tertiären und quartären Vulkaniten aus der Puna liegen mittlerweile in großer Anzahl vor. Viele der hier bearbeiteten Vulkanite wurden bereits geochemisch untersucht, z. B. von *COIRA ET AL. (1993)*, *COIRA & KAY (1993)*, *KRALLMANN (1994)*, *KAY ET AL. (1994)* und *KRAEMER ET AL. (1999)*. Dabei standen vor allem Untersuchungen im Vordergrund, die Auskunft über die Magmenquelle und die Entwicklung der Magmen beim Aufstieg durch die Kruste geben. Da sich die Prozesse der Magmengenese aufgrund der Kontamination der primären Mantelmagmen mit Krustenmaterial als sehr komplex erwiesen und viele Fragen gerade zur Mantelquelle bisher unbeantwortet blieben, sollen in dieser Arbeit durch die Kombination geochemischer Messergebnisse mit Edelgasisotopendaten neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Beprobt wurden ausschließlich Laven, die bereits von anderen Bearbeitern wie *SCHREIBER & SCHWAB (1991)*, *KRALLMANN (1994)* oder *KRAEMER (1999)* als basisch bis intermediär klassifiziert worden waren oder bei der Untersuchung im Gelände entsprechende makroskopische Merkmale aufwiesen. Um die verschiedenen geochemischen Parameter der Proben bestimmen und beurteilen zu können, wurden insgesamt 26 Gesamtgesteinsanalysen durchgeführt (s. Anhang; Tab. 14). Die Messung der Haupt- und diverser Spurenelementgehalte erfolgte mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA). In vielen Proben wurden zudem die Gehalte ausgewählter Spurenelemente mittels ICP-MS (engl.: „*inductively coupled plasma-mass spectrometry*“) bestimmt. Darüber hinaus brachten ICP-OES-Messungen (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) Aufschluss über die Verteilung und Konzentrationen der Seltenen-Erden-Elemente (SEE). Außerdem wurden die Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse durch Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) bestimmt.

5.2 Angewandte Untersuchungsmethoden

5.2.1 Gesteinsaufbereitung

Als erster Arbeitsschritt wurde im Gesteinsaufbereitungslabor etwa 3 - 5 kg gereinigtes und von Verwitterungskrusten befreites Probengestein mit einem Vorschlaghammer manuell vorzerkleinert, danach mit einem Backenbrecher zu Gesteinssplitt gebrochen und nachfolgend in einer Walzenmühle zu Gesteinspulver mit Korngrößen < 2 mm zermahlen. Um homogenes Material für die Gesamtgesteinsanalysen zu erhalten, wurde zunächst mit dem Probenteiler etwa 100 g vom Probenpulver abgeteilt und diese Menge anschließend mit dem Achat-Einsatz der Scheibenschwingmühle zu einem sehr feinen Gesteinspulver mit einer Körnung von < 63 µm vermahlen. Der andere Teil des Substrats wurde mit einer Siebmaschine trocken gesiebt und in 7 verschiedene Siebfraktionen (> 1,2, 1,2 - 0,9, 0,9 - 0,7, 0,7 - 0,5, 0,5 - 0,28, 0,28 - 0,125 und < 0,125 mm) getrennt. Um den Feinstaub abzutrennen wurden die benötigten Frak-

tionen mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C getrocknet.

Im nächsten Arbeitsschritt wurde an den Fraktionen mit den meisten bzw. größten Olivinen und Pyroxenen eine Vorkonzentration der Minerale mittels Magnetscheider vorgenommen. Waren mit diesem Verfahren die benötigten Minerale nur unzureichend zu separieren, wurde in einigen wenigen Fällen eine Trennung der Minerale mittels Schwereflüssigkeiten durchgeführt. Später wurden 1 - 2 g der Olivine oder Pyroxene, entsprechend ihrer Qualität, mit Hand unter dem Binokular aus dem Konzentrat ausgelesen und abschließend im Ultraschallbad gereinigt.

Mitunter wiesen die separierten Minerale sichtbare hydroxidische Beläge auf, oder sie waren noch mit Resten anderer Minerale verwachsen. In diesen Fällen schlossen sich bis zu zwei verschiedene Schritte einer Säurebehandlung zur Beseitigung des störenden Materials an. Die überwiegend limonitischen Beläge auf den Olivinen/Pyroxenen wurden oft recht gut mit 0,1n HNO₃ entfernt. Waren Beläge anderer Zusammensetzung oder Mineralverwachsungen vorhanden, folgte eine Anwendung mit einem Gemisch aus 6n HF und 2n HNO₃ im Volumenverhältnis von 4:1. Mit dieser Behandlung konnten bei entsprechend langer Anwendung zu meist alle störenden Partien und Beläge beseitigt werden. Nach ausgiebigem Spülen mit destilliertem Wasser und Aceton, dem Trocknen und einer abschließenden Qualitätskontrolle mit dem Binokular war die Probe zum Messen vorbereitet.

5.2.2 Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente mittels RFA

Die Gehalte an den Hauptelementen und an den Spurenelementen Ba, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, Zr, V, Y und Zn wurden durch Röntgen-Fluoreszenz-Analysen (RFA) bestimmt. Alle Messungen wurden entsprechend einem im Labor üblichen Standardverfahren durchgeführt. Dazu wurden aus 1 g Gesamtgesteinspulver und 6 g Schmelzmittel (Spektromelt A 12 der Firma *MERCK*) bei Temperaturen um 1.200°C in Pt-Tiegeln Schmelztabletten hergestellt und diese nachfolgend geröntgt.

Die Messungen erfolgten an einem mit Probenwechsler ausgestatteten Sequenz-Röntgen-Spektrometer (*SRS 303 AS*) von *SIEMENS*. Als Strahlenquelle besitzt dieses Spektrometer eine Rh-Kathode. Zur Bestimmung der Messgenauigkeiten wurden als Referenz die internationalen Standards BM, GM und TB mitgemessen. Die relative Standardabweichung der Hauptelemente ist demnach < 0,15 % (SiO₂ 0,3 %) und die der Spurenelemente < 10 %.

5.2.3 Bestimmung der Spurenelemente mittels ICP-MS

Zudem wurden die Spurenelemente Li, Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Nb, Mo, Sb, Cs, Hf, Ta, Pb, Th und U ausgewählter Proben an einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) vom Typ *VG PLASMA QUAD*²⁺ gemessen. Aufgeschlossen wurden die Probenpulver zuerst mit HF-HClO₄, anschließend wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit verdünnter HNO₃ wieder aufgenommen (*JOCHUM ET AL., 2000*). Die Gerätekalibration erfolgte mit einer Multi-Element-Lösung von *JOHNSON & MATTHEY*. Zur Kontrolle von

analytischen Abweichungen wurden routinemäßig internationale Geostandards (JB-2, JB-3) als Referenz verwendet. Der relative Fehler für die Messwerte war dabei $< 10 \%$.

5.2.4 Bestimmung der Seltenen-Erden-Elemente mittels ICP-OES

Die Konzentrationen an SEE sowie Y und Sc in den Gesteinen wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt. Hierzu wurden erst die Gesteinspulver mit Na_2O_2 im Sinterverfahren aufgeschlossen und mit HCl in Lösung gebracht. Nachfolgend konnten die SEE in mit Ionentauscher DOWEX 50 WX 8-400 von ALDRICH gepackten Säulen chromatographisch abgetrennt und angereichert werden. Die derart gewonnenen, mit SEE angereicherten Flüssigkeiten wurden anschließend evaporiert, mit HCl wieder gelöst und später mit dem Emissionsspektrometer LIBERTY 200 der Firma VARIAN analysiert. Als Standards wurde routinemäßig internationales Referenzmaterial (GM, BM und GSR-2) mitgemessen, wobei sich Standardabweichungen $< 10 \%$ ergaben. Die Bestimmung der SEE erfolgte nach dem Verfahren von ZULEGER & ERZINGER (1988).

5.2.5 Bestimmung der Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse mit TIMS

Unter Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) wurden die Sr-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse in den Gesteinen ermittelt. Das Aufschließen der Probenpulver und die Abtrennung von Sr, Nd und Pb erfolgte in differenzierten Aufschluss- und Trennungsvorfahren, wie sie in den Reinraum-Laboren der Sektion 4.2 angewandt werden.

Nachfolgend wurden die Isotopenzusammensetzungen von Sr mit einem VG SECTOR 54-30 und die von Nd und Pb mit einem FINNIGAN MAT 262 Massenspektrometer gemessen. Eine detaillierte Beschreibung der Aufschluss-, Trennungs- und Messverfahren ist bei ROMER ET AL. (2001) nachzulesen. Mit den Gesteinsproben wurden mehrfach internationale Standards gemessen um die Reproduzierbarkeit der Messwerte überprüfen zu können. Daraus ergaben sich für $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Standard: SRM 987) ein Mittelwert von $0,710294 \pm 0,000006$ (2σ) und für $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Standard: La Jolla) von $0,511847 \pm 0,000007$ (2σ).

Für Pb wurde als Referenz der Standard NBS 981 mitgemessen. Die Massenfraktionierung der gemessenen Isotopenverhältnisse wurde mit einem Faktor von $0,1 \%$ pro atomarer Masseneinheit korrigiert, ermittelt durch die Standard-Messungen. Die externe Reproduzierbarkeit der Pb-Isotopenmessungen ist dabei im 2σ -Bereich besser als $0,1 \%$.

5.3 Hauptelemente

Aufgrund der beobachteten lokalen Variabilität der Gesteine wurde auf Basis der gemessenen Hauptelemente (Häufigkeit > 1 Gew.-%) eine Klassifikation vorgenommen. Zudem wurden verschiedene Elemente gegen SiO_2 diskriminiert, woraus sich Entwicklungsprozesse bei der Magmengenese ableiten lassen.

Für die Klassifizierung sind vor allem Diagramme üblich, die eine SiO_2 -abhängige Entwicklung der Alkaligehalte berücksichtigen. Zuerst wurde deshalb eine Differenzierung in alkaline und subalkaline Serien auf Basis des $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs. SiO_2 -Diagramms nach MACDONALD &

KATSURA (1964) vorgenommen (Abb. 16). Demzufolge lassen sich die Gesteine vom Ostrand der Puna (AdS-Region, NE-Puna) als weitgehend **alkalin** charakterisieren. Eine Ausnahme bildet hier die Probe Tuz, sie liegt im subalkalinen Feld.

Zur **subalkalinen** Gruppe können vor allem die *Arc*-nahen Laven der NW-Puna, Arizaro- und Antofalla-Region gerechnet werden. Dass sich zum *Arc* hin der subalkaline Charakter offenbar verstärkt, zeigt auch der Vergleich mit den Messwerten spätmiozäner bis quartärer Vulkanite aus der südlichen CVZ (DÉRUELLE, 1982; WALKER ET AL., 1991; HILTON ET AL., 1993; TRUMBULL ET AL., 1999).

Nach MIYASHIRO (1974) werden die subalkalinen Gesteine wiederum in einen tholeiitischen und einen kalk-alkalinen Typ gegliedert, je nach Grad der Fe-Anreicherung. Dem gemäß sind die subalkalinen Laven Fe-arm und gelten entsprechend als **kalk-alkalin**.

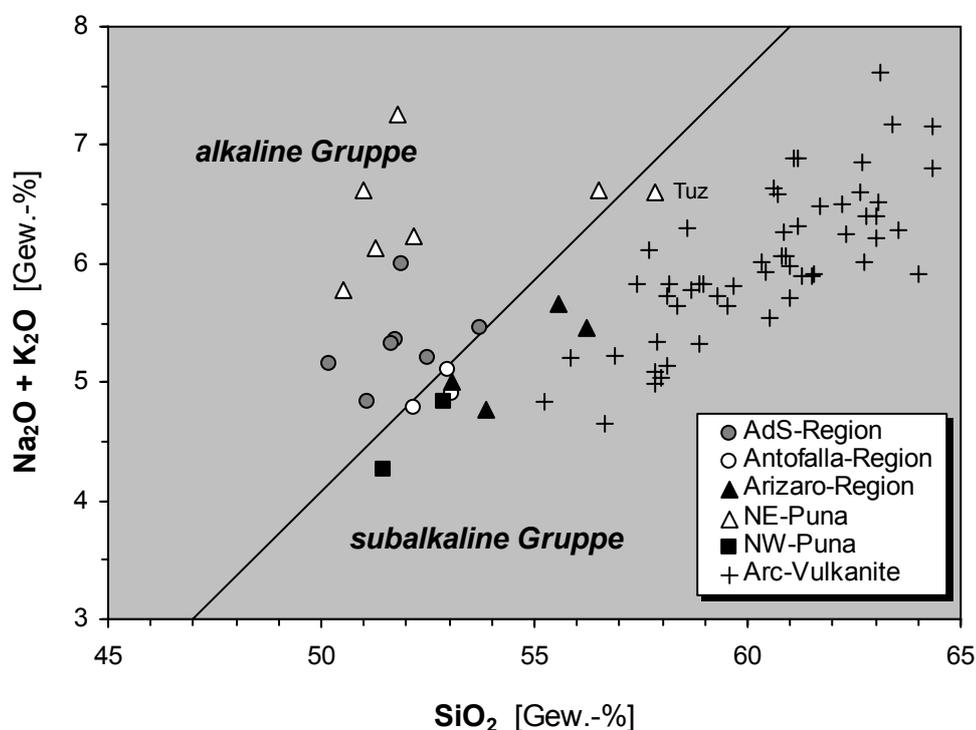


Abb. 16: Diagramm zur Differenzierung alkaliner und subalkaliner Gesteine nach MACDONALD & KATSURA (1964). Neben den *Back-arc*-Laven sind spätmiozäne bis quartäre Vulkanite aus der südlichen CVZ dargestellt (DÉRUELLE, 1982; WALKER ET AL., 1991; HILTON ET AL., 1993; TRUMBULL ET AL., 1999).

Eine andere Klassifizierung basiert auf dem TAS-Diagramm (engl.: „*total alkali-silica*“) nach LE BAS & STRECKEISEN (1991), das auch die Alkali- und SiO_2 -Gehalte der Gesteine bewertet, aber eine Differenzierung in einzelne Gesteinstypen vornimmt (Abb. 17). Dem entsprechend lassen sich die *Back-arc*-Laven als **basisch** (45 - 52 % SiO_2) bis **intermediär** (52 - 63 % SiO_2) klassifizieren. Zudem wird deutlich, dass die Gesteine der *Arc*-nahen Laven überwiegend in die Felder für **Basalte** und **basaltische Andesite** fallen.

Im Gegensatz dazu sind die Laven der NE-Puna und der AdS-Region (mit Ausnahme der Probe An 02, die als Basalt angesprochen werden muss) als **Trachybasalte**, **basaltische Trachyandesite** und **Trachyandesite** zu klassifizieren.

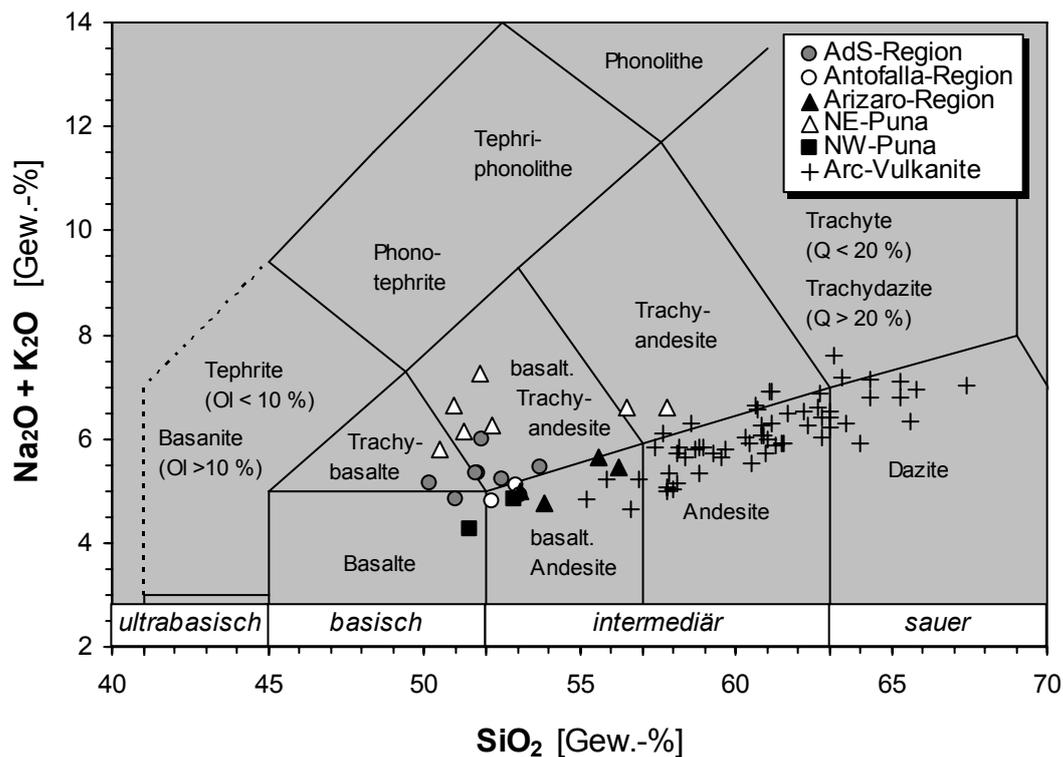


Abb. 17: Im TAS-Diagramm nach *LE BAS & STRECKEISEN (1991)* sind die beprobten Laven als basisch bis intermediär charakterisiert. Zudem besitzen die Gesteine der *Arc*-fernen Regionen meist eine trachytische Komponente, die in denjenigen der *Arc*-nahen Regionen fehlt. Die Werte der *Arc*-Vulkanite stammen wiederum von *DÉRUELLE (1982)*, *WALKER ET AL. (1991)*, *HILTON ET AL. (1993)* und *TRUMBULL ET AL. (1999)*.

Im K_2O vs. SiO_2 -Diagramm nach *PECCERILLO & TAYLOR (1976)* bzw. *LE MAITRE ET AL. (1989)* werden diese spezifischen regionalen Unterschiede bestätigt (Abb. 18). Durch deutlich höhere K_2O -Gehalte ($[K_2O] = 2,9 - 4,3$ Gew.-%) fallen hier vor allem die Laven der NE-Puna auf. Bis auf die Probe Tuz, die wegen des normativen SiO_2 -Gehaltes zur hoch-K-Serie gerechnet werden muss, besitzen sie sehr hohe $[K_2O]$ bei vergleichsweise niedrigen $[SiO_2]$ und gehören deshalb zur **ultrahoch-K-Serie**. Entsprechend ihrer $[SiO_2] = 50,5 - 57,8$ Gew.-% sind sie daher entweder als Absarokite oder als Shoshonite zu klassifizieren. Die Proben der AdS-Region enthalten mit $[K_2O] = 1,7 - 2,5$ Gew.-% deutlich weniger K. In Verbindung mit $[SiO_2] = 50,2 - 53,7$ Gew.-% sind sie überwiegend der **hoch-K-Serie** zuzurechnen. Eine Ausnahme bildet hier allerdings die Probe An 01b, die wegen ultrahoher K_2O als Absarokit zu bezeichnen ist. Damit verglichen sind die dem *Arc* näheren Laven der NW-Puna, Antofalla- und Arizaro-Region als eigenständige Gruppe zu bewerten. Ihre $[K_2O] = 1,5 - 2,0$ Gew.-% sind gegenüber den *Arc*-fernen Regionen deutlich geringer, bei ähnlichen SiO_2 -Gehalten ($[SiO_2] = 51,5 - 56,2$ Gew.-%). Im K_2O - vs. SiO_2 -Diagramm liegen sie deshalb sowohl in der **hoch-K-**, als auch in der **mittel-K-Serie**.

Die *Arc*-Vulkanite von *DÉRUELLE (1982)*, *WALKER ET AL. (1991)*, *HILTON ET AL. (1993)* und *TRUMBULL ET AL. (1999)* unterscheiden sich von den *Back-arc*-Laven weniger durch die Höhe der K_2O - als durch wesentlich höhere SiO_2 -Gehalte, was seine Ursache vor allem in der Kristallisationsdifferentiation der *Arc*-Magmen haben dürfte.

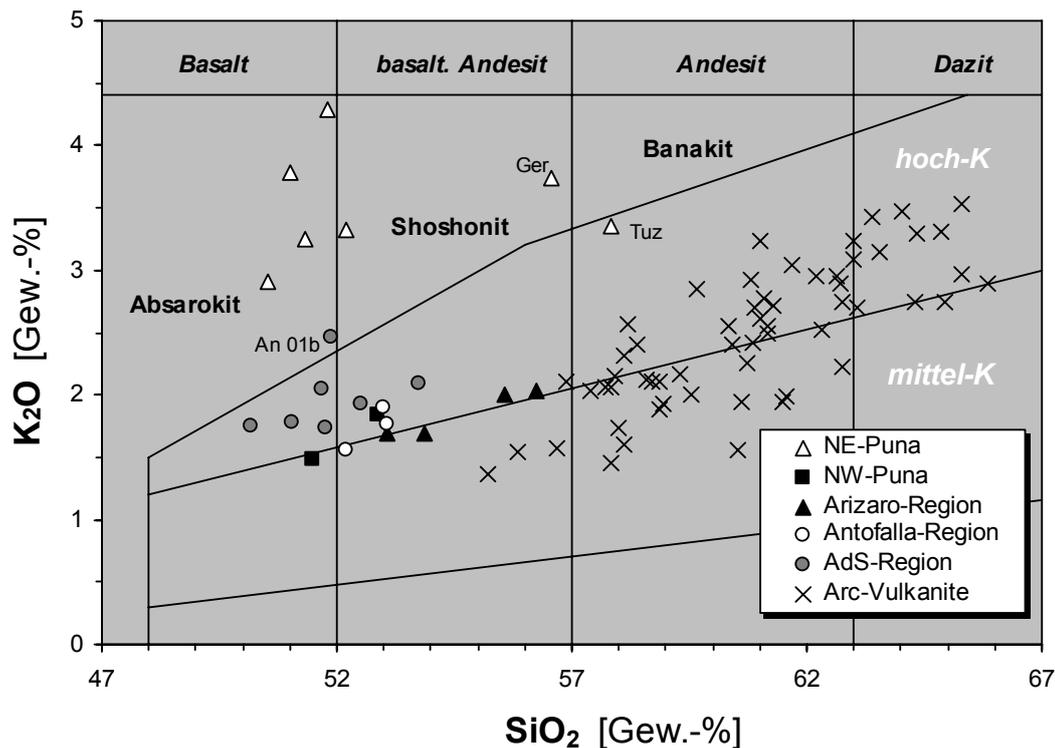


Abb. 18: Die Verteilung der Messwerte im K₂O- vs. SiO₂-Diagramm nach *LE MAITRE ET AL. (1989)* lässt gleichfalls eine regionale Probendifferenzierung erkennen. Die Vergleichswerte der spätmiozänen bis quartären Vulkanite aus der Westkordillere stammen von *DÉRUELLE (1982)*, *WALKER ET AL. (1991)*, *HILTON ET AL. (1993)* und *TRUMBULL ET AL. (1999)*.

Wie die in den Elementvariations-Diagrammen (nach *HARKER, 1906*) dargestellten Werte erkennen lassen (Abb. 19), besteht bei steigenden SiO₂-Gehalten ein genereller Trend zu geringeren MgO-, CaO - und FeO_{ges}-Konzentrationen (FeO_{ges} = FeO + Fe₂O₃). Erklärbar ist das durch eine Fraktionierung von Olivin und Pyroxen, einschließlich Magnetit.

Dem steht eine positive Korrelation von Al₂O₃ und SiO₂ gegenüber, was eine Fraktionierung von Plagioklas wiederum ausschließt. Dass Plagioklas in den meisten Proben erst beim Aufstieg der Magmen auszukristallisieren begann, lässt sich an den meist sehr feinkörnig in der Matrix enthaltenen Plagioklas-Nadelchen feststellen (s. Kap. 4.1). Zurückzuführen ist das auf einen schnellen Aufstieg der Magmen aus einem Niveau unterhalb der Plagioklas-Stabilität, die bei etwa 40 km Tiefe beginnt (*WITTENBRINK, 1997*).

Bei Na₂O sind dagegen insgesamt fast gleich bleibende Werte zu beobachten, die höchstens in einzelnen Regionen, wie in der NW-Puna und der Arizaro-Region, schwach ansteigende Trends aufweisen. Da Na wie K erst in einer späteren magmatischen Phase in größerem Maße in Minerale eingebaut wird, sollte die [Na₂O] bei einer Fraktionierung in diesem Stadium der Magmengengese deutlicher ansteigen, zumal von einer Krustenkontamination ausgegangen werden muss (s. Abs. 5.4.3). In den meisten Regionen verhält sich Na₂O diesbezüglich eher untypisch, was auf vergleichsweise Na-arme Kontaminanten hinweist.

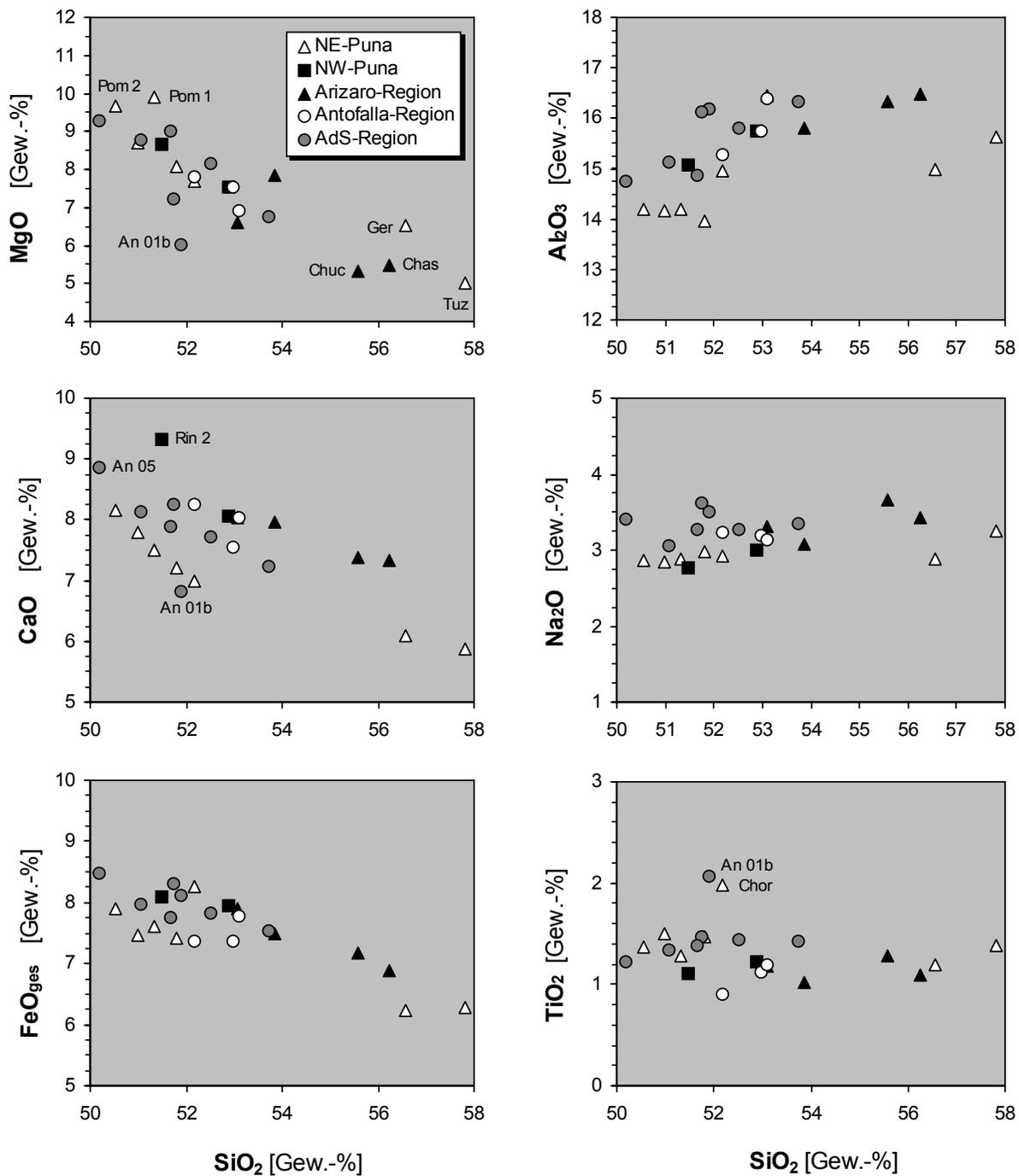


Abb. 19: Die Elementvariations-Diagramme (nach *HARKER, 1906*) stellen den Bezug von MgO, CaO, Al₂O₃, Na₂O, TiO₂ und FeO_{ges} zu SiO₂ her. Abnehmende MgO-, FeO_{ges}- und CaO-Gehalte bei zunehmendem SiO₂ zeigen eine Differentiation von Olivin und Pyroxen einschließlich Magnetit an.

Wenig abhängig von SiO₂ ist auch TiO₂, wobei nur die Werte der NW-Puna und die der Antofalla-Region positiv mit SiO₂ korrelieren. Fraktionierungen von Ti-Mineralen sind hier also nicht angezeigt, oder werden durch Ti-reiche Kontaminanten ausgeglichen. Überdurchschnittlich hohe [TiO₂] in diesen Regionen besitzen die Proben An 01b und Chor, was eine Anreicherung von Ti-reichen Mineralen (evtl. Ilmenit) anzeigt.

Mitunter variieren die dargestellten Elemente innerhalb einer Region aber auch bei vergleichbaren $[\text{SiO}_2]$ stark. Davon betroffen sind vor allem die Proben der AdS-Region, deren $[\text{MgO}]$ und $[\text{CaO}]$ um bis zu 35 % schwanken. Als Ursache dafür kann, neben einer variablen Schmelzzusammensetzung, eine unterschiedlich stark fortgeschrittene Klinopyroxen-Fraktionierung angenommen werden.

5.4 Spurenelemente

Neben den Hauptelementen ist die Verteilung verschiedener Spurenelemente (< 1 Gew.-%) für die Beurteilung der Magmengenese von Bedeutung. Zudem werden in Diskriminationsdiagrammen dargestellte Spurenelemente häufig für geotektonische Differenzierungen herangezogen. Ein wichtiges Kriterium dabei ist, ob sich die Elemente bei Aufschmelz- und Kristallisationsprozessen kompatibel oder inkompatibel verhalten. Beschrieben wird die Kompatibilität durch den Verteilungskoeffizienten D , der definiert ist als:

$$D = \frac{C_{\text{Mineral}}}{C_{\text{Schmelze}}}$$

C steht dabei für die Elementkonzentration im jeweiligen Medium. Als kompatibel werden folglich Elemente bezeichnet, die sich beim Aufschmelzen eines Gesteins aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften verstärkt im Residuum anreichern, bzw. bei der fraktionierten Kristallisation zuerst aus der Schmelze ausgeschieden werden. Diese Elemente besitzen einen Verteilungskoeffizienten von $D > 1$. Dagegen gelten Elemente, die sich beim Aufschmelzen eines Gesteins maßgeblich in der Schmelze anreichern oder bei der Mineralfraktionierung bevorzugt darin verbleiben, als inkompatibel. Ihr Verteilungskoeffizient D ist zumeist deutlich < 1 .

5.4.1 Kompatible Elemente

Zu den kompatiblen Elementen zählen Co^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , V^{3+} und Cr^{3+} . Eingebaut werden sie vorzugsweise in Fe- und Mg-reichen Mineralen des Oberen Mantels, etwa in Olivin, Pyroxen, Spinell und Granat. Da Co^{2+} fast die gleiche Größe hat wie Fe^{2+} , liegt es vor allem in Fe-reichen Mineralen getarnt vor. Dasselbe gilt für Ni^{2+} in Bezug auf Mg^{2+} , was zum bevorzugten Einbau von Ni in Mg-reichen Mineralen wie Olivin führt. Sc^{3+} hat zwar auch einen ähnlichen Radius wie Fe^{2+} , wird von Fe-Mg-Mineralen wegen der höheren Ladung aber eher abgefangen. Cr^{3+} und V^{3+} ersetzen Fe^{3+} vorzugsweise in Spinell, Klinopyroxen und frühkristallisiertem Magnetit. Diese Neigung der kompatiblen Elemente in Frühkristallite eingebaut zu werden ermöglicht es, Differentiationen und Fraktionierungen im Frühstadium der Magmengenese zu erkennen.

Da für die Olivin/Pyroxen-Fraktionierung vor allem Cr und Ni relevant sind, werden nur diese Elemente hier diskutiert. Dazu wurden die gemessenen Elementkonzentrationen der Proben in Variationsdiagrammen sowohl gegen SiO_2 als auch gegen MgO dargestellt (Abb. 20). Das Ergebnis ist eine streng positive Korrelation beider Elemente mit steigenden MgO-Gehalten

und eine negative, aber weniger strenge Korrelation mit zunehmendem SiO_2 , was eine magmatische Differentiation durch fraktionierte Kristallisation bestätigt. Der relativ starke Gradient im Trend der Werte erklärt sich durch z. T. erhebliche Unterschiede im Differentiationsgrad, auch innerhalb der Regionen.

Dass einige Laven überdurchschnittlich viel Olivin und/oder Pyroxen fraktionierten, zeigen deutliche Abweichungen vom jeweiligen regionalen Trend. Danach unterlagen vor allem die Magmen der Proben An 01b, An 05, An 03 (AdS-Region) und Cas (Arizaro-Region) der Fraktionierung von Olivin und Klinopyroxen. Am stärksten wurde Klinopyroxen aber in An 01b fraktioniert, was zu relativ geringen [Cr] bei niedrigen [SiO₂] in der Probe führte und deren geochemische Sonderstellung unterstreicht.

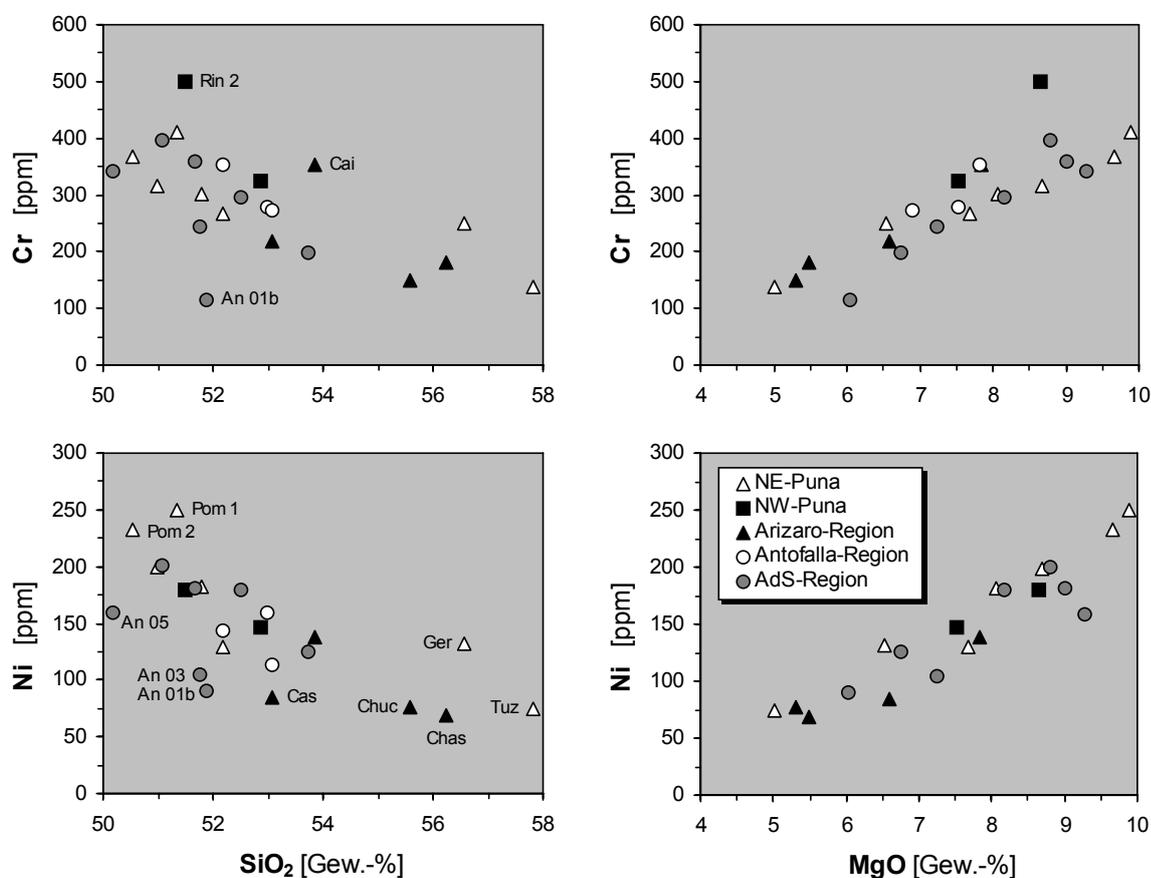


Abb. 20: Variationsdiagramme der Elemente Cr und Ni dargestellt gegen MgO und SiO₂. Die hier dargestellten Trends weisen auf die Fraktionierung von Olivin und Pyroxen hin.

Im Vergleich zu den *Arc*-Vulkaniten, deren [Cr] zumeist < 100 ppm und [Ni] < 50 ppm sind (z. B. TRUMBULL ET AL., 1999; MATTEINI ET AL., 2002; PETRINOVIC ET AL., 2005), besitzen die *Back-arc*-Vulkanite deutlich höhere Konzentrationen. Die *Arc*-Vulkanite sind damit erwartungsgemäß stärker differenziert als die *Back-arc*-Vulkanite. Im Gegensatz dazu sind die Werte der *Rift*-Vulkanite (LUCASSEN ET AL., 2002A) mit durchschnittlich [Cr] = 340 ppm und [Ni] = 280 ppm etwa vergleichbar hoch, was für ähnliche Aufschmelz- und Differentiationsgrade bei der Magmengenese spricht.

5.4.2 Inkompatible Elemente

Im Gegensatz zu den kompatiblen Elementen werden die inkompatiblen Elemente wesentlich seltener in Mantelmineralen, sondern bevorzugt in Mineralen der Kruste eingebaut. Aufgrund unterschiedlicher chemischer Eigenschaften lassen sich die inkompatiblen Elemente wiederum in zwei Subgruppen unterteilen. Zum einen sind das die lithophilen **LIL-Elemente** (engl.: „*light-ion lithophile elements*“), die relativ große Ionenradien bei geringen Wertigkeiten und damit ein geringes Ionenpotential besitzen (hohes Radius/Ladungsverhältnis). Das Ionenpotential, auch Feldstärke genannt, bestimmt im Wesentlichen das Verhalten der Elemente bei geochemischen Prozessen. Zu den natürlich vorkommenden LILE zählen Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} und Pb^{2+} , aber auch Eu^{2+} . Aufgrund der Ionengröße reichern sie sich bei der partiellen Schmelzbildung bevorzugt in der Schmelze an, weshalb sie mit SiO_2 gewöhnlich positiv korrelieren. Da die LILE aufgrund ihrer geringen Feldstärke bei normalen pH-Werten gut löslich sind, besitzen sie in Anwesenheit fluider Phasen eine relativ hohe Mobilität.

Zum anderen sind das die **HFS-Elemente** (engl.: „*high-field strength elements*“), die verhältnismäßig kleine Ionenradien bei relativ hohen Wertigkeiten und damit ein höheres Ionenpotential als die LILE besitzen. Zu ihnen gehören Nb^{5+} , Ta^{5+} , Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , U^{4+} , Th^{4+} , Pb^{4+} und die **SEE³⁺** inklusive Y^{3+} . Dabei bilden Nb und Ta sowie Zr und Hf mit gleichen Wertigkeiten und ähnlichen Ionenradien jeweils kohärente Paare. Die HFSE sind vor allem wegen der starken Polarisierung aufgrund ihres hohen Ionenpotentials inkompatibel, erreichen aber nicht die hohe Inkompatibilität der LILE. Auch sind sie im Vergleich zu diesen meist weniger gut in Wasser löslich und somit deutlich immobil.

Unter den *P-T*-Bedingungen des Oberen Mantels sind zwar sowohl die HFSE als auch die LILE inkompatibel, die Inkompatibilität ist jedoch häufig auch von der Sauerstoff-Fugazität f_o abhängig. So verhalten sich viele inkompatiblen Elemente beim krustalen Aufstieg bedingt kompatibel und werden entweder in Kalifeldspat und Glimmer statt K, oder in Titanit, Rutil, Magnetit oder Klinopyroxen statt Ti und V eingebaut. Sie sind daher geeignete Indikatoren für primäre Schmelzprozesse und spätere Mineral-Fraktionierungen, können aber auch Auskunft über die Magmenhybridisierung geben.

Um mehr über die Magmenbildungsprozesse zu erfahren, wurden aus den gemessenen inkompatiblen Elementen (s. Anhang, Tab. 14) die Konzentrationen von Sr, Rb, Ba, U, Th und Pb ausgewählt und in Elementvariationsdiagrammen gegen die $[\text{SiO}_2]$ aufgetragen (Abb. 21). Im Ergebnis grenzen sich auch hier die Laven der NE-Puna deutlich von denen der anderen Regionen ab, indem sie z. T. vielfach höhere Gehalte sowohl an LILE als auch an HFSE aufweisen. Zudem schwanken die Werte der inkompatiblen Elemente innerhalb der NE-Puna sowohl SiO_2 -abhängig als auch bei geringen SiO_2 -Unterschieden z. T. um mehr als 100 %. Stattdessen liegen die Messwerte der anderen *Back-arc*-Regionen zumeist auf einem ähnlichen Niveau, was eine ähnliche Differentiationsstufe der Magmen anzeigt. Lediglich bei den Proben der Arizaro-Region lässt sich eine leicht positive Korrelation der Werte mit zunehmenden SiO_2 -Gehalten und damit ein Differentiationstrend feststellen.

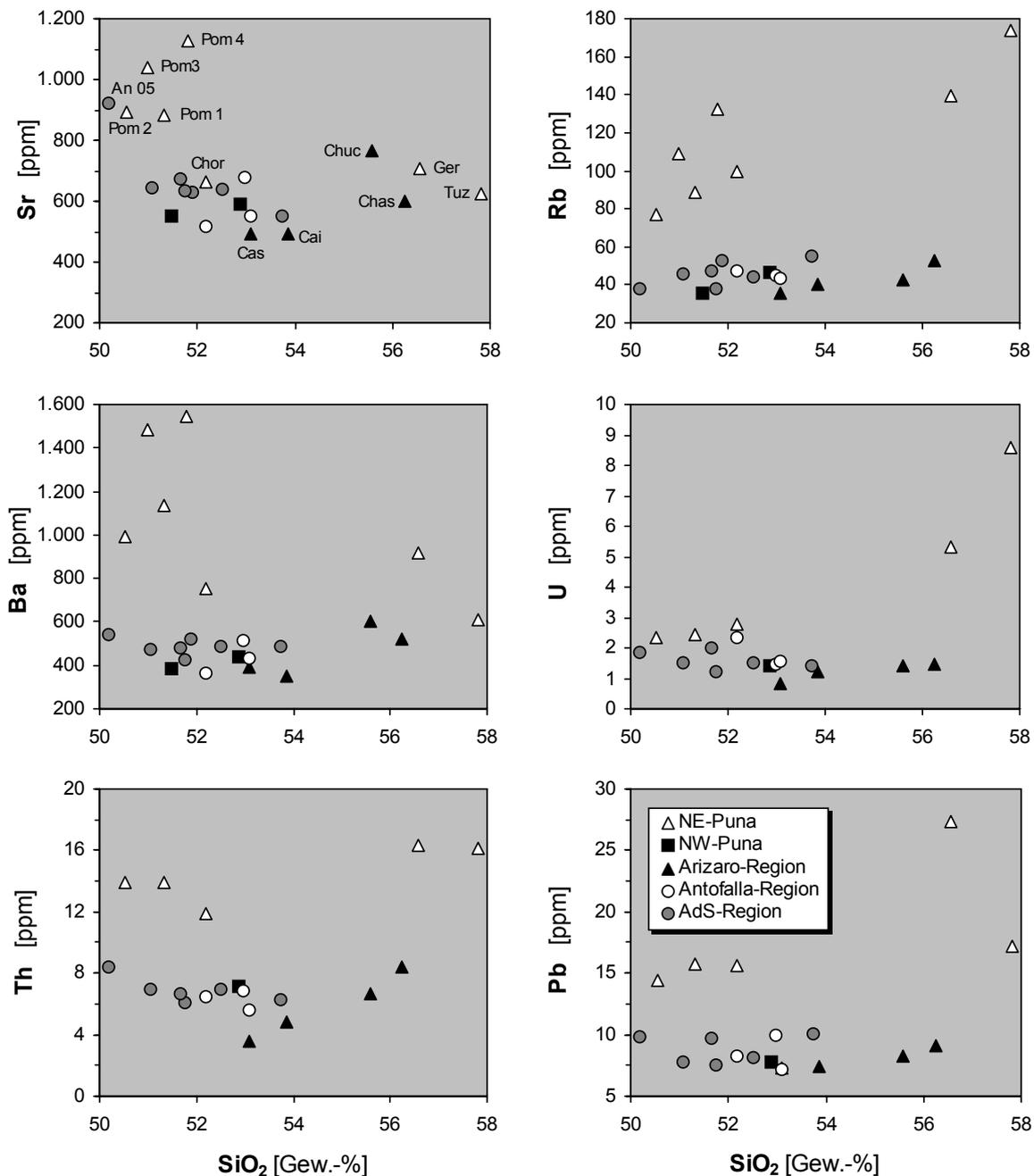


Abb. 21: Elementvariationsdiagramme mit den Konzentrationen der inkompatiblen Elemente Sr, Rb, Ba, Th, U und Pb dargestellt gegen die Gehalte an SiO_2 .

Erklärt werden können die insgesamt höheren Gehalte dieser Elemente in den NE-Puna-Laven durch lokal höheren Elementkonzentrationen in der Magmenquelle oder eine geringere partielle Aufschmelzung letzterer, besser aber durch eine umfangreiche Anreicherung der Elemente in den krustalen Kontaminanten der Magmen.

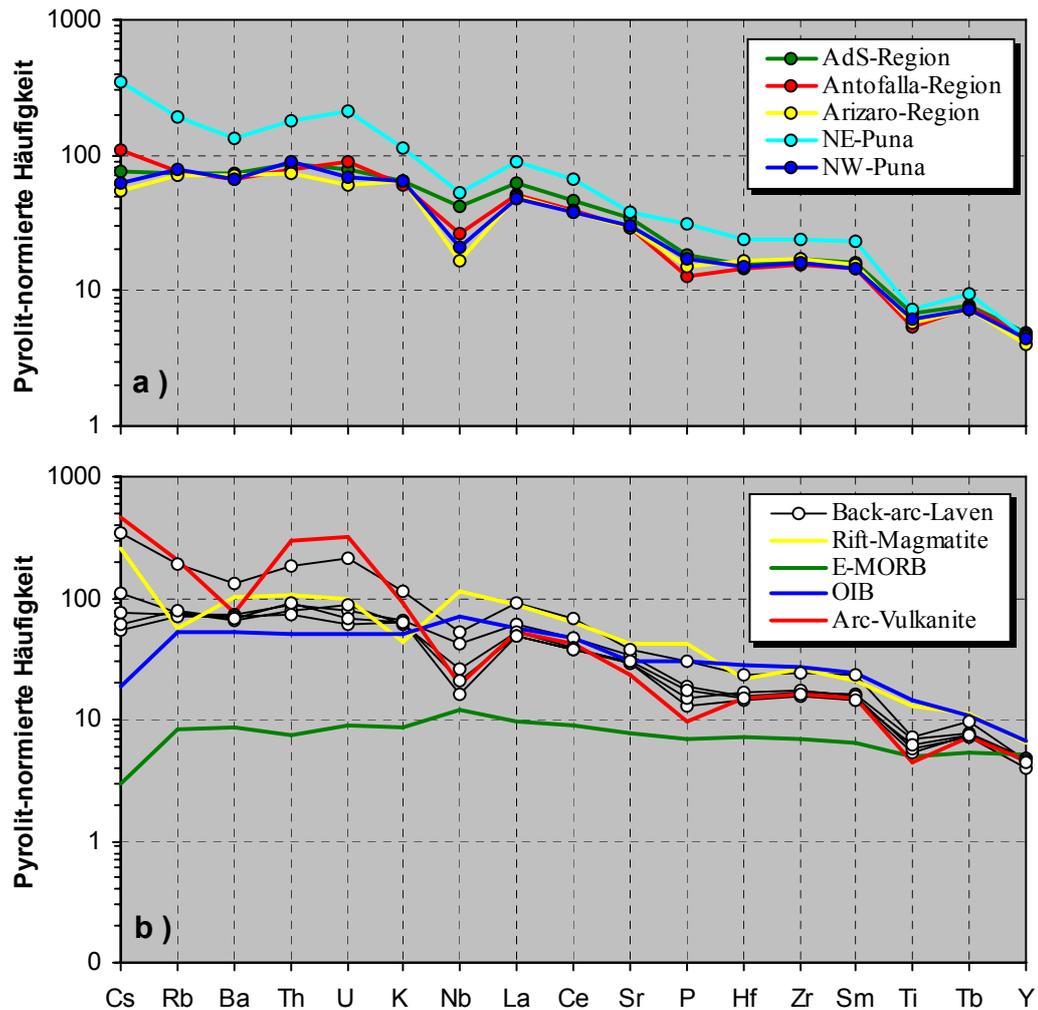


Abb. 22: Im Teil (a) des Diagramms sind die auf primitiven Mantel (Pyrolit) nach MCDONOUGH & SUN (1995) normierten Mittelwerte diverser inkompatibler Elemente der *Back-arc*-Regionen dargestellt. Im Teil (b) werden neben den relativen Elementhäufigkeiten der *Back-arc*-Vulkanite, kretazischen *Rift*-Magmatite (LUCASSEN ET AL., 2002A) und post-miozänen *Arc*-Vulkanite (TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002) solche von durchschnittlichem E-MORB und OIB (SUN & MCDONOUGH, 1989) abgebildet.

Zur Ermittlung der Verteilung der inkompatiblen Elemente wurden die Elementgehalte der regional zusammengefassten *Back-arc*-Laven auf die von MCDONOUGH & SUN (1995) ermittelten Konzentrationen im primitiven Mantel (Pyrolit) normiert und in ein Multielement- oder „*Spider*“-Diagramm (Abb. 22a) eingetragen. Um die geotektonischen Bezüge sichtbar zu machen, wurden die Verteilungskurven der post-miozänen *Arc*-Vulkanite (TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002), kretazischen *Rift*-Magmatite (LUCASSEN ET AL., 2002A), Ozeaninselbasalte (OIB) und angereicherten Ozeanbodenbasalte (E-MORB) (beide SUN & MCDONOUGH, 1989) in Abb. 22b dargestellt.

Wie Abb. 22a zeigt, sind die Elementverteilungsmuster in den *Back-arc*-Regionen insgesamt recht ähnlich, wobei alle Regionen hohe Gehalte von Cs, Rb, Ba, K, Th, U und La aufweisen. Dass die NE-Puna-Laven jedoch am stärksten an den inkompatiblen Elementen angereichert sind, zeigt sich auch hier. Erklären lässt sich diese Anreicherung am besten durch eine Kon-

tamination mit an diesen Elementen stark angereichertem Krustenmaterial in Verbindung mit krustalen Fluiden, was eine Kontamination mit fluidreichen, hochdifferenzierten Krustenschmelzen erfüllen würde.

Damit verbunden besitzen die *Back-arc*-Laven ausgeprägte negative Nb-, P- und Ti-Anomalien, deren Höhe regional abhängig schwankt. Die Defizite an P und Ti dürften durch die Fraktionierung von Ti-Oxiden und Apatit verursacht worden sein. Einfluss auf die in allen subduktionsbezogenen Magmen charakteristischen Nb-Ta-Anomalien (alle Proben sind auch stark an Ta verarmt; s. Anhang, Tab. 14) haben verschiedene Faktoren, die jedoch nur schwer zu quantifizieren sind. Einerseits können Aufschmelzprozesse im Mantel dafür verantwortlich sein, andererseits haben Krustenschmelzen, die Amphibol oder Phlogopit fraktionierten, bzw. bei deren Bildung Amphibol, Phlogopit und/oder Rutil residual vorlag (Nb und Ta sind darin kompatibel), ein erhebliches Nb-Ta-Defizit, so dass eine Assimilation krustaler Schmelzen die bei der Aufschmelzung erworbenen Nb-Ta-Anomalien erheblich verstärkt haben könnte.

Nach *WEAVER & TARNEY (1984)* und *WILSON (1989)* spiegeln die Nb-, P- und Ti-Anomalien allgemein den Subduktionsbezug der Magmen wider. Das bestätigt auch der Vergleich mit den Verteilungsmustern der *Arc*-Vulkanite (Abb. 22b), deren Nb-, P- und Ti-Anomalien noch stärker ausgeprägt sind. Dass mit der Entfernung vom *Arc* der Subduktionsbezug geringer wird, ist vor allem an den höheren Nb-Konzentrationen in den *Arc*-fernen Regionen erkennbar. Im Gegensatz dazu sind in den *Arc*-Vulkaniten die Elemente Cs, Rb, U, Th und K zu meist deutlich gegenüber den *Back-arc*-Laven angereichert. Dem kommen die Gehalte und die Elementverteilung in den NE-Puna-Laven nahe, was auf ähnliche Kontaminationsprozesse hinweist, wie sie von *TRUMBULL ET AL. (1999)* in den *Arc*-Vulkaniten beschrieben wurden.

Vergleicht man die Elementverteilung der *Back-arc*-Laven mit der der anderen Magmatite, liegen die Verteilungsmuster der *Back-arc*-Regionen zwischen der *Arc*- und OIB-Verteilung, bei teilweiser Annäherung an die Kurve der *Rift*-Magmatite. Affinitäten zur Verteilung, wie sie in dem aus einem angereicherten Mantel stammenden E-MORB vorkommt, bestehen dagegen kaum. Im Detail betrachtet nimmt mit der Entfernung vom *Arc* dessen Einfluss auf die *Back-arc*-Laven ab und die Verteilungsmuster werden OIB-ähnlicher. Diese Tendenz wird jedoch meist von Krustenkontamination überlagert, was wiederum *Arc*-spezifische Merkmale wie hohe LILE-Gehalte verstärkt.

Zudem wurden die nach *MCDONOUGH & SUN (1995)* auf C1-Chondrit normierten SEE-Gehalte der regional zusammengefassten *Back-arc*-Laven in ein SEE-Diagramm eingetragen (Abb. 23a). Da chondritische Elementhäufigkeiten als gute Näherungen an mittlere kosmische Häufigkeiten gelten (*MASON & MOORE, 1985*), ist eine solche Normierung geeignet die initiale Fraktionierung und elementtypische Schwankungen auszugleichen. In Abb. 23b wurden darüber hinaus die Verteilungsmuster der postmiozänen *Arc*-Vulkanite (*TRUMBULL ET AL., 1999*; *RICHARDS & VILLENEUVE, 2002*), *Rift*-Magmatite (*LUCASSEN ET AL., 2002A*) und Mantelxenolithe (*LUCASSEN ET AL., 2005*), sowie der mittleren E-MORB und OIB (*SUN & MCDONOUGH, 1989*) dargestellt.

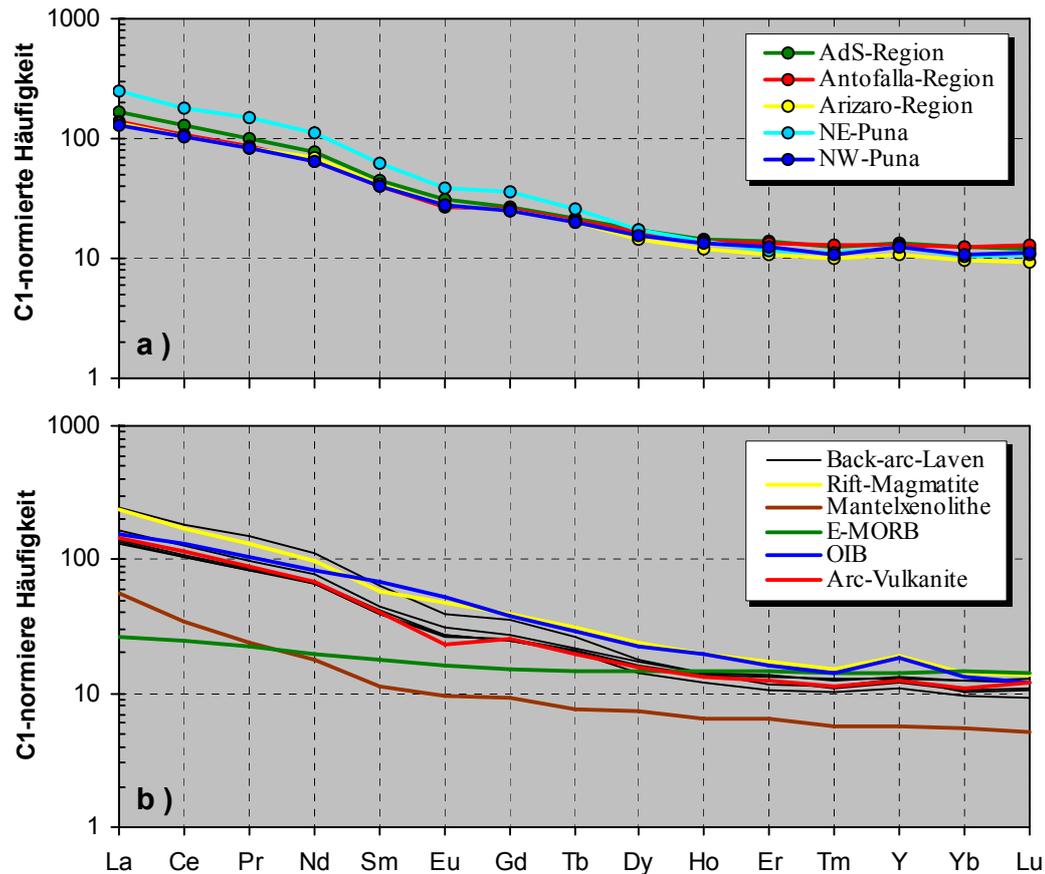


Abb. 23: Teil (a) zeigt die Chondrit-normierten mittleren SEE-Häufigkeiten in den Laven der verschiedenen *Back-arc*-Regionen. Normiert wurde auf die durchschnittlichen Elementgehalte in C1-Chondrit von *MCDONOUGH & SUN (1995)*.

Im Teil (b) sind die SEE-Verteilungsmuster der *Back-arc*-Vulkanite zusammen mit denen der *Rift*-Magmatite (*LUCASSEN ET AL., 2002A*), Mantelxenolithe (*LUCASSEN ET AL., 2005*), post-miozänen *Arc*-Vulkanite (*TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002*), OIB und E-MORB (*SUN & MCDONOUGH, 1989*) abgebildet.

Aufgrund der für benachbarte SEE sehr ähnlichen Ionenradien sind die unter natürlichen Bedingungen meist 3-wertigen SEE empfindliche Indikatoren für Schmelzbildungs- und Kristallisationsprozesse. Während sich benachbarte SEE weitgehend ähnlich verhalten, können zwischen den LSEE (La bis Eu) und den SSEE (Gd bis Lu) jedoch erhebliche Fraktionierungen auftreten. Grund ist der von der Kristallstruktur bestimmte, größenabhängige Einbau der SEE in die Gitter gesteinsbildender Minerale. Parameter wie die Zusammensetzung der Schmelze und die Einstellung des Austauschgleichgewichtes, das wiederum von der Schmelztemperatur und der Tiefe der Schmelzbildungszone gesteuert wird, kontrollieren diesen Prozess.

Von den SEE substituiert werden insbesondere Ca, aber auch Mg und Fe, in Mineralen wie Granat, Amphibol, Klinopyroxen, Plagioklas und einigen akzessorisch vorkommenden Mineralen wie Titanit, Apatit oder Epidot. Jedes Mineral besitzt allerdings ein typisches SEE-Verteilungsmuster. So baut Granat fast ausschließlich die SSEE mit $D > 1$ ein, die LSEE dagegen kaum. In Plagioklas werden vorzugsweise die LSEE gegenüber den SSEE eingebaut, wobei alle $D < 1$ sind. Steht bei der Kristallisation von Plagioklas Eu^{2+} zur Verfügung, substi-

tuiert dieses unter bestimmten Bedingungen Ca^{2+} , was zu hohen Eu-Gehalten im Mineral führen kann. Die D-Werte von Klinopyroxen sind gewöhnlich auch < 1 , den Vorrang beim Einbau haben hier aber die SSEE. Bei der partiellen Schmelzbildung ist die SEE-Konzentration in der Teilschmelze von der Zusammensetzung des Residuums und vom Grad der partiellen Aufschmelzung abhängig, Einfluss haben aber auch Differentiationsgrad und Mineralfraktionierung. Zwar reichern sich die SEE bei der Magmendifferentiation bevorzugt in der Restschmelze an, Fraktionierungen von Granat, Amphibol, Phlogopit, Epidot, Titanit und Apatit können jedoch zu einer signifikanten Abnahme der SEE-Gehalte führen. Zudem ist mit der Fraktionierung von Plagioklas meist eine Eu-Verarmung verbunden.

Wie bei Vulkaniten an aktiven Kontinentalrändern oder K-reichen kontinentalen Vulkaniten üblich, lässt sich an den Verteilungskurven der verschiedenen *Back-arc*-Regionen in Abb. 23a eine starke relative Anreicherung der LSEE gegenüber den SSEE beobachten. Entsprechend liegen die LSEE-Gehalte in den *Back-arc*-Laven z. T. mehr als zwei Größenordnungen über Chondrit, während die SSEE maximal 40-fach chondritisch angereichert sind. Dabei sind die LSEE-Gehalte wesentlich variabler als die der SSEE, weil sich geringe Unterschiede im Aufschmelzgrad stärker auf die hoch inkompatiblen LSEE als auf die mäßig kompatiblen SSEE auswirken. Am stärksten sind die LSEE in den Laven der NE-Puna angereichert, während die anderen Regionen deutlich geringere LSEE-Gehalte aufweisen. Das zeigt, dass die NE-Puna-Laven entweder durch geringere partielle Aufschmelzung entstanden oder die Zusammensetzung der Mantelquellen signifikant verschieden war.

Vergleicht man die Verteilungsmuster der untersuchten *Back-arc*-Laven mit denen anderer basischer Magmatite (Abb. 23b), wird am ehesten eine Kongruenz mit der Verteilungskurve der *Arc*-Vulkanite deutlich. Zwar besitzen die *Arc*-Vulkanite eine etwas stärker ausgeprägte Eu-Anomalie, was eine stärkere Fraktionierung von Plagioklas anzeigt, die Verteilung der SEE stimmt aber etwa mit den Laven der *Arc*-nahen *Back-arc*-Regionen überein. Dies bedeutet, dass sowohl die Zusammensetzung der Mantelquelle, als auch der Grad der partiellen Aufschmelzung der Vulkanite ähnlich war, die *Arc*-Vulkanite sich aber länger in einem Krustenniveau mit Plagioklas-Stabilität aufhielten. Im Unterschied dazu sind die E-MORB etwa eine Größenordnung geringer an den LSEE, aber deutlich stärker an den SSEE angereichert. Demgegenüber unterscheiden sich OIB und *Rift*-Magmatite von den *Back-arc*-Laven durch eine fehlende Eu-Anomalie, höhere Gehalte bei den mittleren bis schweren SEE und signifikante Y-Überschüsse. Bei den La-Gehalten sind die *Rift*-Magmatite jedoch mit den NE-Puna-Laven und die OIB mit den anderen *Back-arc*-Regionen vergleichbar.

Bezieht man die Verteilungskurve der kretazischen Mantelxenolithe in die Betrachtung ein, so fällt auf, dass deren Wertenniveau zwar deutlich unter dem der *Back-arc*-Laven liegt, die LSEE aber bis zu 56-fach und die SSEE bis zu 7-fach chondritisch angereichert sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der SCLM einer metasomatischen Überprägung durch fluide Phasen ausgesetzt war (LUCASSEN ET AL., 2005). Da es nach KAY & GAST (1973) bei geringen Aufschmelzgraden ($< 5\%$) sowohl nach dem Modell der fraktionierten als auch der totalen Gleichgewichtsaufschmelzung möglich ist, aus einem den Mantelxenolithen vergleichbar zu-

sammengesetzten Gestein SEE-Gehalte wie in den *Back-arc*-Laven zu generieren, kommt als deren Mantelquelle auch ein angereicherter Spinellperidotit infrage.

5.4.3 Die Strontium-, Neodym- und Blei-Isotopie

Die Isotopensignaturen von Sr, Nd und Pb sind in der kontinentalen und ozeanischen, oberen und unteren Kruste sowie im Mantel signifikant verschieden und werden deshalb häufig auch zur Bestimmung der Quelle von Magmatiten oder deren Mischungskomponenten herangezogen. Ursache für die abweichende Isotopenzusammensetzung der Reservoirs in Kruste und Mantel ist die unterschiedliche Kompatibilität der Elemente im Vergleich zu deren radioaktiven Mutternukliden. Dabei bleiben die Sr-, Nd- und Pb-Isotopensignaturen als „geochemischer Fingerabdruck“ auch erhalten, wenn die Gesteine durch hohe Drücke und Temperaturen umkristallisiert oder aufgeschmolzen werden.

Eine massenabhängige Fraktionierung zwischen den radiogenen und nichtradiogenen Sr-, Nd- und Pb-Isotopen findet bei diesen Prozessen nicht statt. Unter der Voraussetzung, dass keine weitere Materialzufuhr erfolgte, ist die Sr-, Nd- und Pb-Isotopensignatur eines magmatischen Gesteins deshalb gleich der Signatur seiner Magmenquelle. Da sich die Isotopenverhältnisse der Elemente durch fortschreitenden radioaktiven Zerfall in Abhängigkeit von der Zeit und dem Mutter-Tochter-Nuklidverhältnis im Gestein verändern, sind dies wichtige Parameter bei der Ermittlung der primären Isotopenverhältnisse und der Rekonstruktion der Entwicklung der Magmenquelle.

5.4.3.1 Das Rb-Sr-System als geochemischer Tracer

Die Basis des Rb-Sr-Isotopensystems ist die Variabilität der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse infolge des β^- -Zerfalls von ^{87}Rb zu ^{87}Sr mit einer Halbwertszeit von $48,8 \times 10^9$ a (Tab. 4). Als Referenzisotop wird konventionell ^{86}Sr verwendet, da es ein stabiles und nicht radiogenes Isotop ist und etwa in vergleichbarer Menge wie ^{87}Sr vorkommt.

Rb und Sr sind beides inkompatible Elemente, weshalb sich beide Elemente im Verlauf des Differentiationsprozesses der Erde in den Gesteinen der Erdkruste angereichert haben. Wegen der größeren Inkompatibilität von Rb erfolgte jedoch eine stärkere Rb-Anreicherung in der Kruste, was auch zu erhöhten Rb/Sr gegenüber dem Mantel führte. Als Folge der Anreicherung und des ^{87}Rb -Zerfalls ist auch das krustale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signifikant höher. Allerdings verhalten sich Rb als Alkalimetall und Sr als Erdalkalimetall nicht nur in magmatischen Prozessen unterschiedlich. Auch in metamorphen und bei sedimentären Prozessen können Rb und Sr stark fraktionieren. Als Folge davon hat sich in der Kruste eine sehr heterogene Sr-Isotopensignatur herausgebildet, im Gegensatz zum Mantel, wo die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ niedrig und relativ homogen sind. Generell sind aber auch signifikante Unterschiede zwischen kontinentaler Ober- und Unterkruste festzustellen. Die Ursache dafür ist, dass insbesondere kontinentale Unterkruste bei hohen Temperaturen metamorph überprägt wurde, was gewöhnlich mit einer signifikanten Rb-Verarmung einhergeht. Dieses Rb reichert sich in der Oberkruste an und führt,

durch den Zerfall von ^{87}Rb , zu einem radiogenen Zuwachs von ^{87}Sr in der Oberkruste. Dabei spielt auch das Alter der Metamorphose eine wichtige Rolle.

Tab. 4: Zur Untersuchung der Magmenherkunft und -genese verwendete radiogene Isotope und deren Mutternuklide sowie die entsprechenden Isotopenverhältnisse (nach *HOFMANN, 1997*)

Mutternuklid	Zerfallsart	Tochternuklid	Halbwertszeit [$\times 10^9$ Jahre]	Isotopenverhältnis [radiogen/nichtradiogen]
^{87}Rb	β^-	^{87}Sr	48,8	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{147}Sm	α	^{143}Nd	106	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{232}Th	α, β^-	^{208}Pb	14,01	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
^{238}U	α, β^-	^{206}Pb	4,468	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
^{235}U	α, β^-	^{207}Pb	0,7038	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

5.4.3.2 Das Sm-Nd-System als geochemischer Tracer

Auch im Sm-Nd-Zerfallssystem wird das ungleiche geochemische Verhalten der Elemente in Bezug auf Verarmung und Anreicherung benutzt, um über die aus dem ^{147}Sm -Zerfall resultierenden Nd-Isotopenhäufigkeiten Materialaustauschprozesse zwischen Kruste und Mantel zu differenzieren und quantifizieren. Verwendung findet dabei das Verhältnis von $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Durch α -Zerfall von ^{147}Sm entsteht mit einer Halbwertszeit von 106×10^9 a als radiogenes Tochternuklid ^{143}Nd (s. Tab. 4). Das als Referenzisotop verwendete ^{144}Nd entsteht dagegen nicht durch radioaktiven Zerfall.

Sm und Nd gehören beide zur Gruppe der SEE. Die SEE unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Ionenradien und verhalten sich deshalb chemisch sehr ähnlich. Das trifft besonders auf Sm und Nd zu, deren Unterschied im Ionenradius nur sehr gering ist. Das ist auch der Grund warum eine wesentliche Fraktionierung von Sm und Nd nur bei Hochtemperaturprozessen stattfindet, d. h. bei partieller Schmelzbildung und fraktionierter Kristallisation. Da Sm und Nd eine vergleichsweise geringe Fluidmobilität besitzen, spielt eine Fraktionierung bei metamorphen, metasomatischen und sedimentären Prozessen dagegen kaum eine Rolle.

Aber auch in anderer Hinsicht verhält sich das Sm-Nd-System zum Rb-Sr-System konträr. So ist im Sm-Nd-System, im Unterschied zum Rb-Sr-System, nicht das Mutternuklid Sm, sondern das Tochternuklid Nd das inkompatiblere Element. Folglich kam es mit der Krustenbildung zu einer Nd-Verarmung und erhöhten Mutter-Tochter-Nuklidverhältnissen im Oberen Mantel. Daraus und aus dem Zerfall von ^{147}Sm lassen sich hohe $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ im Mantel und vergleichsweise niedrige in den Krustengesteinen ableiten. Zudem sind die Sm/Nd wie auch die $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in sauren, krustalen Gesteinen relativ homogen, in basischen Gesteinen aber heterogen verteilt. Gerade diese Eigenschaften des Sm-Nd-Systems sind es, die bei einer Kombination mit dem Rb-Sr-System zu einem höheren Grad der Differenzierbarkeit von Stoffaustauschprozessen zwischen Kruste und Mantel führen.

Da angenommen wird, dass das durchschnittliche Sm/Nd in Chondriten dem terrestrischen Sm/Nd-Verhältnis insgesamt (engl.: „*bulk earth*“) entspricht, wird das daraus abgeleitete $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ zumeist als Referenz-Verhältnis (ϵ_{Nd}) eingesetzt. Dabei ist ϵ_{Nd} die 10^4 -fache relative Abweichung des gemessenen $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vom CI-normierten ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_{cn}, das meist auch als CHUR (engl.: „*chondritic uniform reservoir*“) bezeichnet wird und einen Wert von ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR} = 0,512638 besitzt (z. B. FAURE, 1986).}

Demgegenüber ist das ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_{CHUR} wesentlich unsicherer, wird aber üblicherweise bei ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_{cn} = 0,7052 veranschlagt (z. B. FAURE, 1986).}}

5.4.3.3 Die Sr-Nd-Signatur der Back-arc-Laven

Um die Kontamination der *Back-arc*-Laven mit Krustenmaterial nachweisen, die Herkunft der Kontaminanten differenzieren und die Kontaminationsbeträge abschätzen zu können, wurden in einigen repräsentativen Proben die $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gemessen und ins ϵ_{Nd} vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Diagramm (Abb. 24) eingetragen. Die dabei ermittelten Isotopenverhältnisse liegen bei $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,705547 - 0,708150$ und $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512368 - 0,512614$ bzw. $\epsilon_{\text{Nd}} = -5,3$ bis $-0,5$ (s. Anhang, Tab. 15), was mit den bisher bekannten Werten junger basischer *Back-arc*-Vulkanite übereinstimmt (DÉRUELLE, 1991; COIRA & KAY, 1993; KAY ET AL., 1994; KRALLMANN, 1994; KRAEMER ET AL., 1999).

Wie Abb. 24 zeigt, nehmen die ϵ_{Nd} -Werte der Proben bei steigenden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ab. Darüber hinaus unterscheiden sich die Isotopensignaturen aber auch regional. So sind die Laven der Arizaro-Region und NE-Puna im $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ radiogener als die der NW-Puna, AdS- und Antofalla-Region. Dafür besitzen die Laven der Antofalla- und AdS-Region deutlich höhere ϵ_{Nd} -Werte als die der anderen Regionen. Da die Abweichungen der $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von den Verhältnissen im Oberen Mantel vor allem durch Krustenkontamination erklärbar sind, wird die Variation der Messwerte auf ungleiche Kontaminationsbeträge in Verbindung mit regionalen und/oder tiefenabhängigen Variationen der Krustensignaturen zurückgeführt.

Wie die Sr-Nd-Isotopensignaturen der *Back-arc*-Laven zu bewerten sind, wird beim Vergleich mit den Werten des magmatischen Bogens ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7057 - 0,7154$; $\epsilon_{\text{Nd}} = -1,3$ bis $-9,1$; TRUMBULL ET AL., 1999; CAFFE ET AL., 2002; ROSNER ET AL., 2003), der *Rift*-Magmatite ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7033 - 0,7070$; $\epsilon_{\text{Nd}} = 4,4$ bis $-0,5$; LUCASSEN ET AL., 2002A), der darin vorkommenden Mantelxenolithe ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7027 - 0,7076$; $\epsilon_{\text{Nd}} = 11,9$ bis $-3,6$; LUCASSEN ET AL., 2005) sowie diverser Ignimbrite ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7067 - 0,7194$; $\epsilon_{\text{Nd}} = -2,5$ bis $-10,2$; FRANCIS ET AL., 1989; ORT ET AL., 1996; SCHMITT, 1999; LINDSAY, 1999; SIEBEL ET AL., 2001) deutlich. Dargestellt sind außerdem die mittleren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des pazifischen MORB ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7025$; $\epsilon_{\text{Nd}} \sim 10,1$; BACH ET AL., 1996; REGELOUS ET AL., 1999) und des SCLM ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7035$; $\epsilon_{\text{Nd}} \sim 6,5$; LUCASSEN ET AL., 2005). Dass die Signatur des SCLM unter der Puna von den Werten in MORB abweicht, geht den Autoren zufolge auf eine Anreicherung an inkompatiblen Elementen im SCLM zurück, was für konvergente Plattenränder durchaus typisch ist (z. B. HOFMANN, 1997). Die mittleren Sr-Nd-Isotopenverhältnisse der regionalen

Oberkruste ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7574$ und $\epsilon_{\text{Nd}} \sim -8,3$) wurden aus zahlreichen Messwerten von LUCASSEN ET AL. (2001) berechnet. Dass dieses Wertepaar im Diagramm außerhalb des dargestellten Bereiches liegt, zeigt der Pfeil an.

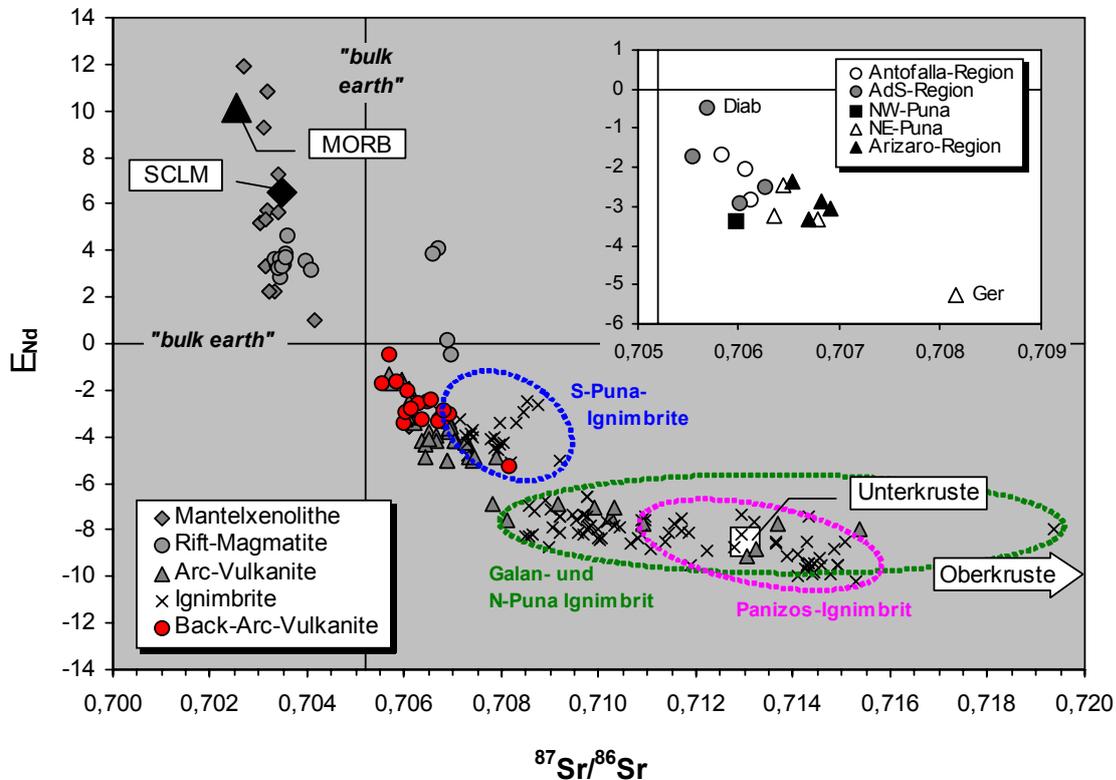


Abb. 24: Abgebildet sind die in den *Back-arc*-Vulkaniten gemessenen ϵ_{Nd} -Werte und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Eine Zeitkorrektur der Werte wurde nicht vorgenommen, da die beprobten Vulkanite < 5 Ma alt sind. Zum Vergleich sind die Werte des vulkanischen Bogens (TRUMBULL ET AL., 1999; CAFFE ET AL., 2002; ROSNER ET AL., 2003), der Rift-Magmatite (LUCASSEN ET AL., 2002A), der S-Puna-Ignimbrite (SIEBEL ET AL., 2001), der N-Puna-Ignimbrite (SCHMITT, 1999; LINDSAY, 1999), der Panizos-Ignimbrite (ORT ET AL., 1996) und der Galan-Ignimbrite (FRANCIS ET AL., 1989) dargestellt.

Die Mittelwerte für den pazifischen MORB stammen von REGELOUS ET AL. (1999) und BACH ET AL. (1996), die für die Unterkruste der Puna von LUCASSEN ET AL. (pers. com.). Für den SCLM wurden die Mittelwerte der Mantelxenolithe nach LUCASSEN ET AL. (2005) und für die Oberkruste die Werte des paläozoischen Grundgebirges von LUCASSEN ET AL. (1999B, 2001) herangezogen.

Gesteine der paläozoischen Unterkruste sind in der Puna selbst nicht aufgeschlossen. Von LUCASSEN ET AL. (1999A, 2001) wurden jedoch einige granulitische Unterkrustenxenolithe aus kretazischen Rift-Magmatiten beschrieben, deren Sr-Nd-Signatur bei $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7116$ und $\epsilon_{\text{Nd}} \sim -6,9$ liegt. Nach Auffassung von LUCASSEN (pers. com.) ist das berechnete $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ der Unterkruste deutlich radiogener. So lassen sich aus dem starken Rb-Verlust, den die Unterkruste bei einer granulit-faziellen Metamorphose vor ~ 500 Ma erfuhr, mittlere Sr-Verhältnisse von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7130$ abschätzen. Da die Metamorphose jedoch kaum die Nd-Isotopie beeinflusst hat, gilt $\epsilon_{\text{Nd}} \sim -8,3$ auch für die Unterkruste.

Wie der Vergleich zeigt, stimmen die Sr-Nd-Isotopenverhältnisse der *Back-arc*-Vulkanite mit denen der am wenigsten krustal beeinflussten Arc-Vulkanite gut überein, was auf ähnliche Kontaminanten und Kontaminationsbeträge schließen lässt. Zudem gibt es Überschneidungen

mit dem Wertebereich der S-Puna-Ignimbrite (SIEBEL ET AL., 2001), auch wenn diese durchschnittlich etwas radiogener im $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sind. Ein Bezug zu den N-Puna- (SCHMITT, 1999; LINDSAY, 1999), Panizos- (ORT ET AL., 1996) und Galan-Ignimbriten (FRANCIS ET AL., 1989), die alle wesentlich stärker krustal geprägt sind, ist jedoch nicht erkennbar. Aus welchem Krustenbereich die Kontaminanten der *Back-arc*-Laven stammen, lässt sich daraus nicht zwingend ableiten. Zwar liegen die Messwerte alle auf einer möglichen Mischungslinie zwischen dem SCLM und der Unterkruste, bei entsprechenden [Sr] und [Nd] sind aber auch Mischungen mit Oberkrustenmaterial möglich, insbesondere wenn es sich um oberkrustale Schmelzen handelt (s. Kap. 5.5).

5.4.3.4 Das U/Th-Pb-System als geochemischer Tracer

Für das U/Th-Pb-System existieren drei unterschiedliche Zerfallsreihen, die in drei verschiedenen stabilen Pb-Isotopen enden (s. Tab. 4). Zwei davon sind Zerfälle von U zu Pb. Es handelt sich dabei um ^{235}U , das mit einer Halbwertszeit von $0,7038 \times 10^9$ a zu ^{207}Pb und ^4He zerfällt, und um ^{238}U , welches mit einer Halbwertszeit von $4,47 \times 10^9$ a zu ^{206}Pb und ^4He zerfällt. In der dritten Reihe zerfällt ^{232}Th zu ^{208}Pb , wobei ebenfalls ^4He -Kerne entstehen. Natürliches Pb besitzt die vier stabilen Isotope ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb , von denen nur ^{204}Pb nicht radiogen ist, weshalb es auch als Referenzisotop Verwendung findet. Daraus hervor gehen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

U und Th, die zur Gruppe der Aktiniden gehören, ersetzen sich aufgrund ähnlicher Ionenradien in natürlichen Mineralen häufig. Abseits von oxidierenden Bedingungen (etwa im sedimentären Milieu), wo sich leichtlösliche U-Salze bilden können, Th aber immobil bleibt, verhalten sich U und Th chemisch annähernd gleich. Da Pb einen höheren Ionenradius als U und Th besitzt, verhält es sich jedoch geochemisch anders. Während Pb, sofern es keine eigenen Minerale (meist Sulfide) bildet, besonders in K-haltigen Mineralen wie Kalifeldspäten als Spurenelement vorkommt, reichern sich die hoch inkompatiblen Elemente U und Th bevorzugt in Mineralen wie Glimmer, Apatit, Titanit, Monazit, Allanit und Zirkon an, die oft akzessorisch in sauren Gesteinen der Oberkruste enthalten sind.

Als Ergebnis ungleicher magmatischer und metamorpher Entwicklungen der verschiedenen Krustenbereiche sind auch die Pb-Isotopensignaturen der Unter- und Oberkruste signifikant unterschiedlich, weshalb die Pb-Isotopenverhältnisse auch als Werkzeug zur Unterscheidung der Herkunft krustaler Kontaminanten herangezogen werden können.

5.4.3.5 Die Pb-Signatur der Back-arc-Laven

Die Pb-Isotopenanalysen wurden an 16 verschiedenen Gesamtgesteinsproben und einem Mineralseparat aus Olivin durchgeführt. Der Olivin stammt aus der Probe Chor, die zum Vergleich auch als Gesamtgesteinsprobe gemessen wurde. Die dabei ermittelten Verhältnisse liegen im Wertebereich von $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,71 - 19,05$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,64 - 15,68$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,75 - 39,16$ (s. Anhang, Tab. 15), der auch von den Werten der regionalen Ignimbrite (LINDSAY, 1999; SCHMITT, 1999; ORT ET AL., 1996; FRANCIS ET AL., 1989) und zent-

ralandinen *Arc*-Vulkanite (HARMON ET AL., 1984; HILTON ET AL., 1993; TRUMBULL ET AL., 1999; KRAEMER ET AL., 1999; CAFFE ET AL., 2002; ROSNER ET AL., 2003) abgedeckt wird. Dargestellt werden die Pb-Isotopenverhältnisse der *Back-arc*-Laven zusammen mit den Werten der *Arc*-Vulkanite, Ignimbrite, *Rift*-Magmatite sowie der regionalen Unter- und Oberkruste in zwei verschiedenen Pb-Isotopendiagrammen (Abb. 25a, b).

Informationen, die komplexere Aussagen über die Pb-Isotopensignatur der Puna-Kruste zulassen, wurden erst in den letzten Jahren durch umfangreiche Untersuchungen von LUCASSEN ET AL. (1999A, 1999B, 2001, 2002B) verfügbar. Dabei konnten die Autoren durch eine hohe Anzahl an Messwerten die Signatur der oberen und mittleren Kruste im Bereich der CVZ und der Puna sehr umfassend dokumentieren. Nach LUCASSEN (*pers. com.*) errechnet sich daraus die durchschnittliche Pb-Signatur der Oberkruste: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18,95$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15,69$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 39,03$. Dagegen sind Gesteine der paläozoischen Unterkruste in dieser Region nicht direkt aufgeschlossen, weshalb sich die Datenlage auf wenige Werte von granulitischen Xenolithen von der Mantel-Krusten-Grenze beschränkt, die im Bereich des Salta-*Rifts* von kretazischen Basaniten gefördert wurden (LUCASSEN ET AL., 1999A). Die Pb-Isotopensignatur dieser Xenolithe wurde sowohl im Gesamtgestein, als auch in den vorhandenen Feldspäten ermittelt, was Aussagen über die temporäre Entwicklung der Kruste zulässt. Daraus wurden die mittleren Pb-Isotopenverhältnisse der Unterkruste ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18,52$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15,66$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 39,13$) berechnet. Da diese vermutlich heterogen ist, kann die Pb-Signatur der wenigen Unterkrust Xenolithe nicht vorbehaltlos auf die gesamte Unterkruste der Puna übertragen werden. Allerdings ist wegen der verbreiteten amphibolit-faziellen Überprägung der mittleren Kruste vor etwa 560 - 460 Ma (WÖRNER ET AL., 2000B; LUCASSEN ET AL., 2000; 2002B) von einer ausgedehnten granulit-faziellen Metamorphose in der Unterkruste auszugehen.

In diesem Zusammenhang wurde von LUCASSEN ET AL. (2002B) eine Mobilisierung und quantitative Migration von U aus der Unter- in die Oberkruste festgestellt, was im Laufe der Zeit zu einer relativen Anreicherung von uranogenem ^{206}Pb und ^{207}Pb in der Oberkruste führte. Da Th aufgrund seiner geringeren Mobilität bei diesem Prozess weitgehend im Reservoir verblieb, wurde in der Unterkruste stattdessen thorogenes ^{208}Pb zeitintegriert angereichert. Das spiegelt sich in Abb. 25 im hohen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ der mittleren Oberkrusten- und hohen $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ der durchschnittlichen Unterkrustensignatur wider.

Vergleicht man in den Pb-Isotopendiagrammen (s. Abb. 25) die Messwerte der Proben mit den Isotopensignaturen der beiden Krustenstockwerke und der Signatur der weitgehend unkontaminierten *Rift*-Magmatite ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18,82$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15,63$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 38,65$), so wird deutlich, dass die Werte der NW-Puna, Antofalla-, AdS- und Arizaro-Region zwischen den Werten der Oberkruste und den der *Rift*-Magmatite streuen. Da eine Anreicherung der Magmenquelle mit Oberkrustenmaterial nicht erklärbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Pb-Isotopensignatur dieser Proben maßgeblich beim Magmenaufstieg durch die Oberkruste erworben wurde.

Davon grenzen sich die NE-Puna-Laven durch geringe $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18,71 - 18,75) bei hohen $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15,67 - 15,68) und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (38,84 - 39,16) signifikant ab (s. Abb. 25). Somit besitzen die NE-Puna-Laven Pb-Isotopenverhältnisse, die entweder aus einer Mischung von ober- und unterkrustalen Pb-Signaturen stammen, oder auf regional abweichenden Isotopenverhältnissen in der Oberkruste basieren. Da die hohen [U], [Th] und [Pb] in den NE-Puna-Laven (s. Abb. 21) am besten durch die Assimilation krustaler Schmelzen erklärbar sind, ist eine abweichende Pb-Signatur in der Oberkruste der NE-Puna ebenso wahrscheinlich wie die Herkunft der Kontaminanten aus der mittleren Kruste oder die Assimilation hybridisierter Unter- und Oberkrustenschmelzen.

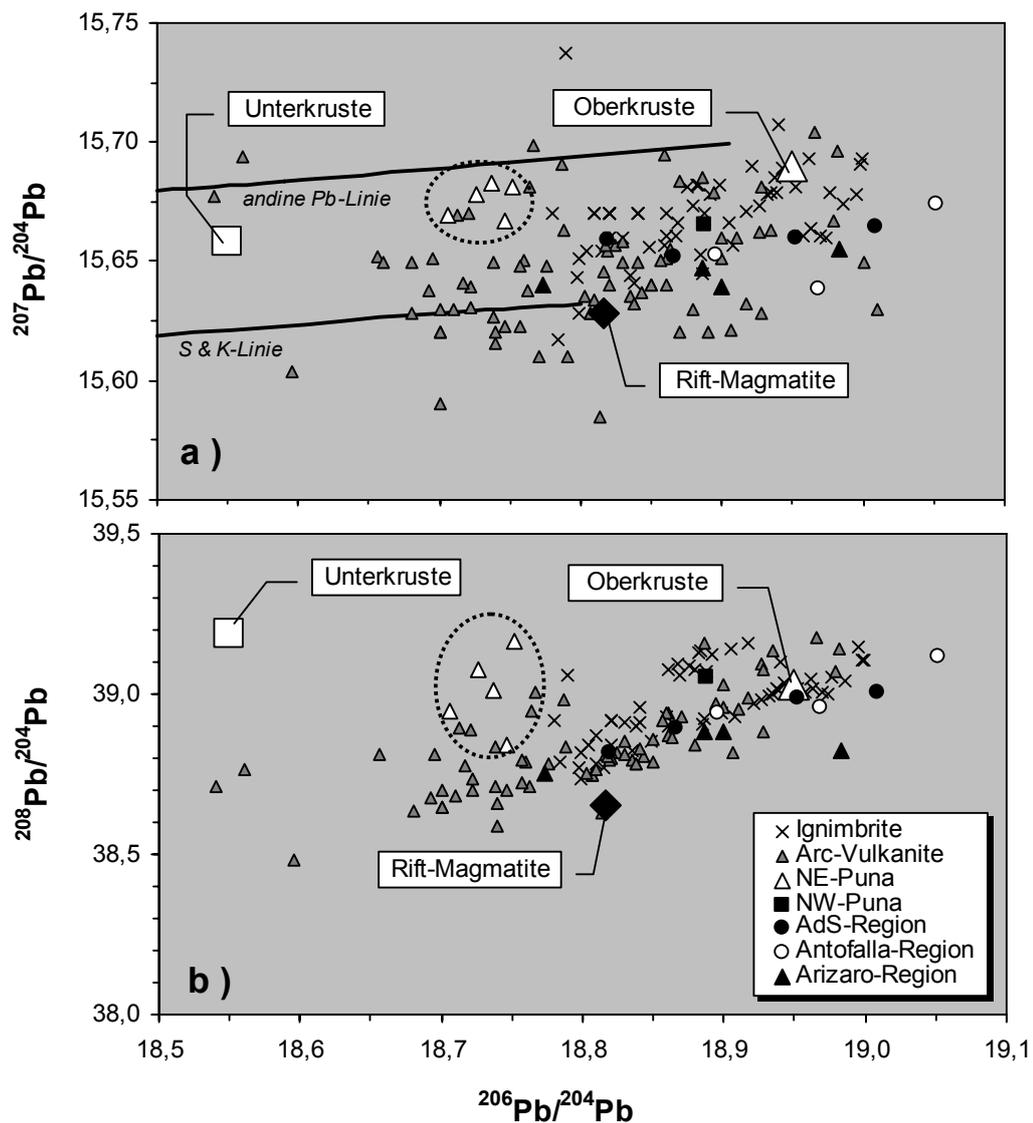


Abb. 25: Im $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm (a) bzw. im $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm (b) sind, neben den Pb-Isotopenverhältnissen zahlreicher zentralandiner Arc-Vulkanite (HARMON ET AL., 1984; HILTON ET AL., 1993; TRUMBULL ET AL., 1999; KRAEMER ET AL., 1999; CAFFE ET AL., 2002; ROSNER ET AL., 2003), regionaler Ignimbrite (LINDSAY, 1999; SCHMITT, 1999; ORT ET AL., 1996; FRANCIS ET AL., 1989) und Salta-Rift-Magmatite (LUCASSEN ET AL., 2002A) die Werte der Back-arc-Laven dargestellt. Zudem ist die durchschnittliche Oberkrustensignatur (LUCASSEN, PERS. COM.) und Unterkrustensignatur (LUCASSEN ET AL., 1999A) eingetragen. Die krustale Pb-Entwicklungslinie (S & K-Linie) basiert auf dem Modell von STACEY & KRAMERS (1975). Die andine Pb-Linie zeigt den Entwicklungstrend der andinen Oberkruste (LUCASSEN ET AL., 2002B). Die typischen 2 σ -Fehler für alle Pb-Isotopenverhältnisse sind < 0,1 %.

Nicht auszuschließen ist allerdings auch, dass im Zusammenhang mit den von *HILDRETH & MOORBATH (1988)* postulierten MASH-Prozessen (engl.: „*melting, assimilation, storage and homogenization*“) an der Krusten-Mantel-Grenze zuerst Unterkrustenmaterial assimiliert wurde und beim Magmenaufstieg noch Oberkrustenschmelzen hinzu kamen.

5.5 Diskussion der geochemischen Untersuchungsergebnisse

Die Auswertung der geochemischen Analysen zeigt, dass sich die *Back-arc*-Laven in vielen untersuchten Parametern entsprechend ihrer geographischen Lage, d. h. in Abhängigkeit von ihrer Entfernung zum magmatischen Bogen, unterscheiden. Das lässt den Schluss zu, dass die Entstehung der Vulkanite in erster Linie durch Prozesse beeinflusst wurde, die im Zusammenhang mit der Subduktion der Unterplatte und der damit verbundenen Konditionierung des asthenosphärischen Mantelkeils sowie der darüber anstehenden Lithosphäre standen. In diesem Kontext spielen neben unterschiedlichen Schmelzbildungstiefen, partiellen Aufschmelzgraden und Zusammensetzungen der Magmenquellen vor allem die subduktionsgenerierten Fluide mit ihren Lösungsinhalten und Gesteinswechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus wurden sämtliche Laven bei ihrem Aufstieg durch eine Kontamination mit Material aus verschiedenen Krustenstockwerken beeinflusst, was eine Überlagerung oder Maskierung der primären geochemischen Signale zur Folge hatte.

Ziel der Diskussion im folgenden Kapitel ist es, mit Hilfe der geochemischen Ergebnisse, Aussagen über den Ursprung und Umfang der krustalen Kontamination, die Magmenquelle der Vulkanite und den Einfluss subduktionsgenerierter Fluide zu machen, sowie eine gut reproduzierbare geotektonische Differenzierung vorzunehmen.

5.5.1 Der Ursprung und Umfang der Kontamination

Wie die gemessenen Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse der *Back-arc*-Vulkanite dokumentieren (s. Kap. 5.4.3.3), wurden alle Laven signifikant krustal kontaminiert. Da auf Basis der Sr- und Nd-Isotopensignatur allein eine Herkunftsbestimmung der Kontamination jedoch kaum möglich ist, wurden die Pb-Isotopenverhältnisse zur Untersuchung hinzugezogen, mit dem Resultat, dass die NE-Puna-Laven entweder mit Material aus der mittleren, der unteren und oberen oder einer regional abweichenden oberen Kruste kontaminiert wurden, während die anderen Laven vorwiegend oberkrustale Kontaminanten enthalten. Zur Überprüfung, ob dieses Mischungsmodell realistisch ist, bzw. unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß die Kontaminationen stattfanden, wurden anhand der verfügbaren Sr-Nd-Isotopenverhältnisse und -Konzentrationen Mischungskurven von einem Mantelendglied mit verschiedenen Krustenkomponenten modelliert (Abb. 26).

Bei allen bisher durchgeführten Modellierungen zur zentralandinen Magmengenese war es stets problematisch, realistische Sr-Nd-Isotopensignaturen des Mantelendgliedes zu definieren. Da bis vor kurzem keine unkontaminierten Mantelgesteine aus dem *Arc*- und *Back-arc*-Bereich bekannt waren, war es lediglich möglich, die primären Sr-Nd-Isotopensignaturen der basischen Ausgangsmagmen unter Abschätzung der Kontaminationsbeträge zu bemessen. So schlugen *FRANCIS ET AL. (1989)* für die Galan-Region eine Sr-Nd-Isotopensignatur der Mantelquelle von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7055$ und $\epsilon_{\text{Nd}} \sim 1,2$ vor, was einem stark krustal beeinflussten SCLM entspricht. Von ähnlichen Werten ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7054$ und $\epsilon_{\text{Nd}} \sim 1,2$) im SCLM der NE-Puna ging auch *KRALLMANN (1994)* aus. Als Ursache für die hohen Isotopenverhältnisse in der

Mantelquelle diskutierte *STERN (1991)* eine mögliche Anreicherung durch Subduktionserosion und *COIRA & KAY (1993)* wie *KAY ET AL. (1994)* die Subduktion von marinen Sedimenten. *ROGERS & HAWKESWORTH (1989)* sahen dagegen in der Subduktion von Material aus dem alten brasilianischen Schild den Grund für die Anreicherung im lithosphärischen Mantel. Im Gegensatz dazu plädierten *DAVIDSON ET AL. (1990)* für einen verarmten, asthenosphärischen Mantel als CVZ-Mantelendglied mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,703$ und $\epsilon_{\text{Nd}} > 5,1$.

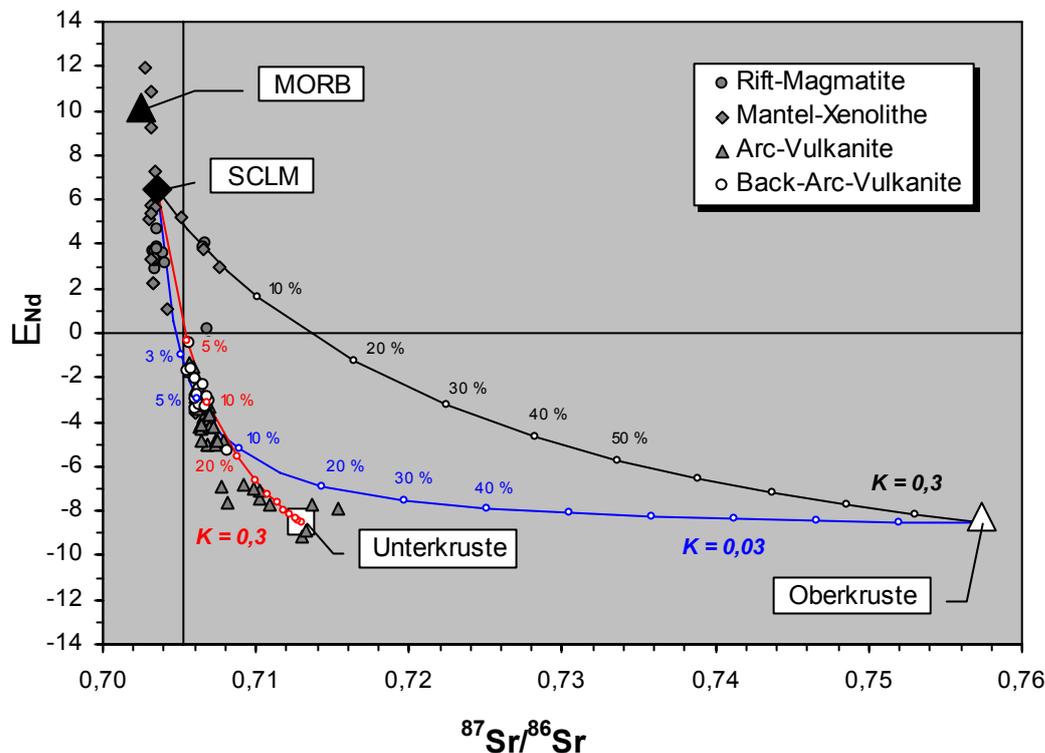


Abb. 26: Dargestellt sind mögliche Mischungskurven zwischen dem SCLM und der Unter- bzw. Oberkruste. Die gemessenen Sr-Nd-Isotopenverhältnisse können sowohl durch Mischungen der Mantelmagmen mit Oberkrustenschmelzen ($K = 0,03$) als auch mit Unterkrustenschmelzen ($K = 0,3$) erklärt werden. K ist definiert als $K = (\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{Mantel}}/(\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{Kruste}}$.

Da die Untersuchungen der inkompatiblen Elemente eine Herkunft der *Back-arc*-Laven aus dem lithosphärischen Mantel zulassen (s. Kap. 5.4.2), wurden für die zur Modellierung benötigte Mantelendglied die mittleren Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse der Xenolithe aus dem regionalen SCLM (*LUCASSEN ET AL., 2005*) verwendet. Für die [Sr] und [Nd] in der Magmenquelle musste, wegen der zu berücksichtigenden Anreicherung durch die partielle Aufschmelzung, auf Werte von *LUCASSEN ET AL. (2002A)* aus den kretazischen *Rift-Magmatiten* ([Sr] = 565 - 1160 ppm und [Nd] = 32 - 63 ppm) zurückgegriffen werden. Diese stammen ebenfalls aus dem SCLM, wurden auch durch geringe Aufschmelzgrade generiert und gelten als weitgehend unkontaminiert. Als Kontaminanten wurden sowohl Ober- als auch Unterkrustenmaterial mit den jeweiligen Sr- und Nd-Konzentrationen und -Isotopenverhältnissen getestet. Nach *LUCASSEN ET AL. (2001)* liegen die Konzentrationen der Oberkruste bei [Sr] = 10 - 1091 ppm und [Nd] = 1 - 65 ppm bzw. der Unterkruste bei [Sr] = 307 - 463 ppm und [Nd] = 11 - 40 ppm.

Wie die Modellierungsergebnisse zeigen, sind bei der Assimilation von Unterkrustenmaterial Mischungskurven mit einem Koeffizienten von $K \sim 0,3$ [$K = (\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{Mantel}}/(\text{Nd}/\text{Sr})_{\text{Kruste}}$] erforderlich, um die gemessenen Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse generieren zu können (s. Abb. 26). Bei Mischungen mit Oberkrustenmaterial gelingt das erst mit Mischungskoeffizienten von $K \sim 0,03$. Das heißt, zur Generierung der in den *Back-arc*-Laven gemessenen Sr-Nd-Isotopenverhältnisse und -Konzentrationen müssten 30 - 60 % Festgestein aus der Oberkruste oder 45 - 80 % aus der Unterkruste assimiliert werden, was wegen der relativ geringen $[\text{SiO}_2]$ der Laven jedoch kaum realistisch ist.

Bei Mischungen mit krustalen Schmelzen, in denen naturgemäß Nd relativ gegenüber Sr angereichert ist, sind dagegen geringere Kontaminationsbeträge möglich. So bedarf es bei $[\text{Nd}] = 2,5$ ppm und $[\text{Sr}] = 250$ ppm im SCLM etwa 5 - 20 % einer Unterkrustenschmelze mit $[\text{Nd}] = 80$ ppm und $[\text{Sr}] = 600$ ppm ($K = 0,3$) sowie bei $[\text{Nd}] = 5$ ppm und $[\text{Sr}] = 120$ ppm im SCLM $\sim 2,5$ - 10 % einer Oberkrustenschmelze mit $[\text{Nd}] = 80$ ppm und $[\text{Sr}] = 250$ ppm ($K = 0,03$), um die gemessenen Nd-Sr-Isotopenverhältnisse und -Konzentrationen ($[\text{Nd}] = 25$ - 57 ppm und $[\text{Sr}] = 491$ - 1125 ppm) erzeugen zu können.

Angesichts der Pb-Isotopensignatur, ist bei den NE-Puna-Laven sowohl eine Kontamination mit Material aus der oberen als auch der unteren bis mittleren Kruste möglich, wobei es sich auch um hybridisierte Unter- und Oberkrustenschmelzen handeln könnte. Abweichend davon wurden die Magmen der andern Regionen sicher überwiegend mit Schmelzen aus der Oberkruste kontaminiert. Wie teleseismische Experimente von *HEIT (2005)* belegen, existiert in der Puna in 15 - 25 km Tiefe ein Bereich mit geringen seismischen Wellengeschwindigkeiten (engl. „*low-velocity layer*“) der als Schmelzbildungszone interpretiert werden kann und wahrscheinlich den Ursprung der oberkrustalen Schmelzen darstellt.

5.5.2 Die Magmenquelle der Back-arc-Vulkanite

Untersuchungen u. a. von *KAY ET AL. (1987, 1991, 1999)*, *HILDRETH & MOORBATH (1988)*, *TRUMBULL ET AL. (1999)* oder *RICHARDS & VILLENEUVE (2002)* an Vulkaniten der CVZ zufolge, ist die Fraktionierung der SEE ein brauchbarer Indikator für die Bestimmung der Schmelzbildungs- und Fraktionierungstiefe, sowie für den Grad der partiellen Aufschmelzung der Mantelquelle, was wiederum Rückschlüsse auf deren Beschaffenheit zulässt. So gelten z. B. nach *HILDRETH & MOORBATH (1988)*, *KNOX ET AL. (1989)* oder *FEELEY & HACKER (1995)* hohe LSEE/SSEE in den zentralandinen Magmatiten als Hinweis auf das Vorkommen von Granat in der regionalen Magmenquelle. Grundlage dessen sind Modellierungen von *KAY & GAST (1973)*, wonach $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{en}} > 18$ in K-reichen Vulkaniten und kontinentalen Alkalibasalten durch niedriggradige partielle Aufschmelzung (< 2 %) aus Granatperidotit generiert werden können. Der Einfluss von Granat auf die SEE-Verteilung nimmt im Bereich unterhalb von 30 - 45 km Tiefe stark zu, mit dem Resultat, dass sowohl residualer Granat in der Schmelzbildungszone, als auch eine Granat-Fraktionierung aus der Schmelze eine starke SEE-Fraktionierung in der Teilschmelze zur Folge hat. Neben Granat haben aber auch andere Mantelminerale Einfluss auf die SEE-Fraktionierung, insbesondere Klinopyroxen, Amphibol und Apa-

tit. Allerdings belegen $(La/Yb)_{cn} > 40$ in hoch-K-Dazitzen der Antofalla-Region (KAY, 1993), dass auch assimilierte Krustenschmelzen, die aus einem Granat-reichen Reservoir stammen, zu einer Fraktionierung der SEE führen können.

KAY ET AL. (1994) sahen folglich in der Kombination aus sehr geringen Aufschmelzgraden und der Anwesenheit von Granat in der Mantelquelle bzw. im Reservoir der Kontaminanten die Ursache für die $(La/Yb)_{cn} > 20$. Demgegenüber wurden $(La/Yb)_{cn} < 18$, die sehr häufig in den post-miozänen Arc-Vulkaniten vorkommen (z. B. TRUMBULL ET AL., 1999; KRAEMER ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002), als Beleg für höhere Aufschmelzgrade in einer Granat-reichen Mantelquelle herangezogen. Daraus leiteten die Autoren für diese Region eine höher liegende Asthenosphäre ab und erklären den Aufstieg mit der Delamination einer Granat-reichen und folglich schwereren Lithosphäre. Von KAY ET AL. (1994) wurde ein solch delaminierter Bereich in der AdS- und Antofalla-Region vermutet und mit „Intraplatten-Vulkanismus“ in Verbindung gebracht (s. Abb. 1).

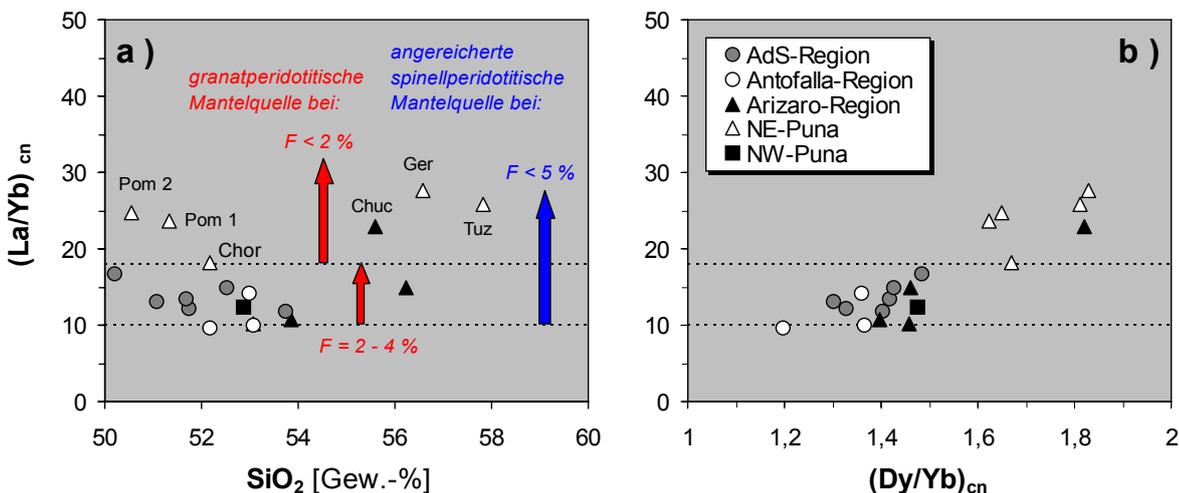


Abb. 27: Während Teil (a) zeigt, dass die Unterschiede im $(La/Yb)_{cn}$ nicht nur durch Mineralfraktionierung oder Magmendifferentiation erklärbar sind, geht aus Teil (b) hervor, dass sich die Proben der NE-Puna und die Probe Chuc durch hohe $(La/Yb)_{cn}$ und $(Dy/Yb)_{cn}$ deutlich von den anderen Proben abgrenzen. $(La/Yb)_{cn} > 18$ weisen nach KAY & GAST (1973) auf eine Magmenbildung in einer granatperidotitischen Mantelquelle mit $F < 2\%$ hin, während $(La/Yb)_{cn} = 10 - 18$ daraus nur bei $F = 2 - 4\%$ generiert können werden. Gleichwohl lassen sich nach KAY & GAST (1973) alle Werte auch aus einem an LSEE angereicherten Spinellperidotit mit $(La/Yb)_{cn} \sim 10$ bei $F < 5\%$ ableiten.

Den eigenen Ergebnissen nach, sind die SEE in den Laven der NE-Puna und der Probe Chuc (Arizaro-Region) mit $(La/Yb)_{cn} = 18 - 28$ deutlich am stärksten fraktioniert. Im Fraktionierungsgrad kommen diese damit SiO_2 -untersättigten Basaniten und Nepheliniten nahe (STOSCH, 2000). In allen anderen Proben sind die SEE mit $(La/Yb)_{cn} = 10 - 17$ wesentlich schwächer fraktioniert und mit den post-miozänen Arc-Vulkaniten [$(La/Yb)_{cn} = 10 - 18$; TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002] vergleichbar.

Zusätzlich wurde die Fraktionierung der SSEE ermittelt, da erhöhte $(Dy/Yb)_{cn}$ in Verbindung mit hohen $(La/Yb)_{cn}$ ein starkes Argument für residualen Granat bei der partiellen Schmelz-

bildung sind. Im Ergebnis sind mit $(\text{Dy}/\text{Yb})_{\text{cn}} = 1,6 - 1,8$ die SSEE der NE-Puna-Laven und Probe Chuc am deutlichsten fraktioniert, während die Fraktionierung der anderen Proben mit $(\text{Dy}/\text{Yb})_{\text{cn}} = 1,2 - 1,5$ entsprechend geringer ausfällt (Abb. 27b). Letztere sind wiederum mit den von *TRUMBULL ET AL. (1999)* und *RICHARDS & VILLENEUVE (2002)* in den *Arc*-Vulkaniten bestimmten Werten $[(\text{Dy}/\text{Yb})_{\text{cn}} = 1,3 - 1,6]$ vergleichbar.

Erklären lassen sich die Fraktionierungen durch Unterschiede bei der metasomatischen Überprägung, partiellen Aufschmelzung und Mineralzusammensetzung der Mantelquelle sowie durch verschiedene Schmelzbildungstiefen. Zudem muss von einer signifikanten Beeinflussung durch Krustenkontamination ausgegangen werden. Das betrifft vor allem die NE-Puna-Laven. Deren Kontaminanten stammen zumindest anteilig aus tieferen Krustenstockwerken als die der anderen *Back-arc*-Laven (s. Abs. 5.4.3.5). Dabei ist wegen der amphibolit- bis granulit-faziellen Überprägung der mittleren bis unteren Kruste von einer Granat-Paragenese in diesen Krustenstockwerken auszugehen.

Daneben zeigt die Diskrimination des fluidmobilen Ba (normiert auf Zr) gegen $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ (s. Abb. 28), dass in den NE-Puna-Laven eine relative Anreicherung der LSEE durch subduktionsgenerierte Fluide erfolgte. Dass das LSEE/SSEE-Verhältnis eines Magmas durch geothermale Fluide beeinflusst werden kann, wurde von *WENDLANDT & HARRISON (1979)* aufgezeigt. Demnach ist in CO_2 - H_2O -reichen Fluiden, die bei 5 - 20 kbar im Gleichgewicht mit einer silikatischen Schmelze stehen, die Löslichkeit der LSEE höher als die der SSEE. Erst bei Drücken < 5 kbar kehrt sich dieses Lösungsverhalten um.

Dagegen ist ein wesentlicher Einfluss von Magmendifferentiation und Mineralfraktionierung auf die SEE-Verteilung nicht nachweisbar, denn $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ und SiO_2 sind in Abb. 27a weitgehend entkoppelt. Das wird auch an den nur schwach ausgebildeten Eu-Anomalien von $\text{Eu}_n/\text{Eu}^* = 0,82 - 0,89$ [$\text{Eu}_n/\text{Eu}^* = \text{Eu}_n/(\text{Sm}_n \times \text{Gd}_n)^{1/2}$] deutlich.

Das bedeutet, dass trotz hoher $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ und $(\text{Dy}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ in einigen Proben nicht unbedingt Granat in der Mantelquelle der *Back-arc*-Laven existiert haben muss, zumal nach *KAY & GAST (1973)* auch aus einem an LSEE angereicherten Spinellperidotit mit $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}} \sim 10$ bei $F < 5$ % alle gemessenen $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ abzuleiten sind. Dass eine weitgehend Granat-freie Paragenese in der Mantelquelle durchaus realistisch ist, zeigt die spinellperidotitische Zusammensetzung der von *LUCASSEN ET AL. (2002A, 2005)* untersuchten Mantelxenolithe mit $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}} \sim 10$. Der Grund, warum ein SCLM unter ständigem Einfluss subduktionsgenerierter Fluide sicherlich kaum Granat enthält, ist seine durch metasomatische Überprägung und mehrfache Magmenextraktionen erzeugte Verarmung an den zur Granat-Bildung notwendigen Elementen wie Ca, Al und Fe (*LUCASSEN ET AL., 2002A; 2005*).

Aufgrund der Komplexität des untersuchten Systems mit seinen zahlreichen nichtquantifizierbaren Einflüssen lassen sich - entgegen der Ansicht von *KAY ET AL. (1994)* - über den Fraktionierungsgrad der SEE weder die Aufschmelzgrade noch die Schmelzbildungstiefen in Subduktionszonen zweifelsfrei ermitteln, was kein Argument gegen grundsätzliche Unterschiede im regionalen Aufschmelzungsgrad ist. Damit ist auch die von *KAY ET AL. (1994)* im Bereich

der Intraplatten-Vulkanite postulierte Asthenosphärenhochlage zu überprüfen. Das schließt zwar einen pliozänen Aufstieg der Asthenosphäre und eine Lithosphärendelamination in der Puna nicht aus, kann aber auch nicht als Beweis für die Existenz beider Prozesse herangezogen werden.

5.5.3 Der Einfluss subduktionsgenerierter Fluide

Zur Beurteilung des Einflusses subduktionsgenerierter Fluide auf die Schmelzbildung wurden in Abb. 28a die Ba/Zr gegen die $(La/Yb)_{cn}$ -Verhältnisse aufgetragen. Das inkompatible Ba ist in hydrothermalen Lösungen besonders mobil und somit geeignet, eine Fluidbeteiligung bei der Magmengeneese anzuzeigen. Da ein Teil des Ba in den Proben aber auch über Krustenkontamination zugeführt worden sein dürfte (z. B. in den NE-Puna-Laven), wurde es auf das fluidimmobiler und vorrangig in krustalen Schmelzen angereicherte Zr normiert. Damit soll die durch die Schmelzbildung bedingte Ba-Anreicherung korrigiert werden, so dass vor allem das an der Fluidmigration beteiligte Ba betrachtet werden kann.

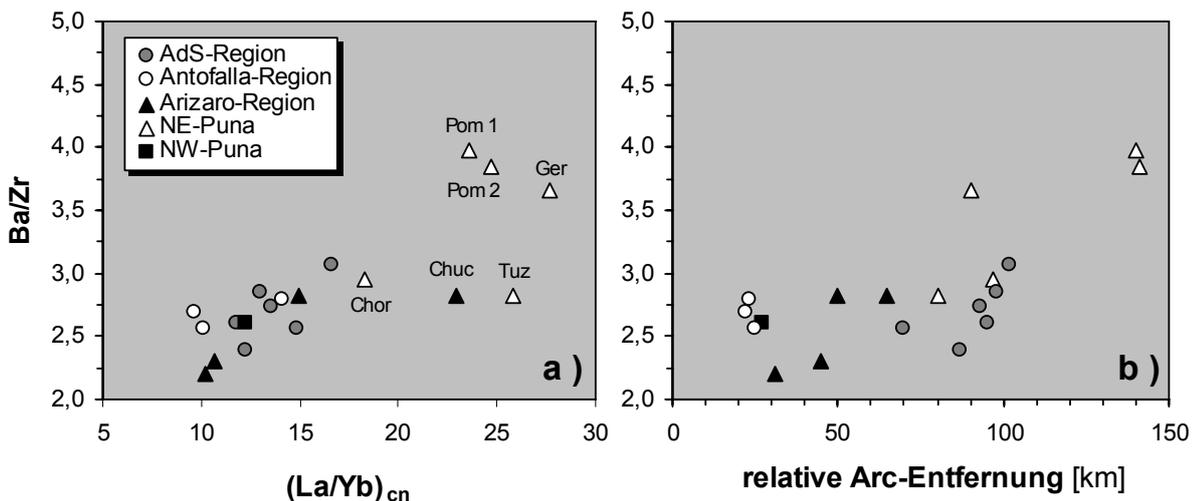


Abb. 28: Im Diagramm (a) ist bei den NE-Puna-Laven und Probe Chuc keine direkte Abhängigkeit zwischen einer Fluidbeteiligung und LSEE-Anreicherung erkennbar, während bei den übrigen Proben offenbar ein Zusammenhang beider Prozesse besteht.

Diagramm (b) zeigt, dass insgesamt betrachtet kein direkter Zusammenhang zwischen Fluideinfluss und Arc-Abstand existiert. Allerdings nimmt der Fluideinfluss innerregional (die Antofalla-Region ausgenommen) mit dem Arc-Abstand tendenziell zu. Die Bezeichnung „relative Arc-Entfernung“ bedeutet, dass die Änderung des Vulkanbogenverlaufs im Bereich des Atacama-Blocks zwischen 22,5° und 24,5° S (s. Abb. 4) bei der Entfernungsbestimmung berücksichtigt wurde.

Wie aus Abb. 28a hervorgeht, sind die Werte der NE-Puna-Laven und Probe Chuc zwar am höchsten, aber weitgehend voneinander entkoppelt. Damit waren bei der Genese dieser Magmen Fluide sicher in hohem Maße beteiligt, die Fluidzufuhr ist aber nicht allein Ursache der SEE-Fraktionierung. Die Gründe dafür können verschieden sein, etwa eine starke Differentiation der assimilierten Krustenschmelzen oder die Hybridisierung von Schmelzen aus unterschiedlich stark metamorph und metasomatisch überprägten Krustenstockwerken. Im Gegen-

satz dazu korrelieren die Werte der übrigen Proben relativ gut, was den Zusammenhang von SEE-Fraktionierung und verfügbarer Fluidmenge bestätigt.

Um den Subduktionsbezug der Fluide abschätzen zu können, wurden in Abb. 28b die Ba/Zr gegen die relativen Entfernungen der Probenlokalitäten vom magmatischen Bogen aufgetragen. Dabei ergeben sich, abgesehen von z. T. deutlich erhöhten Werten in den NE-Puna-Laven, keine wesentlichen regionalen Unterschiede. Allerdings steigen die Werte innerhalb der NE-Puna, AdS- und Arizaro-Region mit der *Arc*-Entfernung tendenziell an, der Fluideinfluss nimmt in diesen Regionen also zu. Vorausgesetzt das Ba entstammt weitgehend der Unterplatte, widerspricht das der von *STERN* (1988) in der SVZ gemachten Beobachtung, dass mit der *Arc*-Entfernung, d. h. mit zunehmender Entwässerungstiefe in der Unterplatte, die freigesetzte Fluidmenge und damit der Einfluss der Fluide auf die Magmenbildung stetig abnimmt. Daraus abzuleiten ist, dass die Ba-Anreicherung in den Laven vor allem über Fluidwechselwirkungen mit der Oberplatte erfolgte und die Entwässerungstiefe dabei nur eine untergeordnete Rolle spielt, weil die Fluide nicht wie bisher angenommen senkrecht, sondern über weite Strecken *Slab*-parallel aufsteigen. Dass dieses durchaus realistisch ist, wird in der von *HEIT* (2005) publizierte teleseismische Tomographie der S-Puna-Region deutlich (s. Abb. 79). Der innerregionale Ba-Anstieg ist dem entsprechend mit der Länge des Migrationsweges der Fluide durch die Ba-reiche Lithosphäre erklärbar.

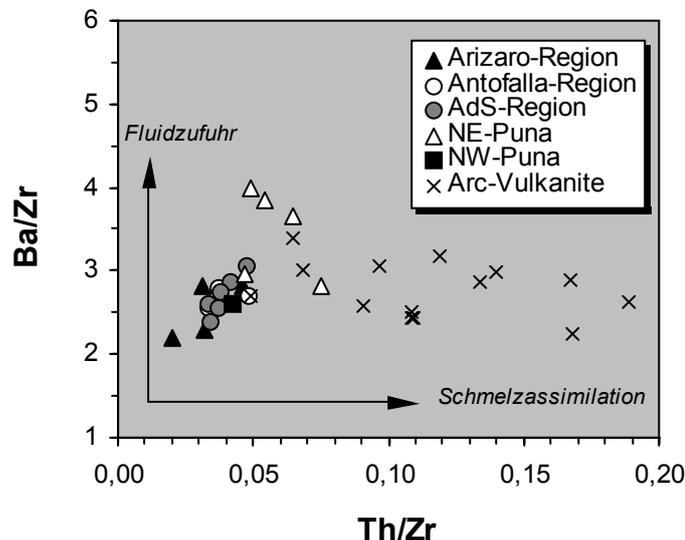


Abb. 29: Wie im Ba/Zr vs. Th/Zr-Diagramm nach *TRUMBULL ET AL. (1999)* sichtbar wird, schwanken die NE-Puna-Laven erheblich zwischen Fluidzufuhr und Schmelzassimilation, während sich bei den anderen Laven beide Parameter eher proportional verhalten. Dargestellt sind zudem die Werte der post-miozänen *Arc*-Vulkanite (*TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002*), deren Verteilung vor allem durch die Assimilation krustaler Schmelzen erklärt wird.

Zur Unterscheidung von Fluidzufuhr und Schmelzassimilation wurden die Ba/Zr gegen die Th/Zr der *Back-arc*-Laven und post-miozänen *Arc*-Vulkanite (*TRUMBULL ET AL., 1999; RICHARDS & VILLENEUVE, 2002*) dargestellt (s. Abb. 29). Unter der Bedingung, dass die Verhältnisse nicht durch Fraktionierungen von Zirkon und Glimmer beeinflusst wurden (beide Minerale

kommen in Magmen mit $\text{SiO}_2 < 60$ Gew.-% primär kaum vor), gibt nach *TRUMBULL ET AL. (1999)* die Verteilung der Werte Auskunft darüber, welcher Zusammenhang zwischen der Fluidzufuhr und Assimilation krustaler Schmelzen besteht.

Das Ergebnis ist, dass bei den NE-Puna-Laven keine eindeutige Beziehung zwischen den Ba/Zr und Th/Zr besteht, während die Laven der übrigen *Back-arc*-Regionen mit steigenden Werten in etwa positiv korrelieren. Letzteres kann als direkte Abhängigkeit der beteiligten Fluide von der assimilierten Schmelzmenge interpretiert werden und belegt zudem, dass mit der Entfernung vom *Arc* die Kontamination zunimmt. Für die Laven der NE-Puna, deren Werte keinen direkten Zusammenhang von Fluideinfluss und Schmelzassimilation erkennen lassen, gilt das nur eingeschränkt. Verantwortlich dafür sind sicher komplexe krustale Schmelzbildungsprozesse, wie eine Differentiation der Krustenschmelzen oder die Hybridisierung von Schmelzen aus unterschiedlichen Krustenstockwerken.

5.5.4 Die geotektonische Differenzierung der Back-arc-Vulkanite

Im Rahmen der Diskussion um die Genese der *Back-arc*-Vulkanite schlugen *KNOX ET AL. (1989)*, *COIRA & KAY (1993)*, *KAY & KAY (1993)* und *COIRA ET AL. (1993)* vor, insbesondere die La/Ta-Verhältnisse zur geotektonischen Differenzierung einzusetzen. Basierend darauf wurden die Vulkanite von *KAY ET AL. (1994)* in drei Gruppen gegliedert:

- (1) in die **Intraplatten-Gruppe** mit $\text{La/Ta} < 25$ (typisch für OIB),
- (2) in die **Shoshonit-Gruppe** mit $\text{La/Ta} = 25 - 30$ und
- (3) in die **Kalkalkali-Gruppe** mit $\text{La/Ta} > 30$ (typisch für Inselbogenbasalte; IAB).

Neben der Magmenquelle leiteten die Autoren daraus den Grad der partiellen Aufschmelzung und die relative Mächtigkeit der Lithosphäre ab. So sollen die Kalkalkali-Vulkanite durch eine geringe und die Shoshonite durch eine mittlere partielle Aufschmelzung einer mächtigen subkrustalen Lithosphäre generiert worden sein. Entsprechend wird bei den durch höhergradige partielle Aufschmelzung gebildeten Intraplatten-Vulkaniten von einer dünnen lithosphärischen oder einer asthenosphärischen Mantelquelle ausgegangen. Erklärt wird der Aufstieg der Asthenosphäre mit einer Ablösung und Absenkung der subkrustalen Lithosphäre durch Delamination.

Um diese Differenzierung nachvollziehen und beurteilen zu können, wurden die La/Ta der untersuchten Proben im La/Ta vs. SiO_2 -Diagramm (Abb. 30a) dargestellt. Die von *KAY ET AL. (1994)* vorgenommene Gliederung ließ sich dabei jedoch nicht reproduzieren.

So liegt keine der Proben aus der NE-Puna in dem von den Autoren definierten Bereich für Shoshonite. Auch die als Intraplatten-Vulkanite klassifizierten Laven der AdS- und Antofalla-Region streuen bereichsübergreifend. Dagegen treten im Bereich der kalk-alkalinen Vulkanite Werte aus der NE-Puna, NW-Puna und der Arizaro-Region auf.

Zudem zeigen die im La vs. Ta-Diagramm (Abb. 30b) erkennbaren Trends, dass zwischen beiden Elementen keine eindeutige Beziehung besteht, sondern ein System mit mindestens drei Endgliedern vorliegt. Die Ursache dafür sind sich überlagernde und somit nur schwer zu

gewichtende Faktoren. Dazu gehören die [La] und [Ta] der Magmenquelle und Kontaminanten, der Aufschmelzgrad und der Kontaminationsumfang. Da die kontinentale Kruste allgemein an Ta verarmt, dafür aber an La angereichert ist (z. B. HOFMANN ET AL., 1990), sollte eine aus Krustenkontamination resultierende SiO_2 -Zunahme mit höheren La/Ta verbunden sein. Wie Abb. 30a zeigt, gilt das aber nur für die Proben, deren Werte in Abb. 30b dem *Trend 1* (La/Ta \sim 40) folgen. Bei den Proben, die im *Trend 2* (La/Ta \sim 20) liegen, führen steigende SiO_2 -Gehalte dagegen zu abnehmenden La/Ta.

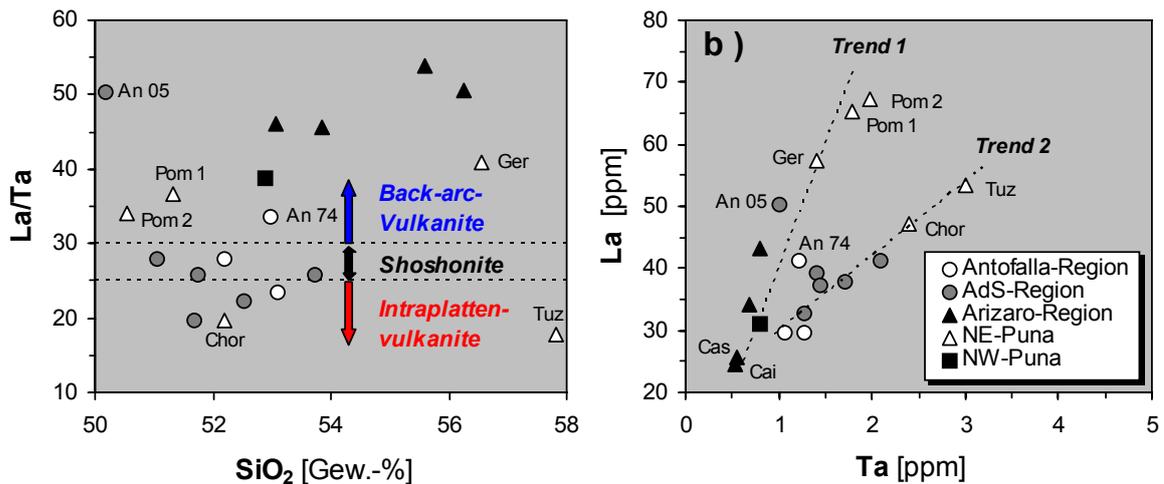


Abb. 30: Diagramm (a) zeigt die Beziehung der La/Ta-Verhältnisse zum SiO_2 -Gehalt in Verbindung mit der von KAY ET AL. (1994) vorgeschlagenen geotektonischen Gliederung in *Back-arc-Vulkanite*, *Shoshonite* und *Intraplatten-Vulkanite*. Im Diagramm (b) wurden die Ta-Gehalte in Abhängigkeit von La aufgetragen.

Was die unterschiedlichen Trends verursacht, ist nicht eindeutig zu bestimmen. Dass es sich um Unterschiede in der Zusammensetzung der Magmenquelle oder Effekte bei deren partieller Aufschmelzung handelt, ist aber eher unwahrscheinlich. Da die Proben mit den jeweils höchsten Elementkonzentrationen die am stärksten krustal beeinflussten NE-Puna-Laven sind, beruhen die Trends wahrscheinlich auf unterschiedlichen La/Ta in den krustalen Kontaminanten, was in Abb. 30b zu den beiden Trends und Krustenendgliedern führte. Das wird von den Ergebnissen in Kap. 5.5.3 bestätigt, wonach die hohen [La] überwiegend aus Krustenkontamination stammen.

Da die Variation der La/Ta in den *Back-arc*-Laven vor allem durch Krustenkontamination erklärbar ist und $\text{La/Ta} < 25$ nicht zwingend eine asthenosphärische Mantelquelle anzeigen, erscheint es wenig sinnvoll, dieses Verhältnis zur Differenzierung der Magmenquelle heranzuziehen. Folglich ist es auch ungeeignet um die Lithosphärenmächtigkeit oder gar eine Lithosphären delamination daraus abzuleiten.

Problematisch ist es auch, eine auf Verhältnissen von inkompatiblen Elementen basierende Klassifizierung der *Back-arc*-Laven vorzunehmen, da unterschiedliche Fluideinflüsse, Aufschmelzgrade, Mineralfraktionierungen, Kontaminanten und Heterogenitäten in der Mineral-

paragenese der Magmenquelle besonders die inkompatiblen Elemente unkalkulierbar beeinflussen.

Stattdessen ändern sich die geochemischen Parameter abhängig von der *Arc*-Entfernung, was sich in der Entwicklung von kalk-alkalinen zu alkalinen Gesteinstypen, einer stärkeren trachytischen Komponente und Krustenkontamination (s. Kap. 5.3) sowie Überschüssen an radio- bzw. nukleogeneren Edelgasisotopen (s. Kap. 6.4.2.5) widerspiegelt. Entsprechend sollte eine geotektonische Differenzierung die *Arc*-Entfernung berücksichtigen und auf den besser reproduzierbaren Hauptelementen oder Isotopensignaturen basieren. Im Gegensatz zum Modell von *KAY ET AL. (1994)*, wäre die Genese der *Back-arc*-Vulkanite so wesentlich schlüssiger erklärbar. Ein brauchbares Modell dafür lieferten *TATSUMI & KOGISO (2003)*.

6 EDELGASGEOCHEMIE

6.1 Einleitung

Die letzte Gruppe des Periodensystems bilden die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon. Aufgrund ihrer geschlossenen äußeren Elektronenschale weisen sie sehr hohe Ionisierungsenergien auf und sind daher inert. Das heißt, sie sind bezüglich ihrer chemischen Reaktionsfreudigkeit besonders träge und unterliegen auch keinen biologischen Prozessen. Diese Eigenschaft führte zur Bezeichnung „Edelgase“.

Da die Edelgase keine geologisch relevante Verbindung mit chemisch aktiven Elementen eingehen und ihre Element- und Isotopenverhältnisse somit nur durch physikalische Prozesse gesteuert werden, sind **He**, **Ne**, **Ar**, **Kr** und **Xe** ausgezeichnete *Tracer*, um magmatische Prozesse sowie das Verhalten von Fluiden in der Geosphäre detektieren zu können. Hierbei spielen neben der unterschiedlichen Häufigkeit der Edelgase in der Atmosphäre (s. Tab. 5) die Produktion diverser Edelgasnuklide durch Kernprozesse und die vom Atomradius abhängigen Löslichkeiten eine wesentliche Rolle. Aufgrund ihrer Inertheit besitzen die Edelgase ferner eine sehr hohe Mobilität, weshalb sie sich ausgezeichnet zur Untersuchung von Migrationsprozessen (z. B. Diffusion) in geologischen Systemen eignen. Edelgase sind außerdem in Gesteinen recht selten, so dass auch relativ „schwache“ Prozesse zu messbaren Veränderungen der Konzentration und der Isotopenverhältnisse führen.

Eine umfassende Darstellung der geochemischen Eigenschaften der Edelgase und deren Bedeutung findet sich bei *MAMYRIN & TOLSTIKHIN (1984)* und *OZIMA & PODOSEK (2002)*.

Tab. 5: Zusammensetzung von trockener Luft in entlegenen Kontinentalgebieten (*OZIMA & PODOSEK, 2002*)

Bestandteil	Konzentration
N₂	78,084 %
O₂	20,948 %
Ar	0,934 %
CO₂	0,0310 %
Ne	0,001818 %
He	0,000524 %
Kr	0,000114 %
Xe	0,0000087 %

Auf die Bildung und spezifische Zusammensetzung der terrestrischen Edelgase und Edelgasnuklide sowie ihre Reservoirs wird in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen.

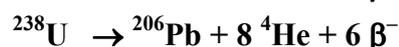
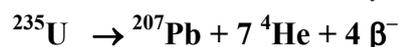
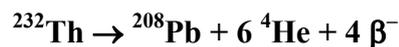
6.1.1 Die Edelgase und ihre Isotope

6.1.1.1 Helium

Wie u. a. *ANDERS & GREVESSE (1989)* zeigen, ist He nach H das zweithäufigste Element des Universums und entstammt wie dieser dem Beginn der kosmischen Evolution. Im Gegensatz zur kosmischen Häufigkeit ist He auf der Erde sehr selten. Seine atmosphärische Konzentration in trockener Luft beträgt lediglich 5,24 ppm (Tab. 5). Ursache für diese extreme Verarmung auf der Erde sind das geringe Gewicht und die hohe Volatilität. Das Schwerefeld der Erde vermag He nicht dauerhaft festzuhalten, so dass es zu einem Entweichen in den interplanetaren Raum kommt (s. Kap. 6.2.1). Da in heutiger Zeit der Gehalt an He in der Erdatmosphäre jedoch stabil ist, kann von einem Gleichgewicht zwischen dem He-Verlust in den Welt- und dem He-Fluss aus dem Erdinneren ausgegangen werden. He besitzt zwei stabile Isotope: ^3He und ^4He . Ihr Verhältnis ist in den jeweiligen Reservoiren der Erde äußerst variabel. Der Herkunft nach wird daher grundsätzlich zwischen primordiale, radiogenem, nukleogenem, tritiogenem und kosmogenem He unterschieden.

Als *primordial* wird He bezeichnet, das die isotopisch leichte Zusammensetzung solaren Nebels besitzt und während der Erdentstehung vor $\sim 4,5$ Ga akkumuliert und eingeschlossen wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass zu dieser Zeit eine relativ homogene Zusammensetzung der Elemente im Sonnensystem geherrscht hat. He-Isotopenverhältnisse, die eine rein primordiale Signatur aufweisen, können heute in irdischen Gesteinen nicht mehr gemessen werden und sind nur aus Analysen an gasreichen, kohligem Chondriten bekannt. $^3\text{He}/^4\text{He}$ von $2 - 4 \times 10^{-4}$ sind in solchen Meteoriten durchaus typisch (*PEPIN & SIGNER, 1965*). Auf der Erde kommt primordiales He heute vor allem als Bestandteil einer Mischung mit radiogenem He im Erdmantel vor, wobei es signifikante Unterschiede in der He-Isotopensignatur des Oberen und Unteren Mantels gibt (s. Abs. 6.2.3.1). Typische magmatische Gesteine, deren Quelle der obere Mantel ist, sind die Mittelozeanischen Rückenbasalte (MORB). Sie enthalten laut *PORCELLI & BALLENTINE (2002)* $< 10\%$ primordiales, aber $> 90\%$ radiogenes ^4He .

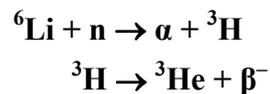
Das *radiogene* ^4He entsteht in den Zerfallsketten von Uran und Thorium zu Blei vorrangig in den mit den lithophilen Elementen U und Th stark angereicherten Krustengesteinen:



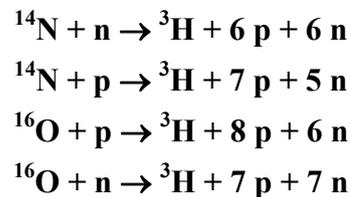
Bei jedem α -Zerfall werden doppelt positiv geladene ^4He -Kerne freigesetzt, die sich nach Abbremsung und Rekombination mit Elektronen in komplette ^4He -Atome umwandeln. Die Halbwertszeiten von U und Th sind nach *STEIGER & JÄGER (1977)* für $^{232}\text{Th} \sim 14,01$ Ga, für $^{235}\text{U} \sim 0,704$ Ga und für $^{238}\text{U} \sim 4,47$ Ga. Die jeweiligen U-Th-Gehalte in den Mantel- und Krustengesteinen steuern demnach maßgeblich die Produktionsrate von ^4He in den unter-

schiedlichen Reservoiren. Daraus resultiert in der kontinentalen Kruste ein typisches ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ von $1 - 3 \times 10^{-8}$ (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984) gegenüber mehr als $8,5 \times 10^{-6}$ im Erdmantel (HARRISON ET AL., 1999; BREDDAM & KURZ, 2001; GAUTHERON & MOREIRA, 2002; s. Tab. 7). Damit wird in geologischen Zeiträumen ${}^4\text{He}$ gegenüber ${}^3\text{He}$ bevorzugt in krustalen Gesteinen angereichert.

Daneben findet aber auch eine indirekte Produktion von **nukleogenem** ${}^3\text{He}$ durch Kernumwandlung statt. Ein kleiner Teil der beim α -Zerfall freigesetzten He-Kerne erzeugt durch so genannte (α , n)-Reaktionen an leichten Kernen, hauptsächlich an O, Na, Mg, Al und Si, Neutronen. Zusammen mit den Neutronen aus der spontanen Kernspaltung von ${}^{238}\text{U}$ können diese Kernreaktionen in den leichten, hauptsächlich in der kontinentalen Kruste angereicherten Spurenelementen Li, Be und B auslösen. Dabei werden ${}^3\text{He}$ und ${}^3\text{H}$ (Tritium) produziert. Signifikante Mengen des nukleogenen ${}^3\text{He}$ entstehen durch Neutroneneinfang vor allem von Li (MORRISON & PINE, 1955):



Zudem wird **tritiogenes** ${}^3\text{He}$ unter natürlichen Bedingungen im Wasser gebildet. Es entsteht beim β^- -Zerfall von radioaktivem ${}^3\text{H}$ mit einer Halbwertszeit von 12,43 a. ${}^3\text{H}$ ist wiederum ein Produkt von Spallationsreaktionen, die als Folge kosmischer Bestrahlung der Targetelemente N und O ablaufen. Die wichtigsten Reaktionen zur Erzeugung von ${}^3\text{H}$ sind nach LAL & PETERS (1967):



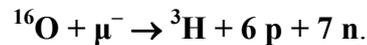
Das vorwiegend in der oberen Atmosphäre gebildete ${}^3\text{H}$ oxidiert später zu überschwerem Wasser (${}^1\text{H}{}^3\text{HO}$) und nimmt am Wasserkreislauf der Erde teil. Als ein solcher Bestandteil des Wassers ist ${}^3\text{H}$ vor allem in aquatischen Systemen als *Tracer* von Bedeutung.

Durch nukleare Tests zu Beginn der 60er Jahre wurden ${}^3\text{H}$ -Mengen freigesetzt, welche die natürlichen Konzentrationen regional auf das über 1000-fache ansteigen ließen. Daraufhin stiegen weltweit auch die ${}^3\text{He}$ -Konzentrationen in allen Oberflächen- und Grundwässern. Aufgrund seiner geringen Halbwertszeit und der Tatsache, dass oberirdische Atomwaffentests seither nicht mehr stattfanden, ist der Einfluss dieses anthropogenen ${}^3\text{H}$ mittlerweile bedeutungslos geworden.

Auch in oberflächennahen Gesteinen entstehen als Ergebnis einer durch Neutronen und Myonen (kosmische Strahlung) induzierten Spallation (Kernzertrümmerungsreaktion) **kosmogenes** ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ (CRAIG & POREDA, 1986; KURZ, 1986a, 1986b). Dabei werden die He-Isotope sowohl direkt, z. B. durch die Reaktionen:



oder indirekt, über die Produktion von ^3H gebildet, beispielsweise durch:



Da Myonen eine wesentlich höhere Eindringtiefe haben als Neutronen, werden mit zunehmender Tiefe unter der Gesteinsoberfläche die Kernreaktionen durch Myonen ausgelöst, während der Anteil der Neutronenreaktionen abnimmt.

Diese im $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{cos}}$ -Verhältnis von ca. 0,2 in-situ produzierte He-Komponente (*MAZOR ET AL., 1970*) wird in den Geowissenschaften mittlerweile häufig zur Datierung von Oberflächengesteinen verwendet (*NIEDERMANN, 2002*). Da ^3He im Vergleich zu anderen nutzbaren kosmogenen *Tracern* wie ^{10}Be , ^{26}Al und ^{36}Cl eine relativ hohe Produktionsrate besitzt, können mit He-Isotopenanalysen auch sehr junge Gesteine (< 1.000 Jahre) datiert werden. Die Konzentration der durch Spallation gebildeten Atome ist unter Voraussetzung eines geschlossenen Systems abhängig von:

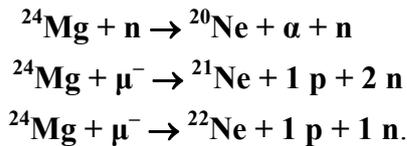
- der Dauer der Bestrahlung,
- der geomagnetischen bzw. geographischen Breite und
- der Höhe der Probenlokation,
- der Feldstärke des Erdmagnetfeldes über die Dauer der Exposition,
- der Bedeckung und Abschirmung der Probe,
- der Zusammensetzung und Dichte des Gesteins,
- und der Erosionsrate.

Für ein geschlossenes System ist allerdings die Diffusion gerade von kosmogenem ^3He ein kritischer Punkt. Aufgrund der unterschiedlichen Retentivität verschiedener Minerale gegenüber He ist bei dieser Datierungsmethode ein diffusiver He-Verlust ein nicht zu vernachlässigender Effekt. So erweist sich für die Datierung von Gesteinen mit einem Alter von > 10.000 Jahren beispielsweise Quarz als wenig brauchbar (*CERLING, 1990*). Für Olivin hingegen spielen Diffusionsverluste von He auch in größeren Zeiträumen keine wesentliche Rolle (*TRULL ET AL., 1991*).

6.1.1.2 Neon

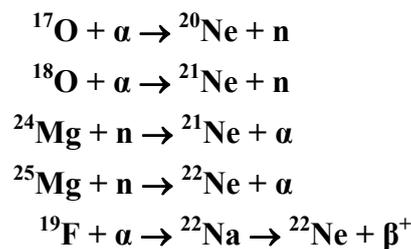
Die atmosphärische Konzentration von Neon in trockener Luft beträgt 18,18 ppm (Tab. 5). Ne besitzt drei stabile Isotope: ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne . Der relative Anteil von ^{20}Ne in der Atmosphäre liegt bei 90,5 %, der von ^{21}Ne bei 0,268 % und der von ^{22}Ne bei 9,23 %.

Kosmogenes ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne entsteht wie He_{cos} infolge Spallation in oberflächennahen Gesteinen, wobei ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne etwa im gleichen Verhältnis gebildet werden (z. B. *SCHÄFER ET AL., 1999*), u. a. durch folgende Reaktionen:



Ne wird deshalb ebenfalls zur Datierung von Oberflächenexpositionsaltern verwendet. Hierfür eignet sich Ne z. T. besser als He, da durch die größeren Ionenradien der Ne-Isotope in gewissen Mineralen (z. B. Quarz) im Vergleich zu He keine wesentlichen Diffusionsverluste auftreten.

Sekundär wird **nukleogenes** Ne im Zusammenhang mit dem α -Zerfall von U und Th gebildet, vorrangig in der mit diesen Elementen angereicherten Erdkruste:



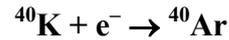
Also können alle drei Ne-Isotope durch Kernumwandlung gebildet werden. Die wichtigste Reaktion ist aber die an ${}^{18}\text{O}$, da sie am seltensten Ne-Isotop zu auffälligen Mengenveränderungen führt (WETHERILL, 1954). Der Zuwachs am Hauptisotop ${}^{20}\text{Ne}$ durch die Reaktion an ${}^{17}\text{O}$ ist, wegen der vergleichsweise großen Häufigkeit von ${}^{20}\text{Ne}$ gegenüber ${}^{17}\text{O}$ und dem kleinen Wirkungsquerschnitt, nahezu unbedeutend.

Als rein **primordial** kann eigentlich nur ${}^{20}\text{Ne}$ angesehen werden. Bis auf einen geringen nukleogenen Anteil stammt es überwiegend aus der Akkretionsphase der Erde. Reaktionen, welche auf der Erde in größerem Umfang ${}^{20}\text{Ne}$ produzieren, sind nicht bekannt. Die anderen Ne-Isotope stellen jeweils eine Mischung aus primordialem und nukleogenem Ne dar.

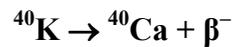
In der Vergangenheit wurde von einigen Wissenschaftlern die Bedeutung von kosmischen Staubpartikeln, den so genannten IDP's (engl.: „*interplanetary dust particles*“) diskutiert, die für eine Anreicherung von ${}^{20}\text{Ne}$ im oberen Mantel verantwortlich sein sollen (z. B. ALLÈGRE ET AL., 1993). Die IDP's haben eine ähnliche Edelgasisotopenzusammensetzung wie gasreiche Meteorite. Ein Teil des Staubes erreicht die Erde ohne in der Atmosphäre zu verglühen, wird sedimentiert und subduziert (NIER & SCHLUTTER, 1990). Dieses so eingetragene Ne soll eine **solare** Komponente des Ne-Haushaltes der Erde darstellen. Mittlerweile ist man von diesem Modell jedoch wieder abgekommen. Ein Hauptargument dagegen ist die so genannte Subduktionsbarriere, welche nach Ansicht vieler Wissenschaftler die Subduktion signifikanter Mengen zumindest von leichten Edelgasen verhindert. Das Phänomen der relativen Anreicherung von ${}^{20}\text{Ne}$ im Oberen Mantel wird derzeit noch diskutiert (s. Abs. 6.2.3.2).

6.1.1.3 Argon

Ar ist mit einer Volumenkonzentration von 9340 ppm das häufigste Edelgas in der Erdatmosphäre (s. Tab. 5). Dieser Umstand steht offensichtlich im Widerspruch zur Ar-Häufigkeit im Universum, die um mehrere Größenordnungen geringer ist als die von He (ANDERS & GREVESSE, 1989). Die Ursache ist ein kontinuierlicher *radiogener* Ar-Zuwachs durch Elektroneneinfang aus dem Zerfall von ^{40}K , wobei zu $\sim 11\%$ ^{40}Ar entsteht. Nach STEIGER & JÄGER (1977) wird ^{40}Ar durch e^- -Einfang wie folgt gebildet:



Die restlichen 89 % von ^{40}K zerfallen unter Aussendung von β^- -Strahlung mit einer Halbwertszeit von ca. 1,25 Ga zu ^{40}Ca :

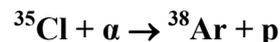


Die relative Häufigkeit von K in der Erdkruste beträgt etwa 2,6 Gew.-%, der relative Anteil von ^{40}K am Gesamtkaliumgehalt etwa 0,0117 %. Aufgrund der vergleichsweise großen Halbwertszeit und meist guter retentiver Eigenschaften vieler K-haltiger Minerale ist das ^{40}K - ^{40}Ar -System auch eines der am häufigsten verwendeten Geochronometer.

Obwohl das Verhältnis von $^4\text{He}_{\text{rad}}/^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ über den Zeitraum von 4,5 Ga integriert 2,1 beträgt (OZIMA & PODOSEK, 2002), auf der Erde also bisher doppelt so viel radiogenes He wie Ar produziert wurde, kam es durch He-Verlust in den interplanetaren Raum (s. Abs. 6.3.1) zu einem Überschuss von Ar gegenüber He in der Atmosphäre. Wie bei ^4He kann auch bei ^{40}Ar davon ausgegangen werden, dass nahezu das gesamte terrestrische Inventar radiogen gebildet wurde, da nach GÖBEL ET AL. (1978) das primordiale $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} < 2,9 \times 10^{-4}$ ist. Das heutige Luft-Verhältnis wird mit $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$ angegeben (OZIMA & PODOSEK, 2002).

Zudem besitzt Ar die stabilen Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar . ^{40}Ar ist mit 99,6 % das häufigste Isotop, während ^{36}Ar nur mit 0,3364 % und ^{38}Ar nur mit 0,0632 % am Gesamtbudget des Ar-Haushaltes beteiligt sind. Im Unterschied zu ^{40}Ar sind jedoch keine Prozesse bekannt, die signifikante Mengen der Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar produzieren. Es ist deshalb davon auszugehen, dass beide Isotope auf der Erde vorwiegend *primordialen* Ursprungs sind, also aus der Erdentstehungszeit stammen.

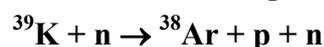
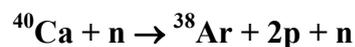
In nicht signifikanten Mengen entsteht *nukleogenes* ^{38}Ar durch Kernprozesse aus ^{35}Cl :



und ^{36}Ar durch *Neutroneneinfang* von ^{35}Cl :



In geringem Maße werden auch *kosmogenes* ^{36}Ar und ^{38}Ar aus Ca und K produziert, z. B.:



6.1.1.4 Krypton

Mit einer Gesamtkonzentration von nur 1,14 ppm ist Kr eines der selteneren Edelgase der Erde. Kr besitzt die stabilen Isotope ^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr und ^{86}Kr .

Durch Kernzertrümmerung kann die Bildung geringer Mengen von *fissiogenem* Kr erfolgen. So werden einmal durch spontane Kernspaltung aus ^{238}U und ^{244}Pu die Isotope ^{83}Kr , ^{84}Kr und ^{86}Kr als Kernbruchstücke generiert. Daneben entsteht infolge einer n-induzierten Spaltung von ^{235}U in ebenfalls geringen Mengen ^{86}Kr . Eine natürliche n-induzierte Spaltung ist auf der Erde heute nicht mehr möglich und kommt z. Z. nur in Kernreaktoren vor.

Eine Möglichkeit der *radiogenen* Bildung von ^{82}Kr besteht durch den β - β -Zerfall von ^{82}Se . Aufgrund der Seltenheit und äußerst hohen Halbwertszeit des ^{82}Se von 10^{20} Jahren ist der Beitrag zum Inventar der Erde aber vernachlässigbar.

Der überwiegende Teil der Kr-Isotope der Erde dürfte demnach *primordialen* Ursprungs sein. Das trifft besonders auf die leichten Isotope zu, die auf der Erde nicht in signifikanter Menge durch Kernreaktionen erzeugt werden können.

6.1.1.5 Xenon

Das seltenste Edelgas der Erdatmosphäre ist mit 0,087 ppm Xe. Es besitzt auch die höchste Anzahl an stabilen Isotopen, nämlich ^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe und ^{136}Xe . Terrestrisch werden in signifikanten Mengen jedoch nur die schwereren Isotope durch Kernprozesse gebildet.

Der zur Bildung von *fissiogenen* Xe-Isotopen relevante Prozess ist die Kernspaltung. Dabei entsteht infolge Spontanspaltung aus den Kernbruchstücken von ^{238}U und ^{244}Pu , sowie durch die n-induzierte Spaltung von ^{235}U , überwiegend ^{136}Xe und ^{134}Xe , in geringeren Mengen aber auch ^{132}Xe , ^{131}Xe und ^{129}Xe . Die Ausbeute an ^{136}Xe , dem häufigsten fissiogenen Xe-Isotop, ist gegenüber dem häufigsten fissiogenen Kr-Isotop (^{86}Kr) sechs mal größer. Daher wirken sich Kernspaltungsprodukte stärker auf die Isotopenzusammensetzung von Xe aus als auf die von Kr.

^{129}Xe ist aber auch ein *radiogenes* Produkt des β -Zerfalls von ^{129}I . Das Nuklid ^{129}I ist infolge seiner geringen Halbwertszeit von nur 16 Ma auf der Erde bereits ausgelöscht, so dass die Bildung von ^{129}Xe bereits in frühen Erdzeitaltern erfolgte. Von rein akademischem Interesse ist die Bildung von ^{128}Xe und ^{130}Xe durch β - β -Zerfall aus ^{128}Te und ^{130}Te wegen der langen Halbwertszeiten von über 10^{21} Jahren.

Durch den relativ hohen Anteil von fissiogenem Xe am gesamten Xe-Isotopenbudget ist der Anteil an *primordialem* Xe gegenüber Kr geringer.

6.2 Die Edelgasreservoirre der Erde

Auf der Erde können grundsätzlich drei Edelgas-Reservoirre unterschieden werden:

- *Atmosphäre* (inkl. Hydrosphäre),
- *Erdkruste* und
- *Erdmantel*

Die Edelgase darin unterscheiden sich durch z. T. erhebliche Abweichungen in Nuklid- und Isotopenzusammensetzung. So wie sich nach dem partiellen Aufschmelzen des Mantels die inkompatiblen, nicht flüchtigen Elemente bevorzugt in der Erdkruste anreicherten, kam es nach der Mobilisierung der inkompatiblen und flüchtigen Edelgase aus Erdkruste und Erdmantel zu deren Anreicherung in der Atmosphäre, wo sie ein bedeutendes Reservoir bilden. Aufgrund ihrer Homogenität und Verfügbarkeit werden die Nuklid- und Isotopenverhältnisse der Edelgase in Luft als Referenzen in der Edelgasanalytik verwendet.

6.2.1 Edelgase in der Atmosphäre

Allgemein wird davon ausgegangen, dass die in der Erdatmosphäre vorkommenden Gase größtenteils der Ausgasung des Erdmantels entstammen. Das Gros der Ausgasung erfolgte vermutlich kurz nach der Akkretion der Erde vor ca. 4,5 Ga. Ob es sich dabei aber um eine katastrophale Ausgasung der gesamten Atmosphäre innerhalb von nur 100 Ma handelte, wie es z. B. *FANALE (1971)* beschreibt, ist fraglich. Eher ist davon auszugehen, dass sich der Ausgasungskatastrophe ein kontinuierlicher Entgasungsprozess anschloss, wie nach Meinung von *ALLÈGRE ET AL. (1987)* und *OZIMA & PODOSEK (2002)*. Dafür spricht das Ungleichgewicht der Edelgasgehalte im Erdmantel und der Atmosphäre. Auch unterscheiden sich, mit Ausnahme von Kr, die Edelgasisotopenverhältnisse in den genannten Reservoirre der Erde deutlich (s. Tab. 7). Das ist auf die seit der Erdentstehung fortschreitende Bildung bedeutender Mengen an ^4He , ^{21}Ne , ^{40}Ar , ^{134}Xe und ^{136}Xe durch Kernprozesse zurückzuführen.

Daneben gibt es Probleme, die Ne-Isotopenzusammensetzung in der Atmosphäre zu erklären. Unter Voraussetzung der Gültigkeit eines der Entgasungsmodelle und eines geringen Fraktionierungsgrades verlangt die z. B. von *SARDA ET AL. (1988)*, *MARTY (1989)* und *HIYAGON ET AL. (1992)* im Erdmantel gefundene solare Ne-Komponente ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13,8$) die Existenz einer planetaren Ne-Komponente ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 8,2$), wie sie in Meteoriten vorkommt, um die in der Atmosphäre vorhandenen Ne-Isotopenverhältnisse ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,8$) erzeugen zu können (Tab. 6). Eine solche planetare Komponente konnte allerdings in terrestrischen Proben bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Sollte diese tatsächlich existieren, wäre das auch mit der Ar- und Kr-Bilanz der heutigen Atmosphäre stimmig, nicht aber mit dem Xe-Inventar. Im Xe-Haushalt der Atmosphäre ergibt sich ein bisher nicht zu erklärendes Defizit um den Faktor 23.

Tab. 6: Isotopenverhältnisse von He, Ne und Ar in der Erdatmosphäre, in der Sonne und in Meteoriten nach BLACK & PEPIN (1969), CLARK ET AL. (1976), KALLENBACH ET AL. (1997), WIELER ET AL. (1992, 2002), BENKERT ET AL. (1993) und OZIMA & PODOSEK (2002)

Isotopenverhältnis	Atmosphäre	Solar	Planetar
$^3\text{He}/^4\text{He}$	$1,39 \times 10^{-6}$	457×10^{-6}	143×10^{-6}
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	9,8	13,8	8,2
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	0,029	0,033	0,024
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	295,5	< 1	< 1
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	0,1880	0,1825	0,1883

Als Ursache für die atmosphärische Ne-Zusammensetzung eine diffusionsbedingte Fraktionierung der Ne-Isotope in einer stark erhitzten und aufgeblähten Protoatmosphäre während eines T-Tauri-Stadiums der Sonne anzunehmen (FARLEY & POREDA, 1992), ist ebenso umstritten, da sich dieser Prozess auch auf die Ar-Isotopie auswirken würde. Das Ar-Budget der terrestrischen Reservoirs ist aber weitgehend ausgeglichen. Gemäß diesem Modell wäre auch eine massive Produktion von ^{21}Ne durch Kernprozesse und eine ^{21}Ne -Ausgasung notwendig, um das heutige $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$ erklären zu können.

PEPIN & PORCELLI (2002) gehen dagegen von einer starken temporären Fraktionierung aller terrestrischen Edelgase durch eine massive Ausgasung infolge großer Impaktereignisse in der Frühzeit der Erdgeschichte aus. Diese episodische Entgasung soll in Verbindung mit einer durch extreme UV-Bestrahlung ausgelösten Ne-Fraktionierung (durch die Ne partiell in den Orbit entwich) und der allmählich stattfindenden Ausgasung der im Gestein durch Kernprozesse gebildeten Nuklide für die heutige Edelgasisotopenzusammensetzung der Atmosphäre ursächlich sein. Dieses Modell ist insofern schlüssig, als dass durch die große Variabilität der Parameter die Bilanz aller Edelgasverhältnisse stimmig ist.

Eine Besonderheit bei der Betrachtung des Edelgasbudgets der Atmosphäre stellt He dar. Im Gegensatz zu allen anderen Edelgasen wird es nicht kontinuierlich in der Atmosphäre angereichert, sondern entweicht nach einer Verweildauer von durchschnittlich 10^6 Jahren aus der oberen Atmosphäre (Exosphäre) in den interplanetaren Raum. Dafür sind nach TORGERSEN (1989) zwei verschiedene Prozesse verantwortlich: (1) Die größte Menge an He geht durch Photoionisation (den „polaren Wind“) an den geomagnetischen Polen der Erde verloren, indem die He-Ionen beschleunigt und vom Magnetfeld ungebremst ausgestoßen werden. Da die Wahrscheinlichkeit der Ionisation beider He-Isotope nahezu gleich ist, unterliegt dieser Prozess nicht der Massenfraktionierung. (2) Ein um fast zwei Größenordnungen geringerer He-Fluss wird dadurch erzeugt, dass ein Teil der He-Atome durch einen schnellen thermischen Aufstieg in der Atmosphäre die Fluchtgeschwindigkeit erreicht und so die Erde verlassen kann (engl.: „hydrodynamic escape“). Dieser Prozess ist massenabhängig, weshalb bevorzugt ^3He entweicht. In der Atmosphäre hat sich folglich im Laufe der Zeit zwischen den terrestri-

schen wie kosmogenen He-Quellen und dem kosmischen He-Verlust ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt.

Erste präzise Messungen des atmosphärischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ wurden von *MAMYRIN ET AL. (1970)* und *CLARK ET AL. (1976)* durchgeführt. Inzwischen hat sich gegenüber dem von *MAMYRIN ET AL. (1970)* ermittelten $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} = 1,4 \times 10^{-6}$ weitgehend das von *CLARK ET AL. (1976)* bestimmte $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} = 1,39 \times 10^{-6}$ durchgesetzt, das auch in dieser Arbeit Verwendung findet. Zudem ist es mittlerweile üblich, die gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ auf $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} = 1 R_a$ zu normieren (s. *OZIMA & PODOSEK, 2002*). Diese Normierung wird hier ebenfalls übernommen. Da die systemimmanenten Faktoren wie Erdmagnetfeld und Sonnenaktivität über geologische Zeiträume nicht konstant sind, kann nicht von einer langfristig ausgeglichenen He-Bilanz auf der Erde ausgegangen werden. Für kürzere Zeiträume ist, unter Voraussetzung gleich bleibender Bedingungen, jedoch davon auszugehen, dass die Zusammensetzung der He-Isotope in der unteren Atmosphäre räumlich und zeitlich konstant ist (*LUPTON, 1983*). Dazu gibt es auch konträre Meinungen. So veröffentlichten *SANO ET AL. (1989)* Messungen aus den Jahren 1977 bis 1988, die eine Abnahme der $^3\text{He}/^4\text{He}$ um 1×10^{-9} pro Jahr beschreiben. Eine mögliche Ursache dafür ist nach Ansicht der Autoren eine anthropogene Freisetzung von ^4He , vor allem bei der Erdgasförderung. Andere Autoren wie *LUPTON & GRAHAM (1991)* halten diesen Trend dagegen nicht für signifikant.

6.2.2 Edelgase in der Erdkruste

Kontinentale He-Reservoirs sind typischerweise durch niedrige $^3\text{He}/^4\text{He}$ geprägt. Ursache dafür ist die starke Anreicherung der lithophilen Elemente U und Th in der Kruste. Infolge des dominierenden α -Zerfalls von U-Th-Nukliden (s. Abs. 6.1.1.1) ist das Reservoir durch einen starken radiogenen ^4He -Überschuss charakterisiert (s. Tab. 7). Die nukleogene Bildung von ^3He aufgrund erhöhter krustaler Li-Gehalte spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Das Gleiche gilt für Ar. Wegen der bevorzugten Anreicherung von K in der Erdkruste kommt es dort zu einem hohen Überschuss von radiogenem ^{40}Ar gegenüber primordiales ^{36}Ar und so zu einem gegenüber Luft um bis zu drei Größenordnungen höheren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (s. Tab. 7).

Das in der Erdkruste ermittelte $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ist ebenfalls größer als in Luft. Hierfür ist nach *YATSEVICH & HONDA (1997)* zu 99,94 % die Bildung von nukleogenem ^{21}Ne aus ^{18}O verantwortlich. Dagegen ist das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ der Kruste tendenziell niedriger als der atmosphärische Wert, was zu 99,87 % auf den Zuwachs von ebenfalls nukleogenem ^{22}Ne aus ^{19}F zurückzuführen ist (s. Abs. 6.1.1.2).

Dass allerdings die krustale Ne- gegenüber der krustalen He-Produktion zu vernachlässigen ist, wird am Produktionsverhältnis von ^4He zu ^{21}Ne deutlich, welches die Größenordnung von 10^7 besitzt (*HÜNEMOHR, 1989; YATSEVICH & HONDA, 1997*).

Tab. 7: Die wichtigsten Edelgas-Isotopenverhältnisse der irdischen Reservoirs nach ^a CLARK ET AL. (1976), ^b OZIMA & PODOSEK (2002), ^c ALLÈGRE ET AL. (1987, 1995), ^d MAMYRIN & TOLSTIKHIN (1984), ^e GAUTHERON & MOREIRA (2002), ^f BREDDAM & KURZ (2001), ^g TRIELOFF ET AL. (2000), ^h HARRISON ET AL. (1999), ⁱ MARTY & HUMBERT (1997), ^j MOREIRA ET AL. (1998), ^k DUNAI & BAUR (1995), ^l TRIELOFF ET AL. (2002), ^m MATSUMOTO ET AL. (1998) sowie ⁿ SARDA ET AL. (1988).

Isotopenverhältnisse	Atmosphäre	kontinentale Kruste	MORB	SCLM	OIB
³ He/ ⁴ He	^a $1,39 \times 10^{-6}$ [1 R_a]	^d $0,02 - 0,04 \times 10^{-6}$ [~ 0,02 R_a]	^c $11,4 \times 10^{-6}$ [~ 8,2 R_a]	^e $8,5 \times 10^{-6}$ [~ 6,1 R_a]	^f $\leq 60 \times 10^{-6}$ [$\leq 43 R_a$]
²⁰ Ne/ ²² Ne	^b 9,80	^b < 9,80	ⁿ $\leq 13,2$	^k $\leq 13,2$	^h $\leq 13,8$
²¹ Ne/ ²² Ne	^b 0,029	^b > 0,029	ⁿ $\leq 0,070$	^k $\leq 0,087$	^h $\leq 0,047$
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	^b 295,5	^c ≤ 170.000	ⁱ ≤ 42.000	^k ≤ 17.000	^g ≤ 8.300
¹²⁹ Xe/ ¹³⁰ Xe	^b 6,50	^c $\leq 6,70$	^j $\leq 7,73$	^m $\leq 7,39$	^l $\leq 7,4$
¹³⁶ Xe/ ¹³⁰ Xe	^b 2,18	^c $\leq 7,92$	^j $\leq 2,57$	^m $\leq 2,38$	^l $\leq 2,5$

6.2.3 Edelgase im Erdmantel

Geophysikalisch ist die Kruste-Mantel-Grenze durch einen markanten Geschwindigkeitsanstieg seismischer Wellen (Mohorovičić-Diskontinuität) in etwa 20 - 70 km Tiefe definiert, während sich der Erdkern aufgrund einer signifikanten Umkehr der Wellengeschwindigkeiten in ~ 2.900 km Tiefe abgrenzen lässt. Aufgrund von Laufzeitunterschieden seismischer Wellen in 400 - 1.000 km Tiefe (Wiechert-Gutenberg-Diskontinuität) wird der Mantel gewöhnlich in einen **Oberen Mantel** und einen **Unteren Mantel** gegliedert. Im Oberen Mantel befindet sich wiederum eine charakteristische Zone, die durch eine Umkehr der P-Wellengeschwindigkeiten gekennzeichnet ist, die Gutenberg-Zone. Ihre Existenz ist auf eine Druck und Temperatur bedingte Zunahme des Schmelzanteils im Gestein zurückzuführen. Mit der Gesteinsviskosität ändern sich die geomechanischen Eigenschaften des Gesteins, weshalb hier die Grenze zwischen der vorwiegend festen **Lithosphäre** und der partiell aufgeschmolzenen **Asthenosphäre** (engl.: „*lithosphere-asthenosphere boundary*“), einer Zone geringerer Materialfestigkeit, definiert wurde.

Auch unter geochemisch-petrologischen Gesichtspunkten ist der Erdmantel nicht homogen. Als Kriterien werden hier die geochemischen Signaturen von verschiedenen Mantelgesteinen herangezogen. Dementsprechend wird der Mantel in einen **differenzierten** (engl.: „*depleted mantle*“) und einen **kaum differenzierten** (primitiven) **Mantel** (engl.: „*less depleted mantle*“) gegliedert. Aus dem differenzierten Mantel wurden bereits Teilschmelzen extrahiert, weshalb er gegenüber dem primitiven Mantel besonders an volatilen und inkompatiblen Elementen verarmt ist. Diese Mantelregion, der auch die an den divergenten Plattenrändern vorkommenden MORB entstammen, stimmt weitestgehend mit dem Oberen Mantel überein. Demgegenüber wird der Untere Mantel zumeist als wenig differenziert angesehen. Er gilt als

schwächer entgast und kaum an inkompatiblen Elementen verarmt. Nach dem Modell von *MORGAN (1972)* soll das Material dieser Mantelregion durch aufsteigende Konvektionsströme über so genannten „*mantle plumes*“ in den Oberen Mantel gelangen. Magmen mit einer signifikanten *Plume*-Komponente treten entweder im Bereich mittelozeanischer Rücken (z. B. Island) auf oder durchschlagen die ozeanische Kruste (z. B. Hawaii). Letztere werden *BURKE & WILSON (1976)* zufolge als „*hot spots*“ bezeichnet. Die mit diesem Vulkanismustyp assoziierten ozeanischen Magmen sind die Ozeanischen Inselbasalte (OIB).

Unter Berücksichtigung der Sr-, Nd- und Pb-Isotopensignaturen ist die Differenzierung des Erdmantels jedoch wesentlich komplexer. So hat sich nach *WHITE (1985)*, *ZINDLER & HART (1986)* und *HART ET AL. (1992)* inzwischen ein auf den Endgliedern MORB, FOZO, HIMU, EM 1 und EM 2 basierendes 5-Komponentenmodell etabliert. FOZO (engl.: „*focus zone*“) steht dabei für das *Plume*- oder OIB-Endglied, HIMU (engl.: „*high μ* “; $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$) für rezyklierte ozeanische Kruste, EM 1 (engl.: „*enriched mantle*“) für einen mit jungen Sedimenten und EM 2 für einen mit alten Sedimenten oder differenzierter Lithosphäre angereicherten Mantel.

Mit zunehmender Datenmenge werden jedoch die Grenzen dieses Modells deutlich. Das ist vor allem auf die sich immer stärker abzeichnende Heterogenität der OIB-Komponente und die große Variabilität der Zumischung von rezykliertem Krustenmaterial zurückzuführen. Um das zu berücksichtigen, werden mittlerweile weitere Isotopensysteme herangezogen. So konnte in den letzten Jahren unter Anwendung der Os-, O- und Edelgas-Isotopensysteme (z. B. *LASSITER & HAURI, 1998*; *EILER ET AL., 2000*; *FARLEY & NERODA, 1998*; *GRAHAM, 2002*; *DUNAI & PORCELLI, 2002*) eine bessere Differenzierung der Mantelreservoirs erreicht werden. Unklar ist jedoch, ob mit wachsender Anzahl der Messungen diese Differenzierbarkeit erhalten bleibt, denn bei einer geringen Datenbasis schien gleiches auch für das Sr-Nd-Pb-System zu gelten.

Im Gegensatz dazu handelt es sich nach Meinung von *VAN KEKEN ET AL. (2002)* bei MORB, FOZO, HIMU, EM 1 und EM 2 jedoch nicht um multiple Mantelendglieder, sondern um Produkte aus geologischen Prozessen, wie Subduktion, Delamination, Alteration, Krustenbildung, Magmenalterung und Sedimenteintrag. Es sollte also vielmehr untersucht werden, wie es zur Kontamination der Reservoirs kommt, ob die Reservoirs intern einer Konvektion unterliegen und in welchem Umfang ein Materialaustausch mit anderen Reservoirs besteht. Damit steht auch das traditionelle geophysikalische Modell der isolierten, von geochemischen Barrieren begrenzten Mantelbereiche und Konvektionszellen auf dem Prüfstand.

Zur Klärung gerade dieser Fragen können auch die in den zentralen Anden durchgeführten Edelgasisotopenuntersuchungen beitragen.

6.2.3.1 Mantel-Helium

Erste Messungen von He-Isotopenverhältnissen aus MORB wurden von *KRYLOV ET AL. (1974)* und *LUPTON & CRAIG (1975)* veröffentlicht. Die dabei gefundenen ${}^3\text{He}$ -Überschüsse wurden als aus dem Mantel kommend erkannt und als eine bei der Erdentstehung eingeschlossene

primordiale Komponente verstanden. Seither sind zahlreiche Messungen von He-Isotopenverhältnissen an MORB aus weltweit nahezu allen Rückenbereichen erfolgt. Nach *GRAHAM (2002)* liegt der errechnete Mittelwert aller Messungen bei $8,75 \pm 2,14 R_a$. Regional betrachtet weichen die Mittelwerte und Streuungen zwar voneinander ab (vgl. Tab. 8), insgesamt verweisen sie aber auf ein relativ homogenes Mantelreservoir. Es ist deshalb von einer kontinuierlichen Konvektion in der MORB-Mantelquelle auszugehen.

Laut *PORCELLI & BALLENTINE (2002)* wird das $^3\text{He}/^4\text{He}$ von MORB durch einen Anteil von über 90 % radiogenem ^4He erzeugt. Statistischen Untersuchungen von *FARLEY & NERODA (1998)* zufolge schwanken die $^3\text{He}/^4\text{He}$ in MORB etwa zwischen 6 und 16 R_a , mit einem Maximum bei $8 \pm 1 R_a$, was etwa mit dem von *ALLÈGRE ET AL. (1995)* errechneten Mittelwert von $8,12 \pm 0,85 R_a$ übereinstimmt. Der von *REID & GRAHAM (1996)* kalkulierte Mittelwert für typischen N-MORB liegt indes bei $8,3 \pm 0,3 R_a$, analog dem statistischen Mittel von *HARRISON ET AL. (1999)*.

Die besonders im N-Atlantik, aber auch andernorts vorkommenden höheren Verhältnisse stammen gemäß *FARLEY & NERODA (1998)* von Einflüssen durch Mantel-Plumes.

Tab. 8: Regionale Mittelwerte der $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_a) in MORB-Gläsern (nach *GRAHAM, 2002*)

MORB	Mittelwert	\pm Streuung
Atlantik	9,58	2,94
Pazifik	8,13	0,98
Indik	8,49	1,62
total	8,75	2,14

Dementsprechend sind die $^3\text{He}/^4\text{He}$ in OIB z. T. um ein vielfaches höher. So ergaben Analysen an Basalten vom Loihi Seamount (Hawaii) u. a. von *KURZ ET AL. (1983)* und *HILTON ET AL. (1999)* $^3\text{He}/^4\text{He}$ von bis zu 37 R_a . Messungen von *BREDDAM & KURZ (2001)* an Basalten aus Island ergaben sogar 35 - 43 R_a ; das aktuelle OIB-Endglied in der Edelgassystematik. Die gegenüber MORB hohen ^3He -Exzesse in Plume-generierten Vulkaniten sollen ihren Ursprung im Unteren Mantel haben. Es handelt sich dabei um primordiales He, das wahrscheinlich während der Entstehungszeit der Erde akkumuliert wurde. Der Aufstieg dieser He-Komponente wird durch Plume-Magmatismus infolge thermaler Konvektion erklärt. Andererseits wurden in OIB von Tristan da Cunha und Gough $^3\text{He}/^4\text{He} < \text{MORB}$ (5 - 6 R_a ; *KURZ ET AL., 1982*) gemessen, ebenso in OIB von St. Helena (4 - 6 R_a ; *GRAHAM ET AL., 1992*). $^3\text{He}/^4\text{He}$ teilweise $< 8 R_a$ ergaben auch Messungen an Basalten von den Kanaren und Madeira, sie variieren zwischen 5,5 und 8,9 R_a (*GRAHAM ET AL., 1996a*; *HILTON ET AL., 2000*). Ähnliches gilt für die $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Basalten von den Azoren (3,5 - 11,3 R_a ; *KURZ ET AL., 1990*; *MOREIRA ET AL., 1999*) und den Kapverden (3,2 - 13,8 R_a ; *CHRISTENSEN ET AL., 2001*).

Damit ist klar, dass die gegenüber MORB höhere Variabilität der He-Isotopensignaturen in OIB ebenfalls ein über das konventionelle 2-Komponentenmodell hinausgehendes Mantelmodell verlangt. Um die der Heterogenität zugrunde liegenden Mantelmischprozesse interpretieren zu können, verknüpften u. a. *LUPTON (1983)*, *FARLEY ET AL. (1992)*, *GRAHAM ET AL. (1996b)* und *GRAHAM (2002)* das Sr-, Nd-, Pb- mit dem He-Isotopensystem. *MOREIRA ET AL. (1999)* entwickelten daraus ein 3-Komponentenmodell mit den Endgliedern MORB, OIB und subduzierte Kruste. Dem Modell liegen Differentiations- und Mischungsprozesse zugrunde, die sich z. B. im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Diagramm (Abb. 31) ablesen lassen.

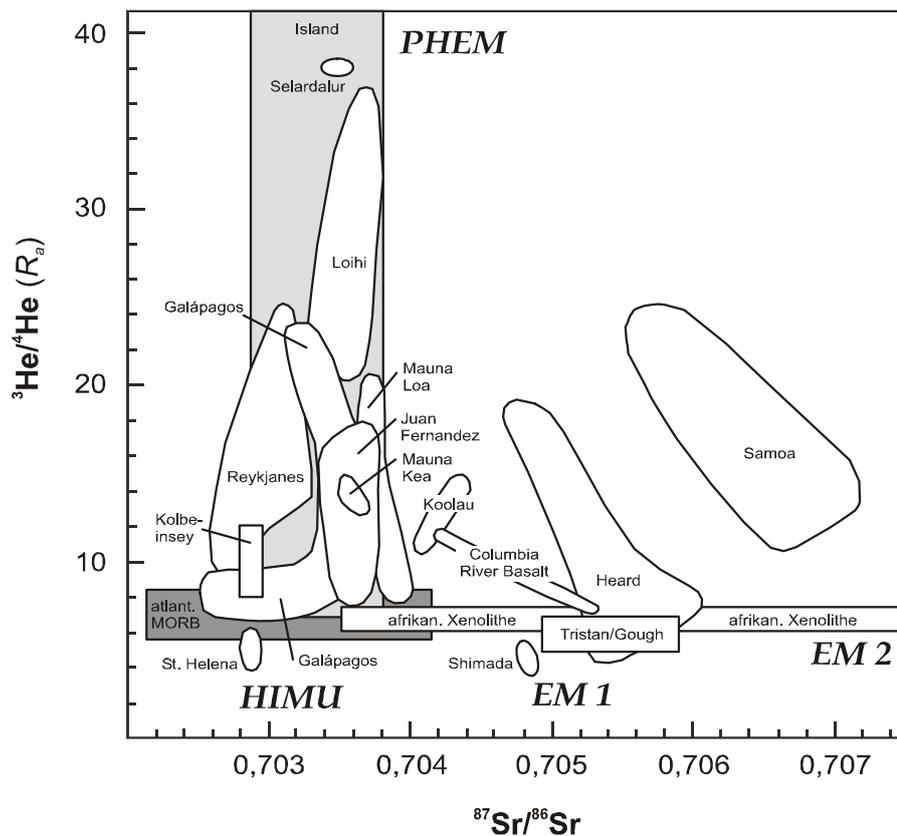


Abb. 31: $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Diagramm nach *GRAHAM ET AL. (1998)* und Referenzen darin; modifiziert nach *DUNAI & BAUR (1995)*, *WINCKLER (1998)* und *GRAHAM (2002)* [PHEM = „primitive helium mantle“ für eine Plume- oder OIB-Komponente; HIMU = „high μ “ ($\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) für zugemischte ozeanische Kruste; EM 1 = „enriched mantle“ für einen mit jungen Sedimenten angereicherten und EM 2 für einen mit alten Sedimenten oder differenzierter Lithosphäre angereicherten Mantel]

Einer dieser Prozesse ist die Entwicklung eines primitiven Mantels mit *Plume*-Signatur (nach *FARLEY ET AL., 1992* auch PHEM genannt; engl.: „*primitive helium mantle*“) durch Entgasung und Differentiation in einen differenzierten Mantel. Sowohl der primitive als auch der differenzierte Mantel können durch subduziertes Lithosphärenmaterial kontaminiert werden. Darauf verweisen die MORB-ähnlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ bei hohen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,705$ in Basalten von Tristan da Cunha und Gough (*KURZ ET AL., 1982*), die als krustal angereichert gelten. Die He- und Sr-Isotopensignaturen in Basalten von Samoa (*FARLEY ET AL., 1992*) und den Heard-Inseln (*BARLING & GOLDSTEIN, 1990; HILTON ET AL., 1995*) werden dagegen als Mischung eines *Plume*-Endgliedes mit rezykliertem Krustenmaterial (EM 2) interpretiert.

Eine weitere Mantelkomponente wird hauptsächlich von den Bearbeitern kontinentaler basischer Vulkanite diskutiert (z. B. *DUNAI & BAUR, 1995; DODSON ET AL., 1998; DUNAI & PORCELLI, 2002*). Wie die Autoren nachweisen, liegt die Magmenquelle der meisten dieser Vulkanite im SCLM. Im Unterschied zum asthenosphärischen nimmt der lithosphärische Mantel nicht an einer thermisch induzierten Konvektion teil und ist damit weniger gleichmäßig durchmischt. Es muss daher von einem zeitintegrierten Zuwachs an radiogenem ^4He in der Mantelquelle ausgegangen werden, was die $^3\text{He}/^4\text{He}$ im Reservoir signifikant senkt. Das heißt, die Altersstruktur des Kontinents und des assoziierten subkontinentalen Mantels ist für die He-Signatur dieses Reservoirs ein wichtiger Parameter. He-Isotopenmessungen u. a. von *DUNAI & BAUR (1995), REID & GRAHAM (1996), ALTHAUS (2000)* und *HOKE ET AL. (2000)* an Gesteinen mit subkontinentalem Ursprung machen dies deutlich. Aus den bisher verfügbaren Messwerten von Vulkaniten aus dem SCLM ergibt sich nach *GAUTHERON & MOREIRA (2002)* ein statistischer Mittelwert bei $6,1 \pm 0,9 R_a$.

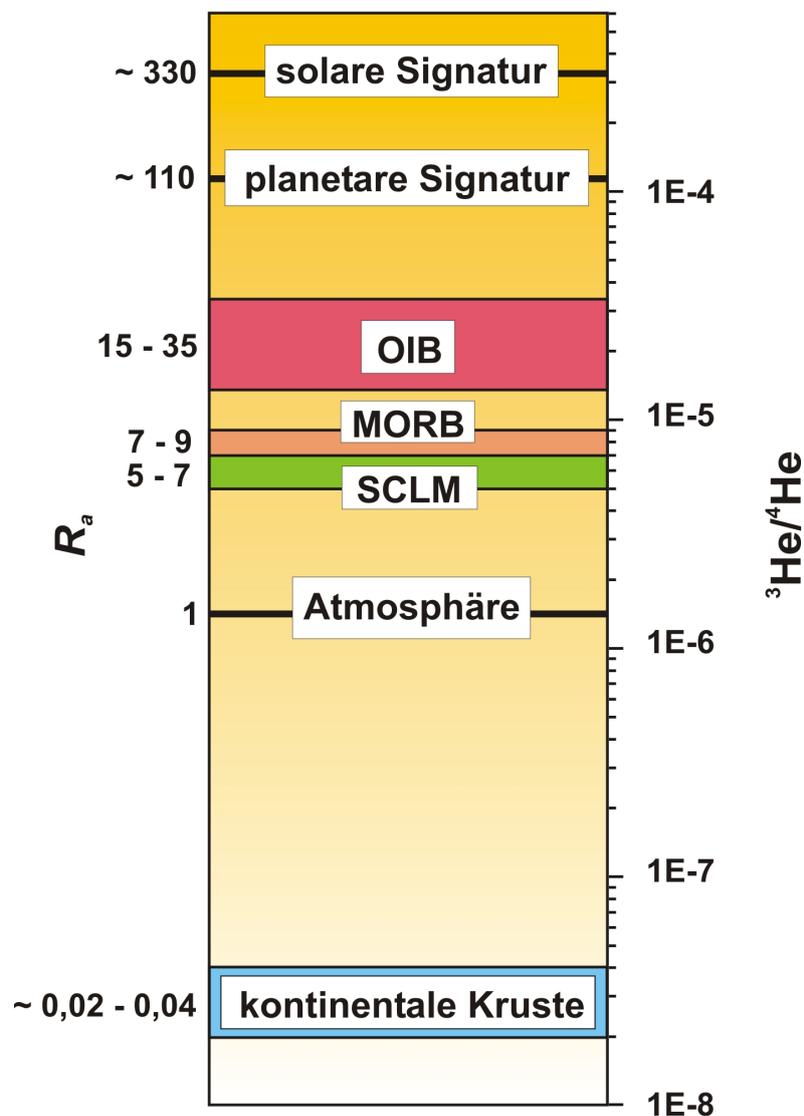


Abb. 32: Typische R_a und $^3\text{He}/^4\text{He}$ terrestrischer und extraterrestrischer He-Reservoirs ($1 R_a = 1,39 \times 10^{-6}$).

Ungeachtet der Zumischung von Lithosphärenmaterial können also drei verschiedene Reservoirs im Erdmantel unterschieden werden (s. Abb. 32):

- (1) der sublithosphärische oder auch **differenzierte asthenosphärische Mantel**, die Magmenquelle der MORB, der sowohl an primordialem ^3He verarmt, als auch an radiogenem ^4He angereichert ist und aufgrund kontinuierlicher Konvektion ein relativ homogenes $^3\text{He}/^4\text{He}$ von $\sim 7 - 9 R_a$ (FARLEY & NERODA, 1998) aufweist;
- (2) der primitive bzw. **wenig differenzierte Mantel**, der als Quelle der OIB gilt, nur wenig an primordialem ^3He verarmt ist ($\sim 15 - 35 R_a$) und von FARLEY ET AL. (1992) als PHEM bezeichnet wurde; und
- (3) der **subkontinentale lithosphärische Mantel (SCLM)**, der aus einem differenzierten Mantel entsteht, aber wegen fehlender Konvektion stärker an radiogenem ^4He angereichert ($\sim 5 - 7 R_a$; GAUTHERON & MOREIRA, 2002) und die Magmenquelle vieler intrakontinentaler Vulkanite ist.

Vom gering differenzierten Mantel wurde bisher angenommen, dass er durch seine relative Isoliertheit gegenüber dem differenzierten Mantel weit weniger entgast ist und deshalb die höchsten primordialen Edelgasgehalte besitzt. Neuere Untersuchungen von VAN KEKEN ET AL. (2002) zeigen jedoch, dass von wesentlich heterogeneren Edelgaskonzentrationen im Unteren Mantel ausgegangen werden muss.

In diesem Zusammenhang wurde auch das von ANDERSON (1998) angesprochene Phänomen diskutiert, das unter dem Begriff „He-Paradox“ bekannt ist. Demnach stehen die u. a. von POREDA & FARLEY (1992), VALBRACHT ET AL. (1997) und SARDA ET AL. (2000) in OIB gemessenen und gegenüber MORB (z. B. SARDA & GRAHAM, 1990; HIYAGON ET AL., 1992 und NIEDERMANN ET AL., 1997) um etwa eine Größenordnung geringeren $[\text{He}]$ im Kontrast zum Modell des wenig entgasteten Unteren und stark entgasteten Oberen Mantels. HILTON ET AL. (2000) wiesen jedoch nach, dass die He-Konzentration in Mantelgesteinen neben der Eruptionstiefe und den dort herrschenden Druckbedingungen erheblich vom Wassergehalt im Magmenreservoir abhängt. Dieser Parameter beeinflusst nachhaltig die Retention von CO_2 (dem Trägergas von He) im Magma, was sich wiederum auf die He-Konzentration im Gestein auswirkt. Folglich erlauben Vergleiche von He-Konzentrationen in Gesteinen aus subaquatischen Systemen wie MORB mit solchen aus vorwiegend trockenen Systemen wie OIB kaum unmittelbare Rückschlüsse auf die He-Gehalte in der jeweiligen Mantelquelle.

6.2.3.2 Mantel-Neon

Über das wesentlich schwieriger nachzuweisende Mantel-Ne ist weit weniger bekannt als über das Mantel-He. Erst in den 90er Jahren sind verschiedene Arbeiten erschienen, die dieses Thema kontrovers diskutieren. Auch ist es auf Grund der gegenüber He wesentlich geringeren Unterschiede zwischen den Ne-Signaturen im Oberen und Unteren Mantel sowie einer allgegenwärtigen atmosphärischen Komponente wesentlich schwieriger diese Reservoirs zu differenzieren.

Die charakteristischen Ne-Isotopensignaturen des **asthenosphärischen Oberen Mantels**, der Magmenquelle des MORB, liegen *SARDA ET AL. (1988)* zufolge auf einer gut definierten Mischungslinie, der so genannten MORB-Linie, zwischen den atmosphärischen Ne-Verhältnissen [$(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}} = 9,8$; $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}} = 0,029$] und den höchsten bisher in MORB gemessenen Verhältnissen von $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 13,2$ und $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 0,07$ (*SARDA ET AL., 1988*).

Dass die MORB-Signatur lokal von der charakteristischen MORB-Linie abweichen kann, zeigen Untersuchungen von *NIEDERMANN & BACH (1998)* an Basalten vom Nord-Chile-Rücken (NCR). Aufgrund von Kontamination mit Krustenmaterial sowie durch eine zunehmende Anreicherung lithophiler Elemente in Verbindung mit einer kontinuierlichen Entgasung der Magmenquelle kommt es in den Gesteinen zur Erhöhung von nukleogenem ^{22}Ne und ^{21}Ne , weshalb die NCR-Linie im Ne-3-Isotopendiagramm (Abb. 33) eine geringere Steigung als die MORB-Linie besitzt.

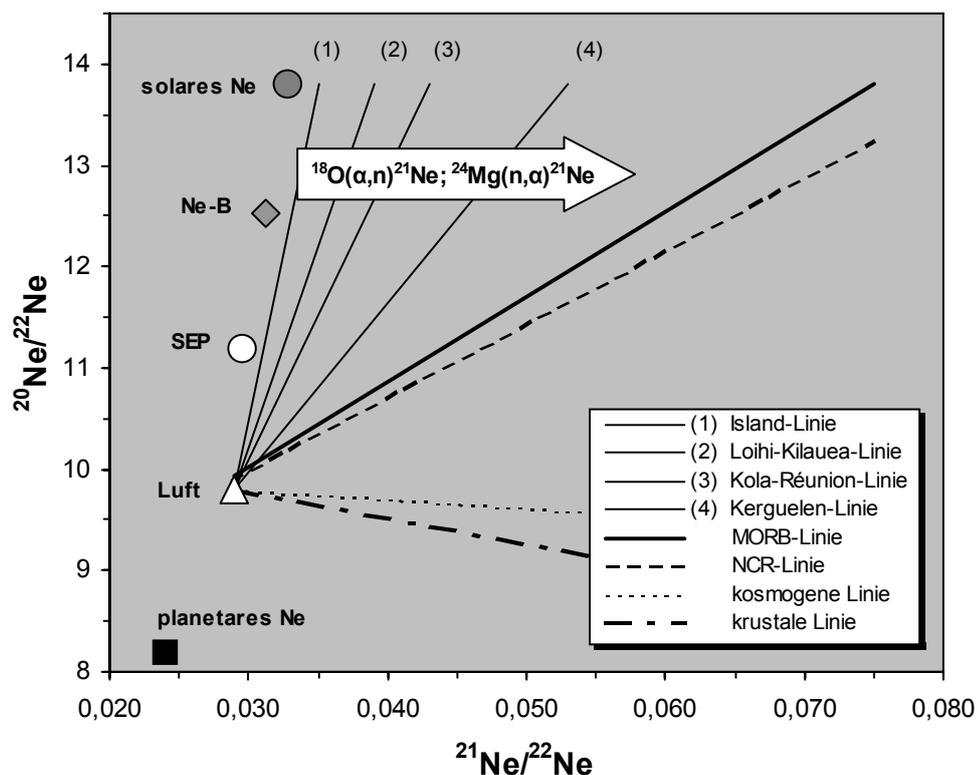


Abb. 33: Im konventionellen Ne-3-Isotopendiagramm dargestellt sind charakteristische Mischungslinien verschiedener Ne-Reservoirs mit Luft. [MORB-Linie: *SARDA ET AL. (1988)*; Island-Linie: *DIXON ET AL. (2000)*; Loihi-Kilauea-Linie: *HONDA ET AL. (1991)*; Kerguelen-Linie: *VALBRACHT ET AL. (1996)*; Kola-Réunion-Linie: *MARTY ET AL. (1998)*, *HANYU ET AL. (2001)*, *TRIELOFF ET AL. (2002)*, *YOKOCHI & MARTY (2004)*; NCR-Linie: *NIEDERMANN & BACH (1998)*; krustale Linie: *KENNEDY ET AL. (1990)*; kosmogene Linie (Spallationslinie): *NIEDERMANN ET AL. (1993)*; **solares Ne**: *BENKERT ET AL. (1993)*, *KALLENBACH ET AL. (1997)*; **Ne-B**: *BLACK (1972A)*, *BENKERT ET AL. (1993)*, *TRIELOFF & KUNZ (2005)*; **SEP**: *BENKERT ET AL. (1993)*, *WIELER (2002)*; **planetares Ne**: *BLACK (1972B)*]

Anfang der 90er Jahre wurden u. a. von *STAUDACHER ET AL. (1990)*, *HONDA ET AL. (1991)* und *POREDA & FARLEY (1992)* erste Ne-Isotopenverhältnisse aus dem **primitiven Unteren Mantel** publiziert. Diese unterscheiden sich nach *HONDA ET AL. (1991, 1993a, 1993b)*, *MOREIRA ET AL.*

(1995) und MOREIRA & ALLÈGRE (1998) u. a. systematisch von der Ne-Isotopensignatur des **Oberen Mantels**. Demnach haben Gesteine mit OIB-Signatur (^3He -Überschuss) ähnlich hohe $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, aber deutlich niedrigere $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ als MORB. Ursache dafür ist GRAHAM (2002) zufolge ein geringerer relativer Zuwachs an nukleogenem ^{21}Ne durch das im Vergleich zum Oberen Mantel niedrigere $(\text{U}+\text{Th})/\text{Ne}$. Das heißt, da große Bereiche des Unteren Mantels weit weniger entgast sind als der Obere Mantel, bewirkt dort eine produzierte ^{21}Ne -Menge eine geringere Änderung der $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ als die gleiche Menge im Oberen Mantel.

Eine erste feste Bezugsgröße für das Ne aus dem Unteren Mantel, das sog. *Plume-Ne*, wurde die von HONDA ET AL. (1991) im Ne-3-Isotopendiagramm definierte Loihi-Kilauea-Linie, eine Mischungslinie zwischen einem Endglied mit hohem $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und relativ niedrigem $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und atmosphärischem Ne (s. Abb. 33). Dass es regionale Unterschiede der Ne-Isotopensignatur im Unteren Mantel gibt, zeigen neuere Untersuchungen. So ergaben Messungen von DIXON ET AL. (2000) an isländischen OIB noch weniger nukleogen beeinflusste $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und damit eine noch steilere als die Loihi-Kilauea-Linie. Die Ne-Isotopenverhältnisse aus Mantelgesteinen von Réunion (HANYU ET AL., 2001), der Kola-Halbinsel (YOKOCHI & MARTY, 2004) und des Kerguelen-Plateaus (VALBRACHT ET AL., 1996) erwiesen sich dagegen als deutlich stärker nukleogen geprägt. Ihre Mischungslinien liegen daher zwischen der MORB- und der Loihi-Kilauea-Linie (s. Abb. 33).

Eine bis heute viel diskutierte Frage ist, woher die charakteristischen ^{20}Ne -Überschüsse im Oberen und Unteren Mantel stammen. Da keine Kernprozesse bekannt sind, die signifikante Mengen ^{20}Ne im Mantel produzieren könnten, bietet die Frage nach den Ursachen des ^{20}Ne -Exzesses reichlich Raum für Spekulationen. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Erklärungsmodelle: So meinen u. a. HONDA ET AL. (1991) und BENKERT ET AL. (1993), dass es sich um Ne ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13,8$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,0328$; KALLENBACH ET AL., 1997) aus solarem Nebel handelt, welches bei der Akkretion der Erde primordial eingeschlossen wurde. ALLÈGRE ET AL. (1993) schlagen stattdessen einen postakkretionären ^{20}Ne -Eintrag in den Mantel durch die Subduktion von Mikrometeoriten und interplanetarem Staub (IDP's) mit gleicher Ne-Signatur vor (s. Kap. 6.1.1.2). Obwohl bei letztem Modell die Ne-Bilanz auf der Erde geschlossen wäre, scheitert dieses Szenario bisher an der für Ne bisher als unüberwindlich geltenden Subduktionsbarriere.

In diesem Kontext diskutierten OZIMA & IGARASHI (2000), TRIELOFF ET AL. (2000, 2002) und TRIELOFF & KUNZ (2005) die Zufuhr einer häufig in Meteoriten enthaltenen sogenannten „Ne-B“-Komponente ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12,52$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,0312$; TRIELOFF & KUNZ, 2005) als Ursache für die isotopisch leichtere Ne-Signatur des Mantels. Nach Auffassung von TRIELOFF & KUNZ (2005) handelt es sich dabei um eine Mischung von Ne aus Sonnenwind mit solarer Ne-Signatur und SEP's (engl.: „*solar energetic particles*“; $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 11,2$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,0295$; BENKERT ET AL., 1993). WIELER (1998), BUSEMANN ET AL. (2000), PEPIN & PORCELLI (2002) und PORCELLI & BALLENTINE (2002) sehen stattdessen Ne-B als das Produkt einer Rayleigh-Fraktionierung von solarem Ne, das aus einem von Sonnenwind bestrahlten kosmischen Ma-

terial stammt und entweder in der Phase der Erdentstehung akkumulierte oder später als Meteorite niederging und subduziert wurde.

Wie auch immer, zahlreiche Messungen z. B. von *SARDA ET AL. (1988)*, *HIYAGON ET AL. (1992)* und *HARRISON ET AL. (1999)* mit $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) > (^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{Ne-B}}$ beweisen, dass Ne-B nicht das maximal erreichbare Endglied im Unteren Mantel ist. Vielmehr weist das von *HARRISON ET AL. (1999)* in isländischen Basalten gemessenen $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{max}} = 13,75 \pm 0,32$ auf ein solarähnliches Endglied im Unteren Mantel hin, das von Fraktionierung weitgehend unbeeinflusst ist. Demnach können die Ne-Isotopenverhältnisse im Unteren Mantel als Mischung aus einer solaren Ne-Komponente mit Luft-Ne und mehr oder weniger nukleogenem ^{21}Ne interpretiert werden.

Trotz der Kontroverse, ob das Endglied im Mantel aus solarem Ne oder Ne-B besteht, ging man bis vor kurzem prinzipiell davon aus, dass der Obere und Untere Mantel dasselbe Ne-Endglied besitzen. Aufgrund von Edelgasisotopenmessungen an freien Gasen aus Fluiden von New Mexico durch *BALLENTINE ET AL. (2005)*, die $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{max}}$ nahe Ne-B ergaben ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,9 - 11,9$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,050 - 0,062$) und von den Autoren als ein Gemisch von atmosphärischem und nukleogenem Ne mit Ne-B interpretiert wurden, stellte *GRAHAM (2005)* die These auf, dass das Mantelglied des Oberen Mantels auf Ne-B basiert, während das des Unteren Mantels durch solares Ne konditioniert ist. Ob es sich hierbei um unfraktioniertes Ne handelt, ist nicht ganz sicher, da die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ der Proben nicht gemessen bzw. publiziert wurden. Dass die Ne-Isotopenverhältnisse in Gasen aus thermalen Wässern auf natürliche Weise fraktioniert sein können, belegen Messungen von *ALTHAUS (2000)* an Gasproben aus den Ostkarpaten [$(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{max}} = 10,4$].

Bei den von *BALLENTINE ET AL. (2005)* untersuchten Proben handelt es sich um Gase aus Magmen, die ihre Quelle im **subkontinentalen lithosphärischen Mantel** haben und mit den Gasproben von *SHENG ET AL. (1995)* und *ALTHAUS (2000)* vergleichbar sind.

Ne-Isotopendaten von Xenolithen aus dem SCLM wurden erstmals von *DUNAI & BAUR (1995)* publiziert. Die Autoren konnten damit nachweisen, dass der europäische SCLM neben OIB- und MORB-ähnlichen auch nukleogen geprägte Ne-Isotopensignaturen besitzt. Nachfolgende Ne-Isotopenmessungen an Mantelxenolithen aus Australien (*MATSUMOTO ET AL., 1998; 2000*), dem Kamerun-Rift (*BARFOD ET AL., 1999*), und Europa (*ALTHAUS, 2000; BUIKIN ET AL., 2005*) zeigen, dass die Ergebnisse offenbar weltweit übertragbar sind, auch wenn davon auszugehen ist, dass die ^{21}Ne -Überschüsse in den Proben von *ALTHAUS (2000)* und *MATSUMOTO ET AL. (2000)* überwiegend kosmogen sein dürften (*NIEDERMANN, 2002* und *PERS. COM.*).

Dass die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ im SCLM z. Z. ein Limit bei $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{max}} = 13,21 \pm 0,72$ erreichen (*DUNAI & BAUR, 1995*), kann zwar als Argument für ein Ne-B-Endglied im Oberen Mantel angesehen werden, ein solares Endglied in diesem Reservoir schließt das aber nicht aus.

Interessant bei den von *DUNAI & BAUR (1995)* vorgestellten Ne-Isotopendaten ist zudem, dass zahlreiche $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ unter Luft gemessen wurden, was die Autoren allerdings nicht kommentieren. Ein ähnliches Phänomen ist auch bei Ne-Isotopendaten von *DODSON ET*

AL. (1998) feststellbar, die aus Basalten des nordamerikanischen SCLM stammen. Dass eine Fraktionierung die Ursache des ^{22}Ne -Überschusses ist, ist relativ unwahrscheinlich, denn diese würde auch die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ betreffen, was von den Autoren aber nicht beobachtet wurde. Zwar ist Massenfraktionierung an Vulkaniten allgemein belegt, diese kann aber keine Auswirkung auf mitgeführte Mantelxenolithe haben. Außerdem müsste von einem äußerst komplexen Fraktionierungsmechanismus ausgegangen werden, denn ein einfacher Fraktionierungsschritt reicht nicht aus, um eine solche Ne-Isotopensignatur generieren zu können (z. B. OZIMA & PODOSEK, 2002).

6.2.3.3 Mantel-Argon

Die höchsten bislang in Mantelgesteinen gemessenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ stammen aus MORB und variieren zwischen 28.000 (STAUDACHER ET AL., 1989) und 40.000 (BURNARD ET AL., 1997), mit $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{max}}$ bei 42.400 (MARTY & HUMBERT, 1997). Den Autoren zufolge repräsentieren diese Verhältnisse die Untergrenze des für den **Oberen Mantel** typischen Bereiches. Geringere Werte in der MORB-Mantelquelle werden grundsätzlich als Mischung einer variablen Luftkomponente ($[^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}]_{\text{Luft}} = 295,5$; NIER, 1950) mit stark radiogen geprägten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ interpretiert (PORCELLI & BALLENTINE, 2002). Das aus einer Korrelation mit $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ abgeschätzte Endglied für den Oberen Mantel liegt nach MOREIRA ET AL. (1998) bei $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 44.000$. Dagegen kalkulieren TRIELOFF ET AL. (2000) - unter Voraussetzung von Ne-B als Mantel-Endglied (s. Abs. 6.2.3.2) - das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Endglied für die MORB-Mantelquelle auf $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 32.000$. Nachgewiesene $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 35.000$ in MORB dürften damit auch Ne-B als maximales Mantelendglied des Oberen Mantels in Frage stellen.

Als Ursache für die hohen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ im Oberen Mantel wird generell die starke Entgasung dieser Mantelregion angenommen (z. B. OZIMA, 1994 und BURNARD ET AL., 1997), was einen Anstieg der K/Ar-Verhältnisse und damit erhöhte $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse zur Folge hat. Auf die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ im Oberen Mantel hat das nur wenig Einfluss, da beide Isotope nur in sehr geringem Maße durch Kernprozesse nachgebildet werden. Folglich werden in MORB-Proben meist $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 0,1880$ gefunden, was dem von NIER (1950) bestimmten Verhältnis in Luft entspricht.

Deutlich geringer sind dagegen die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in Gesteinen, die aus dem **Unteren Mantel** stammen und eine OIB-Signatur $> 10 R_a$ aufweisen. So fanden z. B. HIYAGON ET AL. (1992) und VALBRACHT ET AL. (1997) etwa in Basalten vom Loihi-Seamount mit hohem $^3\text{He}/^4\text{He}$ $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 2.600 - 2.800$. VALBRACHT ET AL. (1997) kalkulierten daraufhin die Obergrenze für die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ im Unteren Mantel bei $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{max}} \sim 6.000$. FARLEY & CRAIG (1994) publizierten jedoch bereits zuvor $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 7.700$ in Olivinen von Juan Fernández. Mit $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 8.300$ in basaltischen Gläsern vom Loihi-Seamount konnten TRIELOFF ET AL. (2000) dieses Wertenniveau bestätigen. GRAHAM (2002) schlägt deshalb vor, eher von einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \geq 8.000$ für eine tiefe OIB-Mantelquelle auszugehen. Zwar enthalten Xenolithe aus OIB von Samoa sogar $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 21.500$ (FARLEY ET AL., 1994), da die Gesteine aber metasomatisch überprägt wurden, ist diese Signatur sicherlich nicht primär.

Wie im Oberen Mantel unterscheiden sich die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ im Unteren Mantel zumeist nicht signifikant vom Verhältnis in Luft. Weltweit erstmals $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mit einer solaren Komponente in Proben aus dem Unteren Mantel nachgewiesen zu haben, vermuteten *VALBRACHT ET AL. (1997)*, als sie in Gesteinen vom Loihi-Seamount $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 0,185$ ermittelten. Kurz zuvor wurden jedoch bereits $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 0,181$ durch *NIEDERMANN ET AL. (1997)* für MORB-Gläser vom ostpazifischen Rücken publiziert, was die Interpretation zulässt, dass die Gesteine eine *Plume*-Komponente besitzen. Die Daten von *NIEDERMANN ET AL. (1997)* und *VALBRACHT ET AL. (1997)* interpretierte *PEPIN (1998)* als die Mischung eines solar-ähnlichen Mantelendgliedes ($[^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}]_{\text{solar}} \sim 0,1724 - 0,1786$; *PEPIN & SCHLUTTER, 1997*; *BECKER ET AL., 1998*) mit Luft. Das Vorhandensein von solarem Ar im Mantel gilt aber weiterhin als umstritten.

Untersuchungen von *KYSER & RISON (1982)* an Gesteinen aus dem französischen Zentralmassiv, die ihren Ursprung im **subkontinentalen lithosphärischen Mantel** haben, ergaben $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 9.500$. *DUNAI & BAUR (1995)* konnten in Fluideinschlüssen von Mantelxenolithen der gleichen Gegend sogar $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 17.000$ nachweisen. In Fluideinschlüssen von australischen Xenolithen bestimmten *MATSUMOTO ET AL. (1998)* $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 11.000$.

Dass an aktiven Kontinentalrändern subduziertes Ar_{atm} im Mantelkeil und damit auch im darüber anstehenden lithosphärischen Mantel auftreten kann, postulierten *NAGAO & TAKAHASHI (1993)*. Ihre Messungen an japanischen Mantelxenolithen ergaben $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 1.900$, was die Autoren als Subduktionskontamination interpretierten. Wie auch *HIYAGON (1994)* gehen viele Autoren dagegen von einer vollständigen Entgasung der Gesteine während des Subduktionsprozesses aus. Für ein äußerst ineffizientes Recycling von Ar spricht jedenfalls die große Differenz zwischen den $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 40.000$ im asthenosphärischen Oberen Mantel und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 296$ in der Atmosphäre, zumal der Obere Mantel als entgast gilt und die Konzentration von Ar in Luft mit 0,934 % recht hoch ist.

6.2.3.4 Mantel-Krypton

Kr-Isotope haben für die Diagnose von Mantelprozessen bisher keinerlei Bedeutung, da im gesamten Mantel keine von heutiger Luft abweichenden Kr-Isotopenverhältnisse gefunden wurden. Die im Vergleich zu den primordialen Kr-Isotopen geringen Mengen der durch spontane Kernspaltung aus ^{238}U und ^{244}Pu produzierten Isotope ^{83}Kr , ^{84}Kr und ^{86}Kr wirken sich nicht nachweisbar auf die Kr-Isotopenzusammensetzung im Mantel aus.

6.2.3.5 Mantel-Xenon

Ein analytisches Ergebnis von großer Tagweite war der Nachweis von ^{129}Xe -Überschüssen gegenüber Luft im **Oberen Mantel**. Diese müssen hauptsächlich durch β^- -Zerfall radiogen aus ^{129}I gebildet worden sein, während die fissionogene Produktion aus ^{238}U , ^{235}U und ^{244}Pu vernachlässigbar ist. Da ^{129}I nur eine geringe Halbwertszeit von 15,7 Ma besitzt und daher seit langer Zeit ausgelöscht ist, lässt sich daraus eine sehr frühe Separation der Atmosphäre von der festen Materie ableiten (*THOMPSON, 1980*; *STAUDACHER & ALLÈGRE, 1982*).

Erste erhöhte $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ in MORB gegenüber der heutigen atmosphärischen Zusammensetzung [$(^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{atm}} = 6,48$] wurden von *STAUDACHER & ALLÈGRE (1982)* vorgelegt. Weitere Publikationen von Xe-Isotopenverhältnissen in MORB mit $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} \leq 7,73$ folgten, z. B. von *MARTY (1989)*, *KUNZ ET AL. (1998)*, *MOREIRA ET AL. (1998)* oder *SARDA ET AL. (2000)*. Durch eine Korrelation mit $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{solar}} = 13,8$ extrapolierten *MOREIRA ET AL. (1998)* das mögliche Endglied im MORB auf $(^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{max}} = 8,2$.

In mittelozeanischen Rückenbasalten wurden zudem Anomalien von ^{134}Xe und ^{136}Xe gegenüber Luft [$(^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{atm}} = 2,17$] gemessen. Die höchsten derzeit aus MORB bekannten $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} = 2,57$ stammen wiederum von *MOREIRA ET AL. (1998)*. Vom berechneten $(^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{max}}$ ausgehend, liegt das für den Oberen Mantel extrapolierte Endglied bei $(^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{max}} = 2,7$ (*GRAHAM, 2002*).

Von Luft abweichende Xe-Isotopenverhältnisse aus dem **lithosphärischen Mantel** sind bislang nur in begrenztem Maße vorhanden, denn die meisten untersuchten Proben weisen bei sehr geringen [Xe] eine hohe atmosphärische Kontamination auf. Erste Messungen an Xenolithen aus dem SCLM von *KYSER & RISON (1982)* zeigten zwar bereits erhöhte Xe-Isotopenverhältnisse an, innerhalb der Fehlergrenzen waren diese aber noch mit Luft vereinbar. Erst *MATSUMOTO ET AL. (1998, 2000)* konnten an Xenolithen aus dem australischen SCLM Xe-Verhältnisse deutlich über Luft nachweisen, die wegen der geringen [Xe] jedoch ebenfalls große Fehler besitzen. Im $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ vs. $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ -Diagramm liegen die ermittelten Verhältnisse auf der von *STAUDACHER & ALLÈGRE (1982)* postulierten MORB-Linie, was die Autoren als Argument für eine im SCLM existierende MORB-Komponente werten. Edelgasisotopenmessungen u. a. von *OZIMA & ZASHU (1991)* und *WADA & MATSUDA (1998)* an Diamanten aus Botswana und Zaire, die ihren Ursprung im SCLM des afrikanischen Kratons haben, dokumentieren ebenfalls MORB-ähnliche Xe-Isotopenverhältnisse ($^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} \leq 8,1$; $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} \leq 2,8$) die dem postulierten $(^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{max}}$ nahe kommen und das errechnete $(^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe})_{\text{max}}$ sogar überschreiten. In den Diamanten ist nach *OZIMA & PODOSEK (2002)* der größte Teil des ^{136}Xe fissionogen aus ^{244}Pu ($t_{1/2} = 8,2 \times 10^7$ a) entstanden, was den archaischen Zustand des afrikanischen subkontinentalen Mantels widerspiegelt. Noch höhere $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} = 7,1 - 8,6$ wurden von *SASADA ET AL. (1997)* in kanadischen und brasilianischen Karbonatiten aus dem SCLM gemessen, die ebenfalls einen „eingefrorenen“ archaischen Zustand darstellen. Wie diese hohen Xe-Isotopenverhältnisse in Bezug auf das postulierte MORB-Endglied zu beurteilen sind, wird von den Autoren allerdings nicht diskutiert.

Auch von Xe-Überschüssen aus dem **Unteren Mantel** gibt es nur eine geringe Datenbasis. Zudem stammt der überwiegende Teil aus hawaiianischen Mantelxenolithen (*HENNECKE & MANUEL, 1975*; *KANEOKA & TAKAOKA, 1978, 1980*; *KYSER & RISON, 1982*; *ROCHOLL ET AL., 1996*). Verglichen mit MORB weisen die meisten bisher gemessenen Mantelgesteine mit *Plume*-Signatur einen deutlich niedrigeren ^{129}Xe -Exzess auf (*GRAHAM, 2002*). Die bislang höchsten ^{136}Xe - und ^{129}Xe -Überschüsse ($^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} \leq 2,5$; $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe} \leq 7,4$) wurden von *TRIELOFF ET AL. (2002)* vom Réunion-*Plume* publiziert. Allerdings ist unklar, ob es sich hier-

bei nicht um eine Signatur aus dem Oberen Mantel handelt, da die Werte im $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ vs. $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ -Diagramm dem MORB-Trend folgen (GRAHAM, 2002). Das vermuteten auch POREDA & FARLEY (1992) für entsprechende Xe-Isotopenverhältnisse in Mantelxenolithen aus Samoa.

Sollte es sich durch künftige Messungen bestätigen, dass im Unteren und Oberen Mantel verschiedene ^{129}Xe -Signaturen existieren, wäre dies aufgrund der geringen Halbwertszeit von ^{129}I ein wichtiger Beleg für eine erdgeschichtlich frühe Manteldifferenzierung. Ebenso interessant wäre der Nachweis von ^{124}Xe -, ^{126}Xe - oder ^{128}Xe -Überschüssen in Mantelgesteinen, was ein gewichtiges Argument für die bisher umstrittene Existenz von solarem Xe wäre. Bislang konnten solche Überschüsse jedoch nicht nachgewiesen werden.

6.3 Experimentelle Aspekte der Edelgasanalytik

6.3.1 Methodik

Die Verwendung von Edelgasisotopen als geochemische *Tracer* basiert auf einer ausreichend genauen Bestimmungsmethode mittels hochempfindlicher Gasmassenspektrometrie. Die massenspektrometrische Bestimmung des $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Luft gelang erstmals *ALDRICH & NIER (1946)*. Seither wurde diese Methode durch zahllose Messungen auch für die anderen Edelgasisotope weiterentwickelt und optimiert, so dass diese inzwischen mit außerordentlich hoher Empfindlichkeit bestimmt werden können.

Die Bestimmung der Edelgaskonzentrationen und -isotopenverhältnisse erfolgte in einer eigens dafür konstruierten Apparatur. Diese besteht aus vier Grundkomponenten in denen die Gase nacheinander folgende Prozesse durchlaufen:

- **Extraktion,**
- **Reinigung,**
- **Trennung und**
- **Messung**

Im **Extraktionsteil** erfolgt allgemein die Freisetzung der in einer Probe enthaltenen Gase. Das betrifft zum einen solche, die zur Beprobung vor Ort als freie oder in Wasser gelöste Gase in Kupferrohren abgefüllt wurden (s. Kap. 6.4.1.1). Diese Kupferrohre werden in einem speziell konstruierten Mechanismus unter Vakuumbedingungen geöffnet. Handelt es sich dabei um Gasproben ohne Wasseranteil, werden die freigesetzten Gase in das Volumen der Öffnungsapparatur und eine daran angeschlossene Pipette expandiert. Der Teil des Gases aus der Pipette wird anschließend in den Gasreinigungsteil weitergeleitet.

Wasserproben müssen dagegen zuvor in einer Entgasungsapparatur entgast werden. Bereits beim Öffnen des Kupferrohrs und der Expansion des Wassers in ein Glasgefäß entgast ein Großteil der Probe in die evakuierte Extraktionsapparatur. Eine Anregung des Expansionsgefäßes im Ultraschallbad beschleunigt die vollständige Entgasung. Das Prinzip der lokalen Trennung beider Phasen beruht darauf, dass die Gasphase mittels laminarem Wasserdampfstrom durch eine Kapillare in eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Glasfalle überführt wird. Nach 15 Minuten sind Gas- und Wasserphase nahezu quantitativ separiert. Danach werden der Rückweg abgesperrt, das mit überführte Wasser mit Trockeneis in der Kühlfalle gehalten und die freien Gase in den Reinigungsteil weitergeleitet. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Wasserentgasungsanlage ist bei *ALTHAUS (2000)* nachzulesen.

Zudem wurden Gase aus Olivin/Pyroxen-Separaten entgast. Das erfolgte einerseits mechanisch, durch das Zermahlen des Materials im Probenknacker (*BACH & ERZINGER, 1995*), und andererseits thermisch im Ultrahochvakuumofen (*WIERSBERG, 2002*), durch Heizen bis 1.000°C und Schmelzen der Minerale bei 1.800°C. Während durch das thermische Verfahren

die Gase sowohl aus dem Mineralgitter als auch aus den Einschlüssen extrahiert werden, setzt die mechanische Zerkleinerung nur die Gase aus den Einschlüssen frei.

Nach ersten Messungen unter Anwendung des Schmelzaufschlussverfahrens stellte sich heraus, dass aufgrund unzureichender Abschirmung der Gesteine gegen kosmische Bestrahlung viele Edelgasnuklide im Mineralgitter durch Spallation gebildet worden waren (vgl. *KURZ, 1986B; NIEDERMANN, 2002*). Um gewährleisten zu können, dass nur die bei der Kristallisation eingeschlossenen Edelgase freigesetzt werden, wurde nachfolgend nur noch das mechanische Gasfreisetzungungsverfahren angewandt. Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse in Olivin und Pyroxen gelten als von der Spallation unbeeinflusst, da sie selbst kaum signifikante Mengen von Targetelementen für die Produktion von Edelgasnukliden enthalten. Auch eine Diffusion von Spallationsprodukten aus dem Mineralgitter in die Einschlüsse hinein wurde in diesen Mineralen bisher nicht beobachtet. Der Nachteil dieses Verfahrens allerdings ist, dass kein vollständiges Öffnen aller Einschlüsse und damit immer nur eine teilweise Entgasung erfolgt. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Proben höhere absolute Edelgaskonzentrationen besitzen.

Im **Gasreinigungsteil** werden die reaktiven Gase wie CO_2 , H_2O , N_2 , H_2 , O_2 und diverse Kohlenwasserstoffverbindungen von den Edelgasen getrennt, da sie sonst durch Stoßprozesse und isobare Interferenzen die Edelgasbestimmung erheblich stören. Als erster Schritt erfolgt das Ausfrieren des restlichen Wasserdampfes an einer **trockeneisgekühlten Rohrschleife**. Nachfolgend werden an zwei mit Ti-Spänen oder -Schwämmen bestückten Gettern N_2 und O_2 bei 400°C weitgehend quantitativ absorbiert. Da die Entfernung von H_2 , CO_2 und Kohlenwasserstoffen durch die **Ti-Getter** weniger effektiv ist, werden zusätzlich zwei mit einer Zr-Al-Legierung bestückte **SAES-Getter** eingesetzt. Einer davon wird bei Raumtemperatur betrieben und absorbiert vor allem H_2 . Der andere wird auf 400°C geheizt, wodurch auch CO_2 und Kohlenwasserstoffe wirksam absorbiert werden können.

Um bei den sehr empfindlichen He- und Ne-Bestimmungen CO_2 und CH_4 im Untergrund noch stärker senken und insbesondere den störenden Einfluss von Ar, Kr und Xe reduzieren zu können, werden zur He-Messung eine **Stahlfritte** und zur Ne-Messung zusätzlich noch eine mit Aktivkohle befüllte **Adsorptionsfalle** eingesetzt. Gekühlt werden diese mit flüssigem N_2 .

Um die Edelgase mit einer ausreichenden Genauigkeit messen zu können, werden diese zuvor im **Gastrennungsteil** separiert. Als erster Schritt erfolgt die Adsorption der Edelgase an zwei **kyrogenen Kalkköpfen** (Kyrostaten). Deren Kühlung funktioniert durch die Expansion von unter Druck stehendem He in einem geschlossenen System (Gifford-McMahon-Prinzip). Am ersten Kalkkopf, der mit einer Stahlfritte ausgerüstet ist, lassen sich Ar, Kr und Xe bei 50K quantitativ adsorbieren und durch Erwärmung entsprechend der spezifischen Desorptionstemperaturen (80K für Ar, 100K für Kr und 150K für Xe) wieder freisetzen. Am zweiten Kalkkopf, der mit Aktivkohle belegt ist, werden bei etwa 11K He und Ne adsorbiert und jeweils bei 35K (He) und 120K (Ne) wieder desorbiert, so dass sie getrennt gemessen werden können. Weitere Details lassen sich bei *ALTHAUS (2000)* und *WIERSBERG (2002)* nachlesen.

Die **Messung** der Edelgasisotope findet in einem **90°-Sektorfeld-Massenspektrometer** der Baureihe *VG 5400* der Firma *VACUUM GENERATORS* (heute: *GV-INSTRUMENTS*) statt. Das Gerät besteht aus den Komponenten:

- **Ionenquelle,**
- **Trennrohr,**
- **Elektromagnet** und
- **Detektionssystem.**

Mittels einer modifizierten Nier'schen **Ionenquelle**, einer sog. „*bright source*“, erfolgt durch Elektronenstoß die Ionisation der Edelgasatome. Die Ionen werden durch ein System negativ geladener und mit abnehmendem Potential angeordneter elektrischer Linsen auf ihre massenspezifische Geschwindigkeit beschleunigt und, durch positiv geladene Blenden fokussiert, in das **Trennrohr** gelenkt. Erreichen die Ionen im Trennrohr den Bereich des **Elektromagneten**, wird ihre Flugbahn durch das Magnetfeld in Abhängigkeit vom Masse-Ladungsverhältnis abgelenkt. Da mit einer konstanten Beschleunigungsspannung von $\sim 4,5$ kV gearbeitet wird, erfolgt die Detektion der verschiedenen Ionenmassen durch eine Veränderung der Feldstärke des Magneten. Als Ionen-Fänger besitzt das Massenspektrometer (MS) ein System von zwei **Detektoren**: einen axialen **Sekundär-Elektronen-Vervielfacher** (engl.: „*multiplier*“) und einen **Faraday-Detektor**.

Der Faraday-Detektor ist seitlich des *Multipliers* angebracht. Auf dem Multiplier werden die Signale im Ionen-Zähl-Modus verarbeitet, die Messung auf dem Faraday-Detektor erfolgt analog. Die Massenauflösung des Faraday-Detektors liegt bei ~ 200 , die des *Multipliers* bei ≥ 600 , bezogen auf 5 % der gemessenen *Peak*-Höhe. Der nominelle Verstärkungsfaktor des *Multipliers* (engl.: „*multiplier gain*“) gegenüber dem Faraday-Detektor wurde durch zahlreiche Edelgasisotopenmessungen eines als Standard verwendeten Gasgemisches der Firma *LINDE* ermittelt (s. Kap. 6.3.4).

Prinzipiell wurden auf dem Faraday-Detektor ^4He , ^{36}Ar , ^{40}Ar und auf dem *Multiplier* ^3He , ^{36}Ar , ^{38}Ar , sowie alle Ne-, Kr- und Xe-Isotope gemessen. $[\text{Ne}] > 0,15 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP}$, die einem Ionenstrom von $\sim 10^{-13} \text{ A}$ bzw. einer Zählrate von $\sim 10^6 \text{ counts/s}$ entsprechen, lassen aber eine genaue Bestimmung von ^{20}Ne auf dem Multiplier nicht zu (Totzeiteffekt), weshalb die ^{20}Ne -Bestimmung einiger Gas- und Wasserproben auf dem Faraday-Detektor erfolgte.

Gesteuert wird das MS durch einen PC, mit dem auch die ermittelten Daten aufgezeichnet werden und die erste Stufe der Auswertung erfolgt. Ausführliche Beschreibungen zur gerätespezifischen Analytik finden sich bei *NIEDERMANN ET AL. (1997)*, *ALTHAUS (2000)* und *WIERSBERG (2002)*.

6.3.2 Isobare Interferenzen

Trotz vergleichsweise hoher Auflösung des Multiplier-Detektors ($m/\Delta m \geq 600$) sind einige isobare Interferenzen ein Problem bei der Edelgas-Isotopenbestimmung. Interferenzen entstehen durch Überlagerung von Edelgas-Ionen mit Ionen von annähernd gleichem Masse-

Ladungsverhältnis. Die sich dabei ergebenden geringen Massendifferenzen (Tab. 9) können mit dem Multiplier-Detektor vielfach nicht aufgelöst werden.

Tab. 9: Ionisierte Edelgasisotope und Ionen, die mit diesen isobare Interferenzen erzeugen

ionisiertes Edelgasisotop	m/e	Interferenzion	m/e	Massendifferenz (m/Δm)
$^4\text{He}^+$	4,0026	$^{12}\text{C}^{3+}$	4,0000	1.540
$^{20}\text{Ne}^+$	19,9924	$^{40}\text{Ar}^{2+}$	19,9812	1.790
$^{22}\text{Ne}^+$	21,9914	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+}$	21,9949	6.280
$^{36}\text{Ar}^+$	35,9659	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$	35,9549	3.270
$^{36}\text{Ar}^+$	35,9659	$^{12}\text{C}_3^+$	36,0000	1.060
$^{38}\text{Ar}^+$	37,9675	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}^+$	37,9767	4.130

Messtechnisch gut von den Edelgasen zu separieren sind die meisten Kohlenwasserstoffe, HD^+ - H_3^+ und $^1\text{H}_2^{18}\text{O}^+$. Dagegen lassen sich die interferierenden Ionen $^{12}\text{C}^{3+}$ und $^4\text{He}^+$ nur ungenügend voneinander trennen. Der Gehalt an $^{12}\text{C}^{3+}$ wird deshalb in regelmäßig durchgeführten Messungen des Untergrundes, sog. Blindwert-Bestimmungen (engl.: „blanks“) (s. Abs. 6.3.3), ermittelt und entsprechend von den ^4He -Rohwerten abgezogen.

Für die ausreichend genaue Bestimmung von $^{20}\text{Ne}^+$ und $^{22}\text{Ne}^+$ sind Korrekturen unerlässlich, da sie Interferenzen mit $^{40}\text{Ar}^{2+}$ oder CO_2^{2+} unterliegen. Da sich die Anteile an $^{40}\text{Ar}^{2+}$ und CO_2^{2+} nicht direkt messen lassen, werden sie aus den gut bestimmbareren $[^{40}\text{Ar}^+]$ und $[\text{CO}_2^+]$ errechnet. Nach *NIEDERMANN ET AL. (1993, 1997)* sind $^{40}\text{Ar}^+ / ^{40}\text{Ar}^{2+}$ und $\text{CO}_2^+ / \text{CO}_2^{2+}$ vom Untergrund im MS abhängig und können durch ein Polynom 2. Grades der Ionen H_2^+ , $^4\text{He}^+$, CH_4^+ und CO_2^+ beschrieben werden (*GRAF ET AL., 1994*). Der Einfluss der einzelnen Untergrundionen auf die $^{40}\text{Ar}^+ / ^{40}\text{Ar}^{2+}$ und $\text{CO}_2^+ / \text{CO}_2^{2+}$ ist unterschiedlich stark. Zur Gewichtung werden deshalb verschiedene Faktoren empirisch ermittelt. Sie unterliegen temporären Veränderungen und müssen deshalb gelegentlich überprüft und angepasst werden. Um eine verlässliche Interferenzkorrektur für Ne vornehmen zu können, werden die genannten Untergrundparameter in jedem Ne-Messzyklus mitbestimmt, daraus die Gehalte an $^{40}\text{Ar}^{2+}$ und CO_2^{2+} errechnet und diese von den gemessenen ^{20}Ne - und ^{22}Ne -Rohwerten abgezogen.

Auch die Interferenzen von HCl ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$) mit den Isotopen ^{36}Ar und ^{38}Ar lassen sich nicht messtechnisch auflösen, so dass Interferenzkorrekturen durchgeführt werden müssen. Über regelmäßige Eichmessungen, bei denen ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar bestimmt wird, werden die aktuellen gerätespezifischen Faktoren für die Korrektur von ^{36}Ar und ^{38}Ar ermittelt. Dazu muss aus dem durch so genannte *memory*-Effekte verursachten Anstieg von ^{40}Ar im Laufe der Untergrundmessung auf den (negativen) Zeitpunkt $-t_0$ extrapoliert werden, zu dem $^{40}\text{Ar} = 0$ wäre. Extrapoliert man dann den Anstieg von ^{36}Ar und ^{38}Ar ebenfalls zurück auf $-t_0$, erhält man die entsprechenden Mengen an $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$. Aus diesen und den gemesse-

nen [^{35}Cl] werden die $^1\text{H}^{35}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (zum Zeitpunkt $-t_0$) errechnet, die den Korrekturfaktoren entsprechen (unter der Bedingung, dass diese von anderen Untergrund-Ionen unbeeinflusst sind und sich proportional verhalten; vgl. *WIERSBERG, 2002*).

Unter Verwendung der aktuellen Korrekturfaktoren lassen sich die Interferenzen der in den Proben gemessenen ^{36}Ar - und ^{38}Ar -Werte hinreichend gut korrigieren. Dazu werden aus dem mitbestimmten [^{35}Cl] über die Korrekturfaktoren die jeweiligen Anteile an $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ errechnet und diese von den ^{36}Ar - und ^{38}Ar -Rohwerten abgezogen.

Zudem kann mit $^{36}\text{Ar}^+$ auch das Kohlenwasserstoff-Bruchstück $^{12}\text{C}_3^+$ interferieren. Durch die relativ geringe Überlappung der beiden *Peaks* (s. Tab. 9) ist eine Korrektur überflüssig, indem die Messung auf der Tiefmassenseite des *Peaks* durchgeführt wird, wo $^{12}\text{C}_3^+$ keine Rolle spielt.

6.3.3 Blindwerte

Blindwerte sind Signale, die nicht aus der zu messenden Probe stammen, aber Bestandteile einer jeden Probenmessung sind. Ihr Gesamtbetrag ist bezüglich der gemessenen Edelgaskonzentrationen üblicherweise deutlich geringer als 20 % (s. Tab. 10). Die Bestimmung der Blindwerte oder *Blanks* ist notwendig, um diese von den gemessenen Signalen abziehen zu können und so die realen Edelgassignale der Probe zu erhalten.

Die Ursachen der Blindwerte sind einerseits *Diffusion* atmosphärischer Gase in die hochevakuierte Anlage und andererseits *Desorption* von Gasen von den Oberflächen der Proben und den Innenwandungen des Gerätes.

Tab. 10: Gegenüberstellung der Blindwert-Anteile an den gemessenen, unkorrigierten Edelgasmengen, wie sie für die hier angewandten Extraktionsmethoden typisch sind. Bei den Gas- und Wasserproben kam es durch atmosphärische Kontamination vereinzelt auch zu höheren Blindwert-Anteilen, wobei meist Ne und Xe betroffen waren. Bei den Mineralproben waren einige [Kr] und [Xe] ungewöhnlich niedrig und deshalb die Blankanteile größer als üblich. Da diese jedoch untypisch sind, werden sie hier nicht berücksichtigt.

Isotope	Knacker-Blank	Ofen-Blank	Gasproben-Blank	Wasserproben-Blank
^4He	< 0,05 %	< 0,5 %	< 0,1 %	< 1 %
^{20}Ne	< 2 %	< 8 %	< 1 %	< 10 %
^{40}Ar	< 2 %	< 8 %	< 1 %	< 5 %
^{84}Kr	< 3 %	< 10 %	< 2 %	< 5 %
^{132}Xe	< 8 %	< 20 %	< 5 %	< 10 %

Die Diffusion findet überall an den vorhandenen Ventilen und Flanschverbindungen der Apparatur statt, da diese aus technischen Gründen nicht total diffusionsdicht sind, sondern stets eine sehr geringe Leckrate aufweisen. Verstärkt diffundieren Atmosphärgase vor allem in die Wasserentgasungsanlage. Zwar ist dort der Druck etwas höher als in den anderen Appara-

turkomponenten, aber die vorhandenen Glasteile und die durch Gummiringe gedichteten Verbindungen sind deutlich weniger gasdicht.

Die an den inneren Wandungen der Apparatur adsorbierten Gase sind entweder noch nicht vollständig abgepumpte Relikte zuvor gemessener Proben, oder stammen vom vormaligen direkten Atmosphärenkontakt. Nach einer Belüftung der Anlage ist die Menge der adsorbierten Gase besonders hoch, so dass diese einige Tage bei maximal 350°C ausgeheizt und evakuiert werden muss, bis wieder ein akzeptables Blankniveau erreicht ist.

Die Extraktionsvorrichtungen haben beim Beladen mit den Proben ebenfalls Atmosphärenkontakt. Um das Blankniveau des Extraktionsofens zu senken, wird dieser bis 1.800°C ausgeheizt. Probenknacker und Probenkarussell des Ofens können jedoch nur mit Temperaturen bis max. 100°C beheizt werden, da sonst eine vorzeitige Entgasung der Proben stattfinden könnte. Rohröffner und Entgasungsapparatur zu beheizen, ist wegen des hohen Gaseinlassdrucks (nahe Wasserdampfdruck) nicht notwendig. Zudem besteht hier die Gefahr der Beschädigung gummigedichteter Verbindungen. Da bei den Ofenproben innerhalb einer Messserie die Schlacken im Schmelztiegel verbleiben, werden dort bei jeder erneuten Erhitzung durch Reaktionen der Schmelzrückstände mit dem Tiegel geringe Gasmengen frei, die das Blankniveau ebenfalls erhöhen.

Um die Blindwerte der verwendeten Apparatur bestimmen und ein optimales Blankniveau bei den Probenmessungen gewährleisten zu können, werden in jeweils kurzen Abständen Blankmessungen durchgeführt. Dabei wird der Ablauf der Gasfreisetzung, -reinigung und -trennung simuliert, ohne dass Probegas freigesetzt wird. Bei den Knacker- und Ofenproben geschieht das vor jeder Probenmessung.

Für die Gas- und Wasserproben werden die *Blanks* unter Berücksichtigung der erforderlichen Verdünnungsverfahren bestimmt. Da zur Verdünnung der extrahierten Wasser- und Gasproben das Gas in unterschiedliche Volumina der Extraktionsanlage expandiert wird, hat jede Verdünnungsstufe einen eigenen Blankwert. Wegen des relativ hohen Luftanteils in vielen Gas- und Wasserproben und der deshalb durchzuführenden Korrekturrechnung (s. Kap. 6.4.1.5), spielt die Schwankung der Blindwerte hier nur eine untergeordnete Rolle, so dass diese auch in etwas größeren Abständen bestimmt werden können.

Zur Blindwertbestimmung werden alle häufigeren Edelgas- und dazugehörigen Interferenzisotope gemessen.

6.3.4 Kalibration

Um die im MS gemessenen Ionenströme bzw. Zählraten in Gaskonzentrationen und Isotopenverhältnisse umrechnen zu können, ist es notwendig die Empfindlichkeit des MS und die spezifische instrumentelle Massenfraktionierung (Diskrimination) zu kennen. Zudem muss der nominelle Verstärkungsfaktor des *Multipliers* gegenüber dem Faraday-Detektor, der so genannte *Multiplier-Gain*, bekannt sein. Diese Parameter werden, wie bereits genannt, durch Messungen der Edelgasisotopenzusammensetzung einer definierten Menge eines Gasgemischs

ches mit standardisierter Zusammensetzung (Standardgas) der Firma *LINDE* ermittelt. Das geschieht, indem aus einem mit dem Standardgas befüllten Vorratsgefäß eine sog. „Standard-Pipette“ voll Gas abgenommen und im MS gemessen wird. Da im Standardgasgemisch das $^3\text{He}/^4\text{He}$ um eine Größenordnung kleiner ist als in Luft, kann dieses nicht zur Kalibrierung des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses herangezogen werden. Stattdessen findet hierfür eine Pipette aus einem Vorratsgefäß Verwendung, das verdünnte Luft enthält. Da Diskrimination und *Gain* oftmals auch temporären, instrumentell bedingten Veränderungen unterworfen sind, wurden die Standardgasmessungen etwa alle 10 Tage wiederholt.

Die Zusammensetzung des Standardgasgemisches, wie auch eine detailliertere Darstellung der Standardgas- und Luftpipettenmessungen mit ihren jeweiligen Messungenauigkeiten, sind bei *NIEDERMANN ET AL. (1997)* und *ALTHAUS (2000)* zu erfahren.

Als **Empfindlichkeit** (ε) ist das Verhältnis des gemessenen Ionenstroms, bzw. der Intensität des Messsignals (I) zu einer bestimmten Edelgasmenge (g) definiert:

$$\varepsilon = I / g$$

Über die in den erfolgten Standardgasmessungen der jeweiligen Messserie ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren (ε) wurden die in den Proben gemessenen Intensitäten in die entsprechenden Edelgasmengen umgerechnet. Dabei wurde jener Empfindlichkeitswert der Standardgasmessung berücksichtigt, welcher der Probenmessung zeitlich am nächsten lag. Erfahrungsgemäß schwanken die Empfindlichkeiten für die einzelnen Edelgase innerhalb einer Messserie um bis zu 5 %, in Einzelfällen kann die Differenz auch größer sein. Warum dies geschieht und welche Systematik dem zugrunde liegt ist nicht genau bekannt.

Zudem kommt es im Zusammenhang mit Ionisationsprozessen zu einer Massenfraktionierung der Isotope und damit zu signifikanten Abweichungen zwischen den gemessenen und tatsächlichen Edelgasisotopenverhältnissen. Dieser Effekt wird auch als Massendiskrimination bzw. nur als **Diskrimination** bezeichnet. Korrigierbar sind diese Divergenzen durch Diskriminationsfaktoren (D), die durch die genannten Standardgas- bzw. Luftpipettenmessungen für jedes Edelgas ermittelt werden (s. oben).

Zwischen dem gemessenen und wahren Isotopenverhältnis sowie D besteht folgender Zusammenhang, wobei A und B verschiedene Isotope eines Elements darstellen:

$$D = (A/B)_{\text{gemessen}} / (A/B)_{\text{wahr}}$$

Durch Messungen von Standardgas mit verschiedenen Konzentrationen stellte sich heraus, dass die Diskrimination einiger Edelgasisotopenverhältnisse mengenabhängig sein kann. So wurde bei Standardgasmessungen von *ALTHAUS (2000)* eine Mengenabhängigkeit der Ne-Diskrimination beobachtet. Inzwischen lässt sich eine Mengenabhängigkeit auch für die He-Diskrimination nachweisen.

Zur Bestimmung der Mengenabhängigkeit der Ne-Diskrimination ist es daher erforderlich, das Standardgas in bis zu vier verschiedenen Fraktionen mit unterschiedlicher $[\text{Ne}]$ zu messen. Da zwischen der mengenabhängigen Diskrimination, sowohl für die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ als auch

die $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, und dem Logarithmus der $[^{20}\text{Ne}]$ eine lineare Beziehung besteht, lässt sich aus den in den Messungen bestimmten und im Ne-Diskriminationsdiagramm eingetragenen D -Werten (Abb. 34) durch lineare Regression die entsprechende Funktionsgleichung ermitteln:

$$D = D' + m \times \ln(^{20}\text{Ne}),$$

wobei D' dem Achsenabschnitt, m der Steigung und ^{20}Ne der gemessenen Intensität entspricht. Mit dieser Gleichung wird der jeweilige D -Wert bezogen auf die in einer Probe gemessene $[^{20}\text{Ne}]$ errechnet und die Korrektur der Ne-Isotopenverhältnisse durchgeführt.

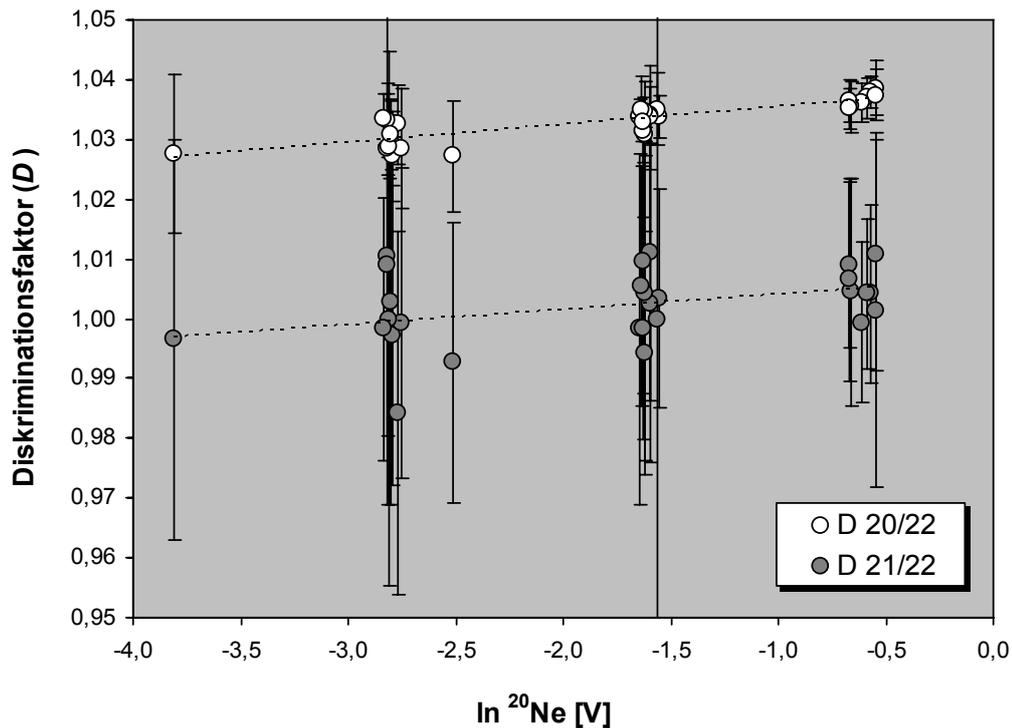


Abb. 34: Beispiel eines Ne-Diskriminationsdiagramms (Messserie 27a) zur Ermittlung der Korrekturfaktoren für die mengenabhängige Diskrimination von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Dargestellt sind die bei Standardgas-Messungen ermittelten Diskriminationsfaktoren (D) gegen den Logarithmus der gemessenen $[^{20}\text{Ne}]$ in [V].

Etwas anders verhält es sich bei der He-Diskriminationskorrektur. Für He lässt sich, weil wegen der großen Konzentrationsunterschiede der beiden Isotope ^3He nur mit dem Multiplier (M) und ^4He mit dem Faraday-Detektor (F) hinreichend genau gemessen werden kann, kein eigenständiger Diskriminationsfaktor ermitteln. Stattdessen wird, bezogen auf $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$, aus dem jeweiligen $^3\text{He}_M/^4\text{He}_F$ ein gemeinsamer Korrekturfaktor aus D und $Gain$ bestimmt, der als $(D \times Gain)_{\text{He}}$ definiert ist. Dieser verhält sich aufgrund der Mengenabhängigkeit von D ebenfalls mengenabhängig, was im $(D \times Gain)_{\text{He}}$ vs. $^4\text{He}_F$ -Diagramm (Abb. 35) dargestellt ist. Da zwischen $(D \times Gain)_{\text{He}}$ und dem Logarithmus der $[^4\text{He}]$ eine lineare Beziehung besteht, lässt sich über die lineare Gleichung der Regressionsgeraden die Änderung von $(D \times Gain)_{\text{He}}$ ermitteln und bei der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Korrektur berücksichtigen.

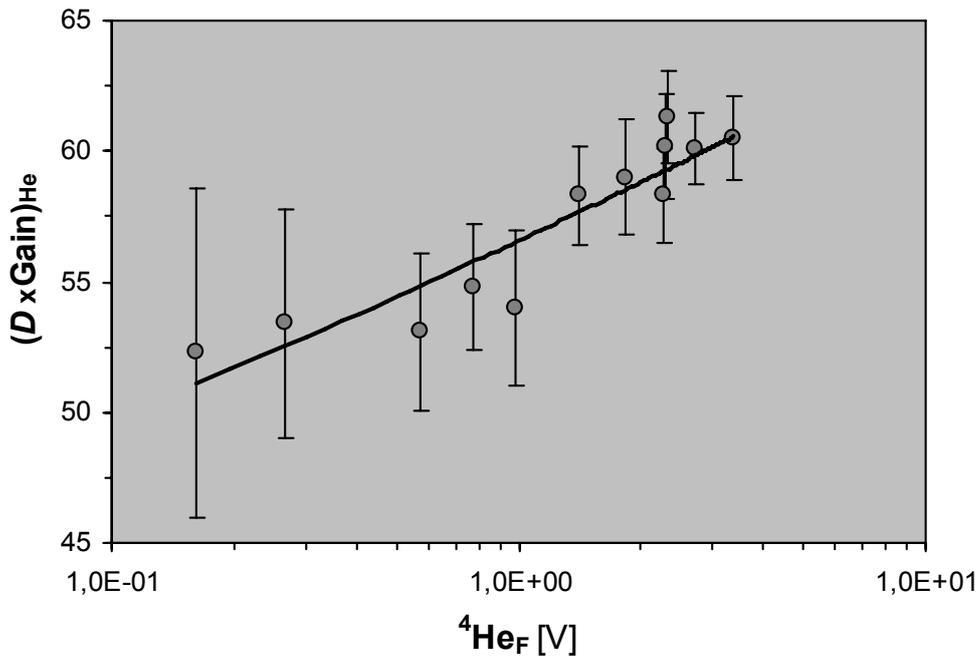


Abb. 35: Diagramm zur Ermittlung von $(D \times \text{Gain})_{\text{He}}$ für die Korrektur der in Serie 29 gemessenen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$. Aufgetragen sind darin die in Messungen von unterschiedlich stark verdünnten Luftschlücken bestimmten $D \times \text{Gain}$ -Faktoren gegen die auf dem Faraday-Detektor gemessenen $[{}^4\text{He}]$ in V. Über die lineare Gleichung der Regressionsgeraden wurden die Messwerte der Serie 29 korrigiert.

Beim **Multiplier-Gain** handelt es sich um den nominellen Verstärkungsfaktor des *Multipliers* gegenüber dem Faraday-Detektor (s. Abs. 6.3.1). Aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeit der beiden Detektoren können sowohl kleine als auch größere Mengen eines Edelgasisotops mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Bei einigen Edelgasmesswerten muss jedoch zusätzlich zur Diskrimination eine *Gain*-Korrektur durchgeführt werden, um die wahren Edelgasisotopenkonzentrationen und -verhältnisse zu erhalten.

Ermittelt wird der *Gain* aus dem M/F-Verhältnis eines Edelgasisotops in regelmäßigen Standardgas- bzw. Luftpipettenmessungen. Allerdings hat die stetig geringfügig sinkende Empfindlichkeit des *Multipliers* zur Folge, dass der *Gain* im Laufe der Zeit kontinuierlich abnimmt. Diese Zeitabhängigkeit des *Gains* muss bei der Korrektur der Messwerte einer Gasprobe berücksichtigt werden. Dafür wurden alle in den Kalibrationsmessungen einer Messserie bestimmten *Gains* in ein Diagramm (Abb. 36) eingetragen und aus der Regressionsgerade die lineare Gleichung ermittelt. Daraus wurde der *Gain*-Faktor für das jeweilige Edelgas am entsprechenden Messtag errechnet und die Korrektur vorgenommen.

Eine *Gain*-Korrektur ist für die gemessenen He-Werte erforderlich (Abb. 35, 36). Da ${}^3\text{He}$ stets auf dem Multiplier und ${}^4\text{He}$ auf dem Faraday-Detektor gemessen wird, mit dem auch die Empfindlichkeitsbestimmung erfolgt, wird zur Ermittlung der $[{}^3\text{He}]$ nur der kombinierte Faktor $(D \times \text{Gain})_{\text{He}}$ benötigt.

Gleiches gilt für die Ar-Isotopenmessungen, wobei der *Gain* Bestandteil des gemeinsamen Faktors $(D \times \text{Gain})_{\text{Ar}}$ ist. ${}^{40}\text{Ar}$ und die Empfindlichkeit (ε_F) werden dabei mit dem Faraday-Detektor, ${}^{38}\text{Ar}$ mit dem Multiplier und ${}^{36}\text{Ar}$ mit beiden Detektoren gemessen.

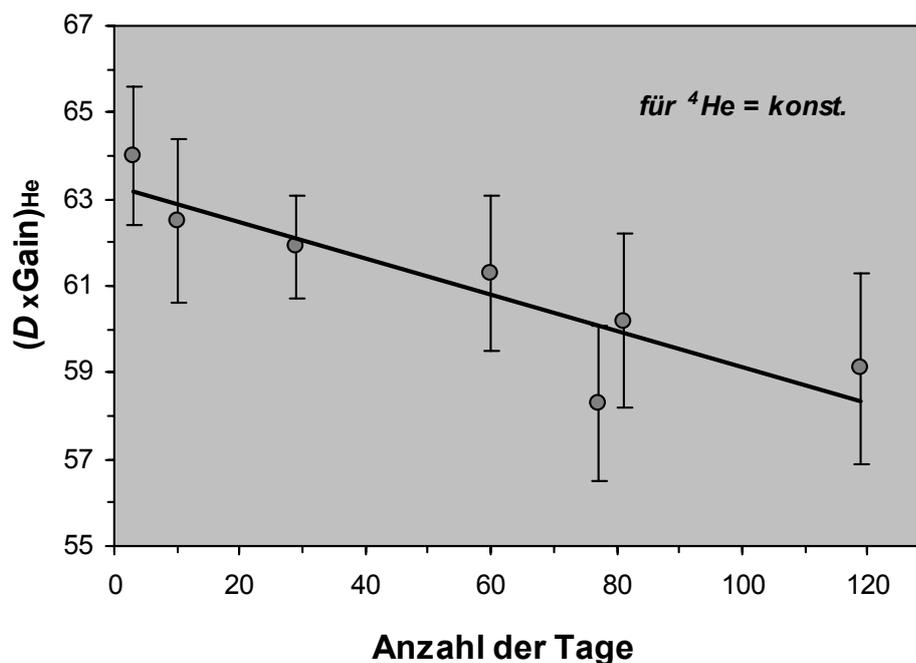


Abb. 36: Diagramm zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit von $(D \times \text{Gain})_{\text{He}}$ in der Serie 29. Aufgrund der abnehmenden Empfindlichkeit des *Multipliers* (*Gain*), wird im Verlauf der Serie auch $(D \times \text{Gain})_{\text{He}}$ kontinuierlich geringer. Aus der Funktionsgleichung der Regressionsgeraden wird der zur Korrektur der Messdaten verwendete *Gain*-Faktor für den Messtag errechnet.

Etwas anders verhält es sich dagegen beim Ne. Hier wird der *Gain* nicht benötigt, wenn bei hohen [Ne] alle Isotope auf dem Faraday-Detektor gemessen werden. Bei geringen [Ne] im Probegas können zwar alle Isotope auf dem Multiplier detektiert werden, da aber die Empfindlichkeit wegen der hohen [Ne] im Standardgas nur über Faraday-Messungen (ϵ_F) zu ermitteln ist, wird hier der *Gain* zur Umrechnung auf die Multiplier-Empfindlichkeit (ϵ_M) benötigt. Dagegen ist eine *Gain*-Korrektur der gemessenen Kr- und Xe-Isotope nicht notwendig. Diese wurden wegen ihrer geringen Konzentration im Proben- und Standardgas ausschließlich auf dem Multiplier gemessen, so dass sich auch die Umrechnung der Empfindlichkeiten erübrigte.

6.3.5 Fehler und Nachweisgrenzen

Alle durchgeführten Edelgasisotopenanalysen unterliegen sowohl statistischen als auch systematischen Fehlern. Als **statistische Fehler** sind alle zufälligen Messfehler, Ableseungenauigkeiten, temporären gerätetechnischen Schwankungen, veränderlichen Versuchsbedingungen oder statistischen Variationen bei der Ionenzählung u. a. zu betrachten.

Systematische Fehler entstehen dagegen durch ungenaue Justierungen und Eichungen, kontinuierliche gerätetechnische Abweichungen, Differenzen der wahren von der angenommenen Zusammensetzung des Standardgasgemisches oder ähnliches. So besitzen etwa die gemessenen Edelgasmengen der Gasproben einen relativ großen systematischen Fehler, der bei der Expansion der Probengase in die unterschiedlichen Volumina erzeugt wird.

Systematische Fehler werden aber auch bei den Korrekturen der Edelgasmengen und Isotopenverhältnisse erworben, wobei die verschiedenen systematischen und statistischen Fehleranteile der Blindwerte, isobaren Interferenzen, Diskriminationen, *Gains* und Empfindlichkei-

ten zwar in den Gesamtfehler der Messwerte mit eingehen, aber nur schwer voneinander zu trennen sind. So enthalten etwa die Fehler der Empfindlichkeiten wesentliche systematische Anteile, während die Fehler der Diskriminationen, Blindwerte und *Gains* überwiegend statistischen Ursprungs sind.

In der Statistik wird die mittlere Abweichung vom wahren Wert **Standardabweichung** (σ) genannt. Als einfache Standardabweichung ist der Bereich um den Wert definiert, in dem ein Messwert mit 68,3 % Wahrscheinlichkeit liegt. Die doppelte Standardabweichung (2σ) begrenzt einen Wahrscheinlichkeitsbereich von 95,5 %. Dies gilt, wenn die Verteilung der Messwerte um den wahren Wert sich entsprechend der Gauss'schen Normalverteilung verhält. Alle im Rahmen dieser Arbeit angegebenen Fehlergrenzen der Edelgasmengen und -isotopenverhältnisse entsprechen dem Bereich der doppelten Standardabweichung, mit der Einschränkung, dass die Fehler der Edelgasmengen aus den Gasproben, wegen des relativ großen systematischen Fehleranteiles, bei bestenfalls 10 % der ermittelten Mengen liegen.

Die Bestimmung eines Gesamtfehlers aus verschiedenen Teilfehlern erfolgte stets nach dem Gauss'schen Gesetz der **Fehlerfortpflanzung**. Dieses trifft etwa für die Zusammenfassung der Messwerte aus verschiedenen Doppelproben, aber auch aus unterschiedlichen Temperatur- und Verdünnungsstufen zu.

6.3.6 Einheiten der Gasmengen und -konzentrationen

An dieser Stelle werden die bei der Mengenbestimmung der Edelgase verwendeten Einheiten genannt. Üblicherweise wird bei Gasmengen das Volumen in [cm^3] angegeben, das sie unter Standardbedingungen (STP: $T_0 = 273,15\text{K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$) einnehmen. Die entsprechende Einheit lautet folglich [$\text{cm}^3 \text{ STP}$]. Für das Volumen bei STP des Gases i gilt somit:

$$V_i = n_i \times R \times T_0/p_0 = n_i V_0 \quad [\text{cm}^3 \text{ STP}],$$

wobei n die Stoffmenge eines Gases, $R = 82,058 [\text{cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ die Gaskonstante und $V_0 = 22414 [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$ das Standard-Molvolumen bezeichnen.

Da die Konzentrationen der Edelgase in Wässern und Mineralen grundsätzlich auf das Probengewicht normiert werden, ist die verwendete Einheit [$\text{cm}^3 \text{ STP/g}$]. Für die Normierung wurden die Mineralseparate gewogen. Das Gewicht der Wasserproben ergab sich aus der Differenz der Rohrgewichte vor und nach der Probenextraktion.

Dagegen lassen sich die Konzentrationen der Gasproben nicht durch das Probengewicht standardisieren. Die Gasproben wurden deshalb auf das jeweilige Volumen des Kupferrohres normiert, woraus sich die Einheit [$\text{cm}^3 \text{ STP/cm}^3$] ergab. Die Volumenbestimmung erfolgte, indem die Kupferrohre nach der Gasfreisetzung mit Wasser aufgefüllt und die Differenzen zu den jeweiligen Leergewichten abgewogen wurden.

6.4 Ergebnisse der Edelgasisotopenanalytik

6.4.1 Edelgase aus Geothermalquellen

6.4.1.1 Beprobung der freien Gase und Thermalwässer

Um die Edelgaszusammensetzung im Bereich der südlichen CVZ ermitteln und beurteilen zu können, wurden vor allem in der Puna, aber auch in der Westkordillere und im Salta-Becken Thermalwässer beprobt und die Isotopensignaturen der darin enthaltenen freien oder gelösten Edelgase gemessen (s. Tab. 11). Dabei wurden von 20 verschiedenen Lokalitäten 30 Gas- und Wasserproben genommen, wobei 23 Proben aus der Puna, 6 aus der Westkordillere und eine Probe aus dem Bereich des Salta-Rifts stammen. Vor Ort wurden, neben den geographischen Koordinaten, die Höhe ü. NN, die Luft- und Wassertemperatur und der *pH*-Wert bestimmt sowie die geförderten Gas- und Wassermengen abgeschätzt. Für spätere Wasseranalysen und zur Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte zudem eine atmosphärenfreie Wasserentnahme in PE-Flaschen.

Tab. 11: Bezeichnung und Herkunft der beprobten Gase (G) und Wässer (W) mit den in den Probenwässern gemessenen Temperaturen (*T*), Leitfähigkeiten (*LF*) und *pH*-Werten (*ppm*) (n. b. = nicht bestimmt)

Region	Probe	Lokalität	S-Breite	W-Länge	<i>h</i> [m ü. NN]	<i>T</i> [°C]	<i>LF</i> [mS/cm]	<i>pH</i>
<i>Westkordillere</i>	Cu 4 (G), Tat-2 (W)	Geysir El Tatio	22°20' S	68°00' W	4.120	82	13,91	6
	Pozo 3 (W)	Pozos Tres	22°55' S	68°09' W	2.425	28	n. b.	n. b.
<i>nördliche Puna</i>	Cu 54 (G)	Coyaguayma	22°44' S	66°28' W	4.140	22	24,01	7
	Cu 50 (G)	Punta Esquina	22°53' S	66°47' W	4.335	59	n. b.	7
	Cu 51 (W)	Coranzuli	22°59' S	66°21' W	4.160	31	0,83	7
<i>mittlere Puna</i>	Cu 18 (G)	Sey/Tuzgle	23°58' S	66°29' W	4.020	15	n. b.	n. b.
	Cu 19 (G)	Tuzgle	24°02' S	66°31' W	4.175	45	7,46	6
	Cu 22 (G)	Tocomar	24°12' S	66°33' W	4.340	56	n. b.	7
	Cu 8 (G)	Incachule	24°17' S	66°28' W	4.435	47	2,29	7
	Cu 21 (W)	Aguas Calientes	24°22' S	66°34' W	4.230	42	0,81	8
	Cu 5 (G), Cu 6 (G)	Pompeja	24°42' S	66°22' W	3.850	49	6,28	n. b.
<i>südliche Puna</i>	Cu 53 (G), Cu 25 (G)	Antofallita	25°20' S	67°29' W	3.445	55	3,48	6,5
	Cu 31 (W)	Antofalla	25°29' S	67°40' W	3.890	23	0,27	6,5
	Cu 29 (W)	Botijuela	25°45' S	67°49' W	3.470	34	7,7	6,5
<i>Salta-Becken</i>	Cu 52 (W)	Termas de Reyes	24°10' S	65°29' W	1.746	47	1,29	7,5

Für die Beprobung der **freien Gase** fanden ausschließlich Durchfluss- und Verdrängungsmethode Anwendung. Die **Durchflussmethode** wurde bei Gasflüssen von $> 0,5$ l/h angewandt. Eine solche Probennahme erfolgte, indem das in einer Thermalquelle aufsteigende Gas mit Hilfe von im Wasser versenkten Trichtern aufgefangen und über einen Schlauch durch ein Kupferrohr und einen mit Wasser befüllten Siphon geleitet wurde (s. Abb. 37). Nach einer in Abhängigkeit von der Stärke des Gasflusses angemessenen Spülzeit, wurde mit einem modifizierten Bolzenschneider das Kupferrohr beidseitig abgequetscht und das Gas damit atmosphärenfrei und gasdicht eingeschlossen.

Als Rohrmaterial wurde ein sauerstofffreies Weichkupfer mit 2 mm Wandstärke verwendet. Um den Zeitaufwand bei der Beprobung möglichst gering zu halten wurde bei Gasflüssen von $< 0,5$ l/h die **Verdrängungsmethode** angewandt. Bei dieser Praktik wird das aufgefangene Gas mit Schläuchen in ein am Ende verschlossenes, mit Wasser befülltes Kupferrohr geleitet. Hat das Gas das gesamte Wasser im Kupferrohr und einem Teil des Schlauches verdrängt, wird das Rohr ebenfalls gasdicht abgeklemmt.



Abb. 37: Bei der Gasprobennahme mittels Durchflussmethode wird das Gas in ein oder zwei Trichtern aufgefangen und über einen Schlauch durch das Kupferrohr und einen mit Wasser gefüllten Siphon geleitet. Nach angemessener Spülzeit wird das Kupferrohr mit einem modifizierten Bolzenschneider beidseitig zugequetscht. (Lokalität Pompeja)

War keine freie Gasphase in den Thermalquellen zu erkennen, wurden **Wasserproben** in die Kupferrohre abgefüllt, um sie später im Labor zu entgasen. Bevorzugt wurde hier wiederum die **Durchflussmethode**. Dabei erfolgte eine längere, gründliche Spülung der Apparatur, was eine Reduzierung der anhaftenden Atmosphärogase bewirken sollte.

War aufgrund fehlenden Gefälles, etwa bei einem tief liegenden Wasserspiegel, die Durchflussmethode nicht anwendbar, kam die **Ansaugmethode** zum Einsatz. Bei dieser wurde mittels einer Handpumpe das Wasser durch Schlauch und Kupferrohr angesaugt und letzteres nach völliger Befüllung abgeklemmt.

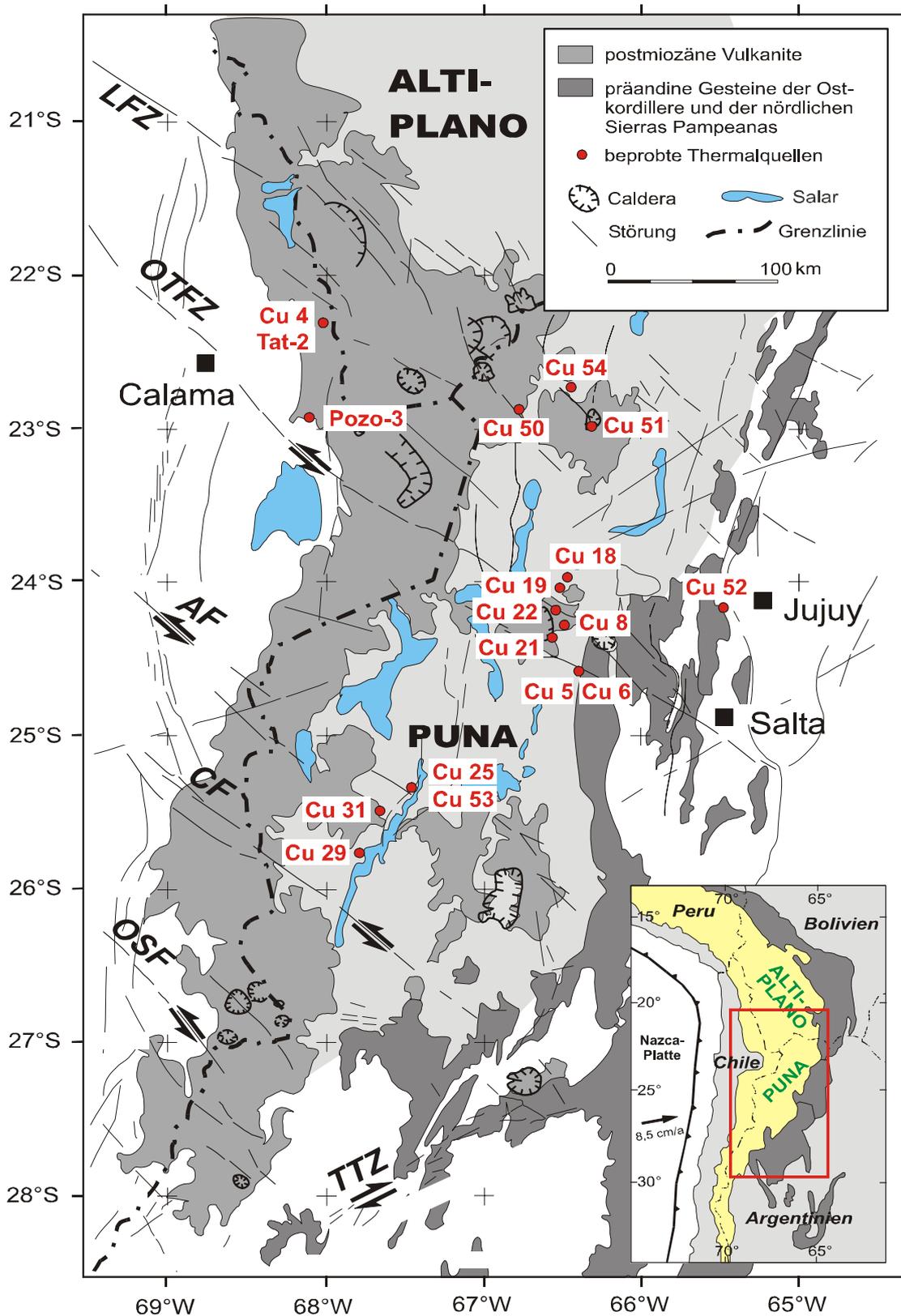


Abb. 38: Lage und Bezeichnung der im südlichen Teil der zentralen Anden zwischen 21° - 28° S und 65° - 69° W beprobten und in Tab. 11 aufgeführten Geothermalquellen (Kartengrundlage modifiziert nach *PETRINOVIC ET AL., 2005*; LFZ: Lipez Fault Zone, OTFZ: Olacapato-El Toro Fault Zone, AF: Archibarca Fault, CF: Culampaja Fault, OSF: Ojos del Salado Fault, TTZ: Tucuman Transfer Zone).

Entscheidend für eine atmosphärenfreie Beprobung der Fluide war, dass die Entnahme weit unter der Wasseroberfläche nahe der Quellöffnung erfolgte, wo im Wasser gelöste Gase und Atmosphärgase noch nicht equilibriert sind.

Da es vor dem Öffnen der Probenrohre, bei der Evakuierung der Rohröffnungsvorrichtung (in die bereits eine Probe eingelegt war) bei Drücken $< 10^{-4}$ mbar bisweilen zu geringen Lecks an den Quetschverschlüssen der Kupferrohre kam und nicht von jeder Lokalität Doppelproben vorhanden waren, konnten nur 18 Proben (davon 7 Wasser- und 11 Gasproben) von 15 verschiedenen Lokalitäten (s. Abb. 38 und Tab. 11) analysiert werden.

Weil sich die Konzentrationen der verschiedenen freigesetzten Edelgase oft um Größenordnungen unterscheiden, war es für ausreichend genaue Messungen notwendig, die Probengase zu teilen und unterschiedlich verdünnt in das MS einzuleiten. Um das günstigste Verdünnungsverfahren ermitteln zu können, wurden in einem am Extraktionsteil angeschlossenen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma *Balzers* (Typ: *QMG 421*) die Ar-, He-, N₂-, O₂-, CO₂- und CH₄-Konzentrationen einiger mehrfach vorhandener Proben bestimmt. Wegen der für die dynamische Messung am QMS zu geringen Probenmengen reichten diese Messungen allerdings nur zu einer groben Abschätzung der Zusammensetzung. Dabei erwiesen sich mit [N₂] > 90 % alle Probengase als N₂-dominiert. Entgegen den Erwartungen ließen sich in den gemessenen Proben Überschüsse an [CO₂] > 10 % nicht nachweisen. Auch lagen die Schwefelgasgehalte in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze, obwohl vor Ort in einigen Fällen leichter H₂S-Geruch auftrat.

6.4.1.2 Messergebnisse

6.4.1.2.1 Helium

Die in den **Gasproben** errechneten ⁴He-Konzentrationen reichen von $2,1 \times 10^{-8}$ bis $6,7 \times 10^{-4}$ cm³ STP/cm³ (s. Anhang, Tab. 16), wobei von einem relativen Fehler von bestenfalls ± 10 % ausgegangen werden muss (s. Kap. 6.3.5). Die höchste [⁴He] der Gasproben besitzt Cu 25 aus der südlichen Puna, gefolgt von Cu 8 aus der mittleren Puna mit $5,8 \times 10^{-5}$ cm³ STP/cm³. In allen anderen Proben sind die [⁴He] $< 1,5 \times 10^{-5}$ cm³ STP/cm³. Die niedrigste [⁴He] enthält die Probe Cu 50, die aus einem Bachbett in der N-Puna stammt.

Darüber hinaus wurden in den Gasproben die ³He/⁴He gemessen und auf $R_a = 1,39 \times 10^{-6}$ normiert. In den Gasproben ergaben sich Werte von $1,290 \pm 0,078 R_a$ bis $5,38 \pm 0,22 R_a$. Das in den freien Gasen mit Abstand niedrigste ³He/⁴He stammt aus Cu 54, einer Probe von einem aktiven Hydrothermalfeld in der N-Puna. Das höchste brauchbare ³He/⁴He wurden in Cu 19 gemessen, einer Probe aus der Umgebung des subrezenten Vulkans Tuzgle in der mittleren Puna. Zwar wurde in Cu 4 vom aktiven Hydrothermalfeld El Tatio in der Westkordillere ein noch höherer Wert ($7,2 \pm 7,1 R_a$) gemessen, der große Fehlerbereich macht diesen Wert allerdings unbrauchbar.

Wie in Abb. 39 deutlich wird, besitzen die Proben mit [⁴He] $< 1,5 \times 10^{-5}$ cm³ STP/cm³ variable ³He/⁴He, die Proben mit [⁴He] $> 1,5 \times 10^{-5}$ cm³ STP/cm³ aber nur relativ niedrige ³He/⁴He.

Beide Parameter sind folglich weitgehend entkoppelt, was darauf zurückzuführen ist, dass die $^3\text{He}/^4\text{He}$ der Gase beim Aufstieg durch die Kruste in Abhängigkeit von der primären He_{mag} -Konzentration und dem He_{rad} -Kontaminationsbetrag gesenkt wurden. Das heißt, dass Gase mit geringer He_{mag} -Konzentration beim Aufstieg durch die Kruste mit einer stärkeren Senkung des $^3\text{He}/^4\text{He}$ reagieren, als Gase mit hoher primärer $[\text{He}]$, was die Werte in Cu 53 und Cu 54 erklärt. Sicher sind Proben wie Cu 8 und Cu 25, die eine hohe $[\text{He}]$ enthalten, mit einer größeren He_{rad} -Menge kontaminiert worden als etwa Cu 53 und Cu 54, die in den Proben gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He} > 1 R_a$ weisen aber darauf hin, dass primär bereits eine ^4He -Anreicherung in den Gasen vorlag. Die hohen $^3\text{He}/^4\text{He}$ und geringe $[\text{He}]$ in Cu 18 und Cu 19 sind dagegen ein Beleg sowohl für eine geringe Menge als auch einen vergleichsweise geringen Anteil an krustalem He_{rad} in den Proben.

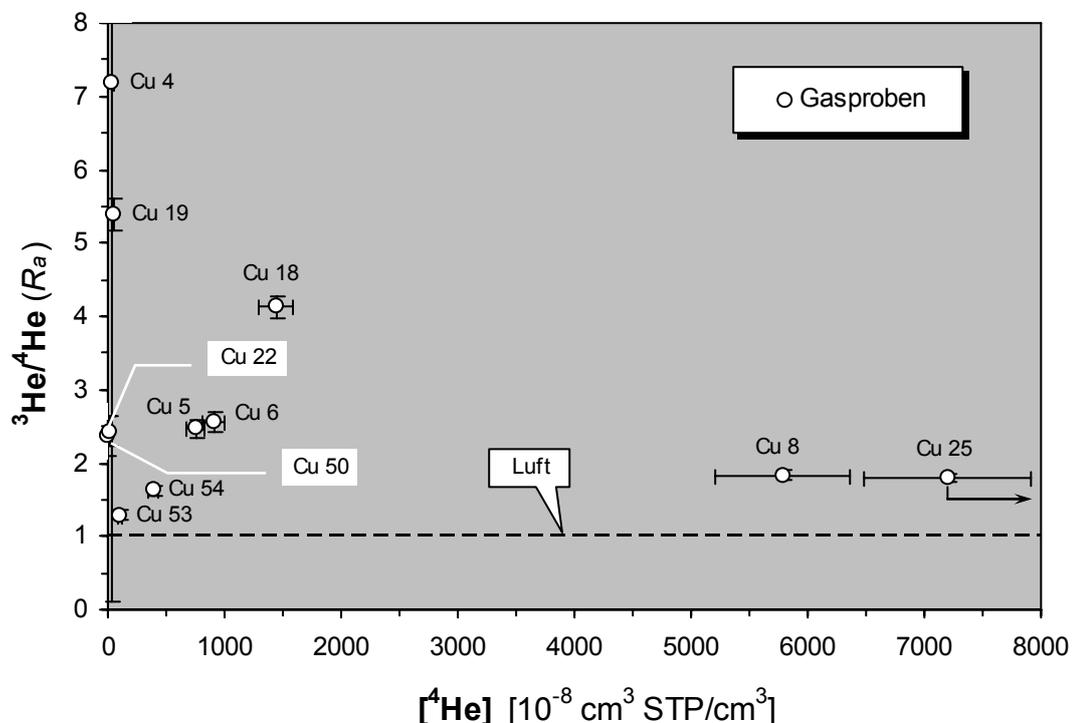


Abb. 39: Im Diagramm sind die $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen die $[\text{He}]$ der Gasproben aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass die Proben unterschiedlich stark mit krustalem He_{rad} kontaminiert wurden, was die $^3\text{He}/^4\text{He}$ je nach Ausgangskonzentration mehr oder weniger stark senkt. Dass die Gase in Cu 18 und Cu 19 vergleichsweise wenig mit He_{rad} kontaminiert wurden, dafür sprechen die hohen $^3\text{He}/^4\text{He}$ bei nur geringen $[\text{He}]$.

In den **Wasserproben** wurden $[\text{He}]$ von $0,204 \pm 0,019 \times 10^{-8}$ bis $395 \pm 14 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ gemessen (s. Anhang, Tab. 17). Von den untersuchten Wässern besitzt Cu 29 aus der südlichen Puna die mit Abstand höchste ^4He -Konzentration. Damit verglichen sind die $[\text{He}]$ in Cu 51 aus der nördlichen und Cu 21 aus der mittleren Puna zwar deutlich geringer (s. Abb. 40), gegenüber den Gehalten der übrigen Proben sind diese aber um mehr als eine Größenordnung höher. Zu den Proben mit $[\text{He}] < 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ gehören Pozo-3 und Tat-2 aus der Westkordillere, Cu 52 aus dem Salta-Becken sowie Cu 31 aus der S-Puna mit den geringsten $[\text{He}]$.

Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ wurden ebenfalls gemessen. Mit $0,96 \pm 0,28 R_a$ (Cu 31) und $0,922 \pm 0,050 R_a$ (Pozo-3) besitzen zwei Wasserproben $^3\text{He}/^4\text{He} < 1 R_a$, was auf dominierende Anteile an krustalem He_{rad} zurückgeführt werden kann.

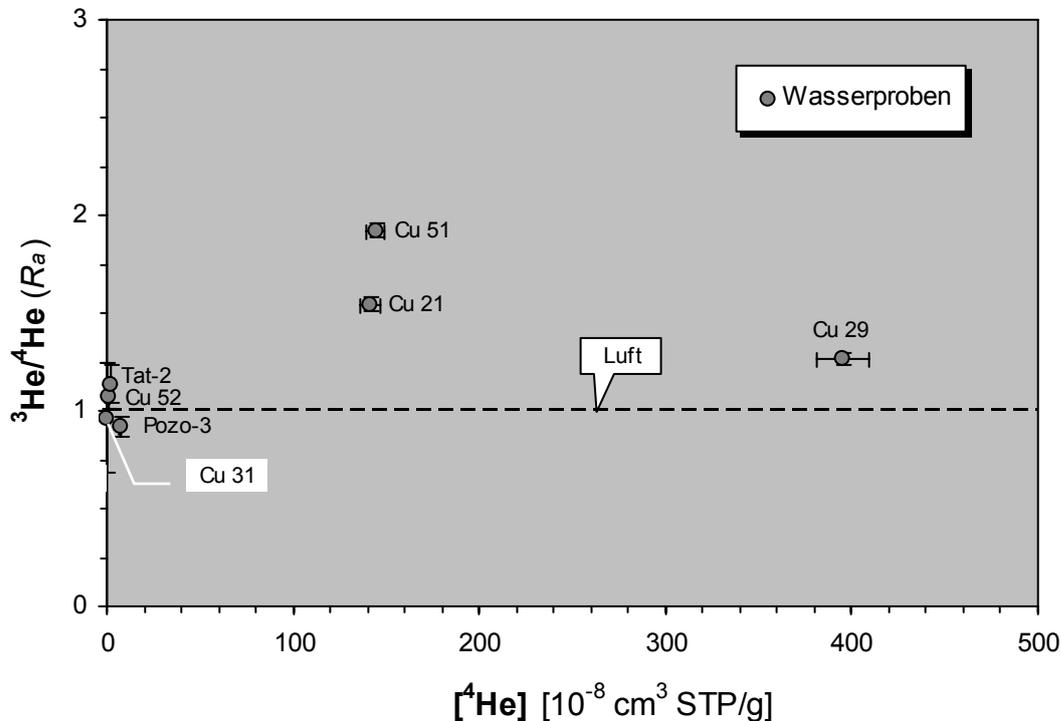


Abb. 40: Dargestellt ist hier die Beziehung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ zu den [^4He] in den Wasserproben. Demnach sind für die Proben mit geringen [^4He] niedrige $^3\text{He}/^4\text{He}$ z. T. $< 1 R_a$ charakteristisch. Dagegen sind die $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den Proben mit größeren [^4He] signifikant höher, wobei mit steigender Konzentration die Höhe der $^3\text{He}/^4\text{He}$ wieder sinkt.

Alle anderen Wasserproben erreichen mit $1,070 \pm 0,061 R_a$ (Cu 52) bis $1,921 \pm 0,035 R_a$ (Cu 51) zwar nicht das Wertenniveau der Gasproben, sie sind jedoch signifikant gegenüber $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$ erhöht, was wesentliche He_{mag} -Anteile in den Proben anzeigt.

Im Gegensatz zu den Gasproben, besitzen die Wasserproben mit [^4He] $< 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ausschließlich niedrige $^3\text{He}/^4\text{He}$ (vgl. Abb. 39 und 40). Dafür sind die [^4He] $> 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ mit höheren $^3\text{He}/^4\text{He}$ assoziiert, wobei die Werte einem abnehmendem Trend folgen. Die Ursache für die niedrigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den Proben mit geringer [^4He] sind relativ hohe He_{atm} -Gehalte ($> 27 \%$) in Verbindung mit He_{mag} -Anteilen $< 20 \%$ (s. Abb. 48 und Tab. 13). Dagegen ist der Anteil an He_{atm} in Cu 21, Cu 29 und Cu 51 signifikant geringer ($< 1 \%$), was bei Gehalten von $\text{He}_{\text{mag}} = 16 - 24 \%$ zu höheren $^3\text{He}/^4\text{He}$ führt und die bei den Gasproben gemachte Beobachtung grundsätzlich bestätigt, dass hohe [^4He] nicht unbedingt mit hohen He_{rad} -Anteilen verbunden sein müssen (vgl. Tab. 13).

6.4.1.2.2 Neon

Wie bei He sind auch bei Ne die gemessenen Konzentrationen in den Proben sehr variabel (s. Anhang, Tab. 16 und 17). Bei den **Gasproben** reicht der Wertebereich der [^{20}Ne] von $6,4 \times$

10^{-10} bis $2,3 \times 10^{-6}$ cm³ STP/cm³ bei einem relativen Fehler von mindestens ± 10 %. Die höchsten [²⁰Ne] besitzt Cu 25, während die niedrigsten in Cu 54 gemessen wurden.

Auch lässt sich bei den Gasproben am ehesten eine Beziehung zwischen hohen He- und Ne-Isotopenverhältnissen beobachten. So wurde in Cu 19 nicht nur das höchste ³He/⁴He, sondern auch das höchste ²⁰Ne/²²Ne = $9,947 \pm 0,059$ der Gasproben gemessen, womit die Probe außerhalb der Fehlergrenzen signifikant über $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}} = 9,80$ liegt. Zudem ist Cu 54 mit ²⁰Ne/²²Ne = $9,884 \pm 0,078$ signifikant von Luft verschieden, allerdings nur geringfügig. Die Werte beider Proben sind sowohl mit der MORB- und der NCR-Linie, als auch mit der Massenfraktionierungs-Linie vereinbar (Abb. 41a). Das geringste in den Gasproben gemessene ²⁰Ne/²²Ne = $9,747 \pm 0,033$ stammt von Cu 53 und ist signifikant $< (^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$.

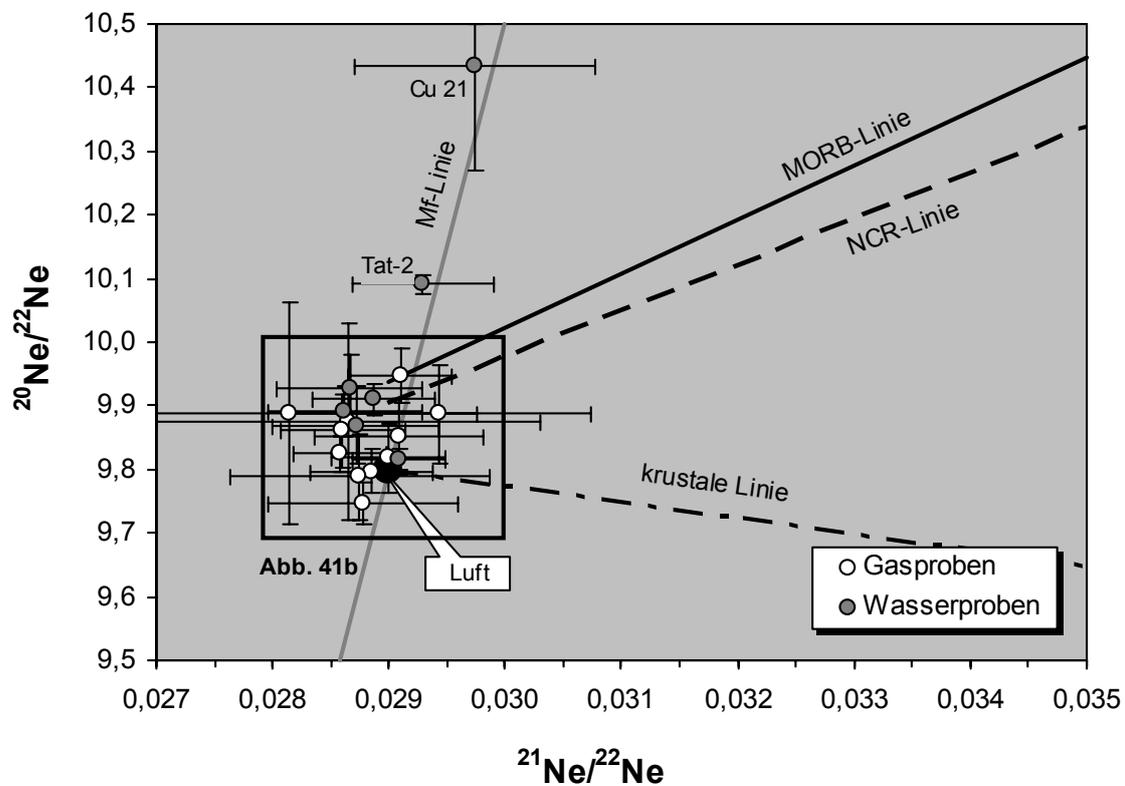


Abb. 41a: Das Ne-3-Isotopendiagramm zeigt die gemessenen ²⁰Ne/²²Ne und ²¹Ne/²²Ne der Gas- und Wasserproben. Erkennbar ist, dass die Wasserproben Cu 21 und Tat-2 zwar signifikant von Luft abweichen, aber nahe der Massenfraktionierungslinie liegen. Die anderen Proben liegen wesentlich näher an Ne_{atm}, wengleich einige dieser signifikant von Ne_{atm} verschieden und mit der NCR- bzw. der MORB-Linie vereinbar sind (s. Ausschnitt Abb. 41b). (MORB-Linie: *SARDA ET AL., 1988*; NCR-Linie: *NIEDERMANN & BACH, 1998*; krustale Linie: *KENNEDY ET AL., 1990*).

Dagegen weichen die in den Gasproben gemessenen ²¹Ne/²²Ne = $0,0281 \pm 0,0016$ (Cu 4) bis ²¹Ne/²²Ne = $0,0294 \pm 0,0013$ (Cu 54) nicht signifikant von $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}} = 0,0290$ ab. Damit sind die Proben Cu 19, Cu 53 und Cu 54 die einzigen Gasproben, deren Fehlerbereiche im Ne-3-Isotopendiagramm (Abb. 41a und 41b) nicht mit Ne_{atm} überlappen. Alle anderen Gasproben sind innerhalb der Fehlergrenzen mit Ne_{atm} vereinbar.

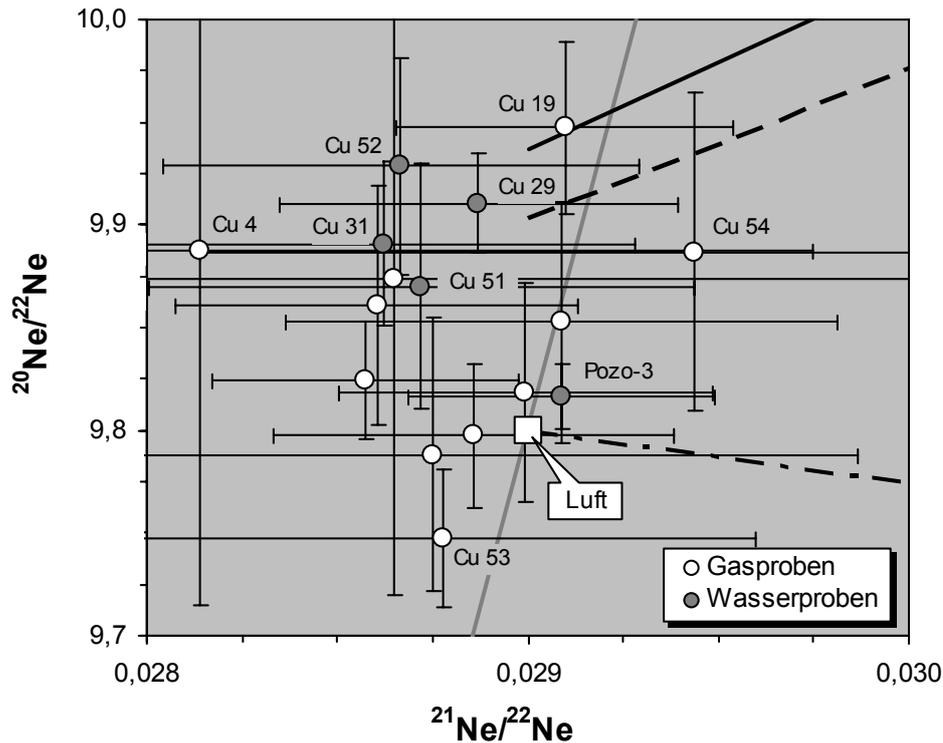


Abb. 41b: Wie der Ausschnitt aus Abb. 41a dokumentiert, sind die Werte der Wasserproben Cu 29, Cu 31, Cu 51 und Cu 52 sowie der Gasproben Cu 19, Cu 54 und Cu 53 im Rahmen der Fehlergrenzen nicht mit Ne_{atm} vereinbar.

In den **Wasserproben**, die $[^{20}Ne]$ von $3,27 \pm 0,24 \times 10^{-9}$ bis $11,09 \pm 0,41 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ besitzen, wurden die höchsten ^{20}Ne -Gehalte in Pozo-3 aus der Westkordillere und die geringsten in Cu 21 aus der mittleren Puna gemessen.

Die höchsten $^{20}Ne/^{22}Ne$ konnten in den Proben Cu 21 ($^{20}Ne/^{22}Ne = 10,43 \pm 0,16$) und Tat-2 ($^{20}Ne/^{22}Ne = 10,090 \pm 0,016$) nachgewiesen werden. Beide Proben besitzen außerdem die höchsten $^{21}Ne/^{22}Ne$ (Cu 21: $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,0297 \pm 0,0010$; Tat-2: $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,02929 \pm 0,00061$). Da diese Werte jedoch auf der Massenfraktionierungslinie liegen (s. Abb. 41a), enthalten beide Proben sicher überwiegend fraktioniertes Ne_{atm} , was sich auch in der Fraktionierung der Ar-Isotope dieser Proben widerspiegelt (s. Abb. 42). Außerhalb der Fehlergrenzen von Luft verschieden sind auch die Wasserproben Cu 29, Cu 31, Cu 51 und Cu 52, deren Werte im 2σ -Bereich sowohl mit der MORB- bzw. NCR-Linie, als auch mit der Massenfraktionierungslinie vereinbar sind. Damit stimmt lediglich die Probe Pozo-3 ($^{20}Ne/^{22}Ne = 9,816 \pm 0,016$; $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,02909 \pm 0,00040$) im Fehlerbereich mit Ne_{atm} überein und hat keinen Bezug zur MORB- oder NCR-Linie.

6.4.1.2.3 Argon

Wie in Tab. 16 ersichtlich, schwanken die in den **Gasproben** gemessenen $[^{40}Ar]$ innerhalb mehrerer Größenordnungen von $1,2 \times 10^{-6}$ (Cu 50) bis $3,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$ (Cu 25) mit relativen Fehlern von bestenfalls $\pm 10 \%$. Dementsprechend besitzt Cu 50 die geringsten und

Cu 25 die höchsten ^{36}Ar der Gasproben in einem Wertebereich von $4,2 \times 10^{-9}$ bis $1,1 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^3 \text{STP}/\text{cm}^3$ bei vergleichbarer Fehlergröße.

Die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ der Gasproben reichen von $296,5 \pm 1,2$ (Cu 50) bis $465,6 \pm 8,2$ (Cu 54), womit abgesehen von Cu 50 alle Werte im Fehlerbereich nicht mit $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 295,5$ vereinbar sind und gegenüber Luft signifikante ^{40}Ar -Überschüsse enthalten.

Bei den $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ der Gasproben sind nur die Werte von Cu 4 ($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1901 \pm 0,0016$) und Cu 19 ($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,18693 \pm 0,00064$) nicht mit $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 0,1880$ vereinbar. Allerdings spricht die deutliche Affinität der Werte zur Massenfraktionierungslinie (s. Abb. 42) für eine massenabhängige Isotopenfraktionierung. Während bei Cu 4 von einem partiellen Gasverlust in der Probe auszugehen ist, der sich auch in der He-Isotopensignatur widerspiegelt, liegt bei Cu 19 eine Fraktionierung des Gases während des Aufstieges im Untergrund nahe. Dass der Wert von Cu 19 trotz Fraktionierung nicht auf der Massenfraktionierungslinie liegt, kann durch einen ^{40}Ar -Überschuss entweder aus dem Mantel oder der Kruste erklärt werden.

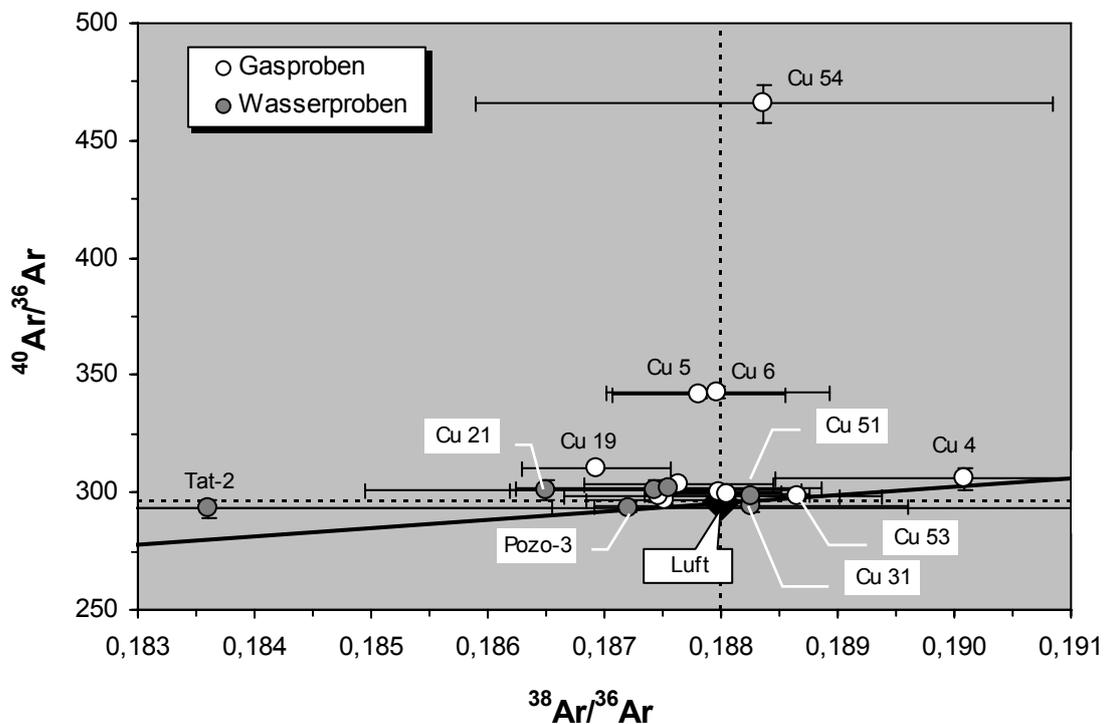


Abb. 42: Wie sich im Ar-Isotopendiagramm deutlich zeigt, existieren besonders in den Gasproben signifikante ^{40}Ar -Überschüsse. Zudem können die Gasproben Cu 19 und Cu 4 wie auch die Wasserproben Tat-2 und Cu 21 als fraktioniert gelten. (Die abgebildete Massenfraktionierungslinie stellt dar, wie sich die Ar-Isotopensignatur verändert, wenn Ar_{atm} ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$; $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1880$) fraktioniert wird.)

In den **Wasserproben** ist mit $8,62 \pm 0,46 \times 10^{-6}$ (Cu 21) bis $20,5 \pm 1,1 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^3 \text{STP}/\text{g}$ (Pozo-3) die Schwankung der gemessenen ^{40}Ar zwar weniger stark als in den Gasproben, der Wertebereich ist aber immer noch sehr groß. Das spiegelt sich auch in den ^{36}Ar wider. So hat wiederum Cu 21 ($2,87 \pm 0,16 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \text{STP}/\text{g}$) die geringsten und Pozo-3 ($69,9 \pm 3,7 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \text{STP}/\text{g}$) die höchsten ^{36}Ar -Gehalte (s. Anhang, Tab. 17).

Vor allem unterscheiden sich die beprobten Medien in ihren Ar-Isotopenverhältnissen. Während in den Gasproben die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ zumeist deutlich über dem Luftverhältnis liegen, sind sie in den Wasserproben oft nur geringfügig erhöht oder innerhalb der Fehlergrenzen mit $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ vereinbar. Das niedrigste in den Wässern gemessene $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ stammt von Tat-2 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 293,1 \pm 3,7$), das höchste von Cu 29 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 302,0 \pm 2,3$).

Tat-2 besitzt zudem das niedrigste $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1836 \pm 0,0029$, gefolgt von Cu 21 mit $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1868 \pm 0,0015$. Die Abweichung beider Proben von $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ kann durch Massenfraktionierungseffekte erklärt werden, was auch die Ne-Isotopensignaturen dieser Proben zeigen. Dass die Messpunkte beider Proben in Abb. 42 nicht direkt auf der Massenfraktionierungslinie liegen, ist auf erhöhte $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ durch signifikante Anteile an Ar_{rad} zurückzuführen. (Die Massenfraktionierungslinie bildet nur fraktioniertes Ar_{atm} ab.)

Die höchsten $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in den Wasserproben stammen von Cu 31 ($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1883 \pm 0,0013$) und Cu 51 ($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,18826 \pm 0,00076$). Die Abweichungen von $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ liegen jedoch im Bereich der Fehlergrenzen beider Proben.

6.4.1.2.4 Krypton und Xenon

Von Kr und Xe wurden in den Gas- und Wasserproben jeweils die Konzentrationen der häufigsten Isotope ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen. Demnach sind in den **Gasproben** $[^{84}\text{Kr}]$ von $2,4 \times 10^{-10}$ bis $3,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$ und $[^{132}\text{Xe}]$ von $2,2 \times 10^{-11}$ bis $3,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$ enthalten, die alle einen Fehler von mindestens $\pm 10 \%$ besitzen. Wie bei den anderen Edelgasen kommen die höchsten Kr- und Xe-Konzentrationen in Cu 25 und die niedrigsten in Cu 50 vor.

Außerdem wurden in den Gasproben folgende Kr- und Xe-Isotopenverhältnisse bestimmt: $^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$, $^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ und $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ sowie $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ und $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$. Wie bei den Kr- und Xe-Isotopenverhältnissen der Fluideinschlüsse (s. Kap. 6.4.2.3) fällt bei den Verhältnissen der Gas- und Wasserproben auf, dass zwar die meisten Messwerte in den Fehlergrenzen mit den jeweiligen Luftverhältnissen vereinbar sind, es bei einigen Proben aber zu signifikanten Abweichungen kommt. Die Ursache hierfür wird in einem systematischen Fehler gesehen. Dafür spricht insbesondere, dass bei allen Kr- und Xe-Isotopenverhältnissen systematische Abweichungen auftreten, die etwa mit denjenigen der Gesteinsproben übereinstimmen. Trotz dieses systematischen Fehlers und eines relativ großen Fehlerbereiches ist die beschriebene Isotopenfraktionierung von Cu 4 auch an den Kr- und Xe-Isotopenverhältnissen nachweisbar.

Wie bei den anderen Edelgasen schwanken die $[^{84}\text{Kr}]$ und $[^{132}\text{Xe}]$ der **Wasserproben** deutlich geringer als die der Gasproben. So besitzen die Wässer $[^{84}\text{Kr}]$ von $128 \pm 6,6 \times 10^{-11}$ bis $234 \pm 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ und $[^{132}\text{Xe}]$ von $78,4 \pm 5,8 \times 10^{-12}$ bis $146 + 9,4/- 80 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Die Probe Pozo-3 enthält wie bei ^{20}Ne und ^{40}Ar auch die höchsten Konzentrationen an ^{84}Kr und ^{132}Xe , während die Minimalwerte für ^{84}Kr in Cu 21 und die für ^{132}Xe in Cu 31 zu finden sind.

Da die Messwerte der Wasserproben verfahrensbedingt wesentlich größere Messfehler als die der Gasproben aufweisen, wurde auf eine Bestimmung der Kr- und Xe-Isotopenverhältnisse weitgehend verzichtet. Dass die typischen Messwerte innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit den entsprechenden Luftverhältnissen vereinbar sind, zeigen die stellvertretend gemessenen Kr- und Xe-Isotopenverhältnisse der Wasserproben Tat-2 und Pozo-3.

6.4.1.3 Lösungsgleichgewichte im Grundwasser

Die Grundlage zur Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Fluiden ist allgemein durch das HENRY-DALTON'sche Gesetz gegeben. Es besagt, dass bei niedrigen Drücken und konstanter Temperatur die Löslichkeit eines Gases proportional zum Partialdruck des Gases ist. Damit gilt allgemein (thermodynamisch ideales Verhalten vorausgesetzt):

$$p_i = H_i \times C_{i,eq}$$

Wobei $C_{i,eq}$ [cm^3 STP/g, mol/l, mol/kg, ...] die Gleichgewichtskonzentration des Gases in der Flüssigkeit, H_i der Löslichkeits- oder HENRY-Koeffizient und p_i [Pa, atm, bar, ...] der Partialdruck des Gases i ist.

Bezogen auf die Löslichkeit von Gasbestandteilen der Luft in Wasser besteht bei direktem Kontakt und unter Atmosphärendruck eine direkte Proportionalität der Phasen zueinander, die folgendermaßen beschrieben wird:

$$C_i^{Wasser} = C_i^{Luft} / H_i(T, S) = p_i / [R \times T \times H_i(T, S)]$$

C_i^{Wasser} bezeichnet die Gaskonzentration im Wasser und C_i^{Luft} die in der Luft. Bei R handelt es sich um die allgemeine Gaskonstante ($R = 8,3143 \text{ J/K/mol}$) und bei T [K, °C] um die Temperatur. Da zwischen den Edelgasen und dem Lösungsinhalt im Wasser keine Reaktionen stattfinden, die Edelgase sich also nahezu wie ideale Gase verhalten, ist H_i vor allem abhängig von der Temperatur (T) und der Salinität (S), die aus dem Gesamtlösungsinhalt des Wassers ermittelt wird. Unter natürlichen Bedingungen ist der spezifische Partialdruck p_i eines Gases zudem von dem jeweiligen Atmosphärendruck p_{tot} (korrigiert durch den Wasserdampfdruck e_w) sowie der Molfraktion z_i des Gases in trockener Luft abhängig.

$$p_i = z_i \times [p_{tot} - e_w]$$

Da der Atmosphärendruck mit ansteigender Höhe (h) abnimmt, muss die lokale Höhe bei der Bestimmung von p_{tot} berücksichtigt werden. Für einen lokalen Druck p_{tot} gilt deshalb in Adaption der barometrischen Höhenformel nach GILL (1982) näherungsweise:

$$p_{tot} \sim p_0 \times \exp(-h_m/h_{trop})$$

wobei p_0 dem Luftdruck auf Meeresspiegelniveau (1 atm = 1013 mbar), h_m der gemessenen Höhe über NN [m] und h_{trop} der mittleren Troposphärenhöhe (~ 8300 m) entspricht.

Aufgrund des relativ großen Masseunterschiedes zwischen ^3He und ^4He führt die Lösung von He in Wasser nach BENSON & KRAUSE (1980) zu einer Fraktionierung der He-Isotope. Dem-

nach liegt das $^3\text{He}/^4\text{He}$ im Wasser (z. B. bei 4°C) bei $R_w = 1,36 \times 10^{-6}$, gegenüber dem $^3\text{He}/^4\text{He}$ in der Luft ($R_a = 1,39 \times 10^{-6}$). Bei allen anderen Edelgasen sind aufgrund der im Verhältnis zum Atomgewicht vergleichsweise geringen Gewichtsunterschiede der Isotope mögliche Fraktionierungseffekte vernachlässigbar.

Zusammengefasst heißt das, dass die Löslichkeit der Edelgase mit steigender Temperatur und Salinität der Wässer sowie mit zunehmender Höhe der Probenlokalität abnimmt. Bei He und Ne ist der Temperatureffekt zwar gering, mit steigender Atommasse nehmen Löslichkeit und Temperaturempfindlichkeit der Edelgase aber deutlich zu (Abb. 43).

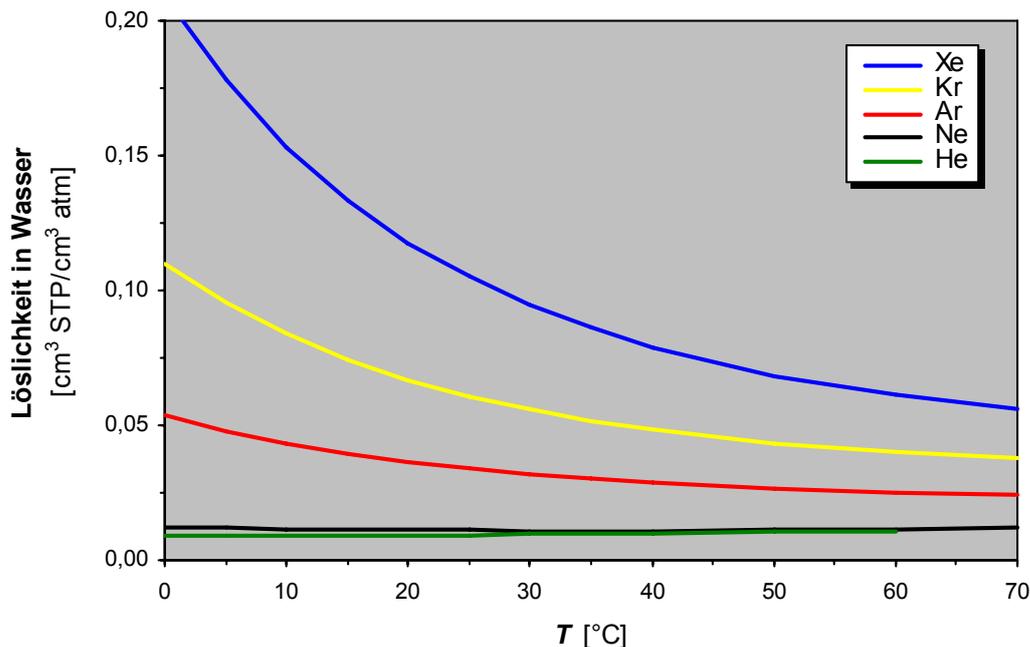


Abb. 43: Löslichkeit von He, Ne, Ar, Kr und Xe im Süßwasser bei einem Luftdruck von 1 atm in Abhängigkeit von der Temperatur (T) in $^\circ\text{C}$ (nach BAUMER & RIEDEL, 1989).

6.4.1.4 Gaskomponenten im Grundwasser

Wie zahlreiche Grundwasseruntersuchungen zeigen, liegen die Konzentrationen konservativer Gase im Grundwasser fast immer über dem erwarteten Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre. Nach HEATON & VOGEL (1981) handelt es sich dabei überwiegend um **Überschüsse atmosphärischen Ursprungs** ($C_{i, ex}$), was sich mit der Bezeichnung „Luftüberschuss“ (engl.: „*excess air*“) eingebürgert hat. FAYBISHENKO (1995) zufolge wird der Luftüberschuss durch kleine Luftbläschen erzeugt (engl.: „*entrapped air*“), die infolge von Grundwasserschwankungen in der so genannten quasi-gesättigten Zone im Porenraum des Sediments eingeschlossen und im Wasser anschließend gelöst werden. Wie Untersuchungen von HOLOCHER ET AL. (2002, 2003) und BEYERLE ET AL. (2003) belegen, hat der hydrostatische Druck im Aquifer einen dominierenden Einfluss auf die Höhe der gelösten Luft- bzw. Gasüberschüsse. Da eine Änderung des hydrostatischen Drucks in erster Linie von den Schwankungen des Grundwasserspiegels abhängt, besteht auch ein Zusammenhang zwischen Gasüberschuss und Niederschlags- bzw. Infiltrationsintensität.

Ursprünglich ging man davon aus, dass die eingeschlossenen Luftbläschen vollständig gelöst werden (ANDREWS & LEE, 1979; HEATON & VOGEL, 1981) und der Überschuss somit Luftzusammensetzung besitzt (engl.: „total dissolution model“). Untersuchungen von STUTE ET AL. (1995) zeigten allerdings, dass die Korrektur der „excess air“ als reine Luft unter natürlichen Bedingungen nicht zu befriedigenden Resultaten führt und entwickelten ein Modell, in das die teilweise Reequilibrierung der Überschussluft eingeht (engl.: „re-equilibration model“). Dieses Modell schien ausreichend, bis es von BALLENTINE & HALL (1999) und AESCHBACH-HERTIG ET AL. (1999) in Frage gestellt wurde, denn den Autoren zufolge findet bei der Bildung des Luftüberschusses eine Element- und Isotopenfraktionierung relativ zur Luftzusammensetzung statt. AESCHBACH-HERTIG ET AL. (2000) [a] und KIPFER ET AL. (2002) [b] integrierten diesen Aspekt später in deutlich komplexere Modelle zur Bildung des Luftüberschusses (engl.: „closed-system equilibration model“ [a]; „multi-step partial re-equilibration model“ [b]).

Darüber hinaus kann bei offenen Gewässern die Bildung von Luftüberschüssen auch über einen Eintrag durch Wellenbewegung erfolgen, indem kleine Gasbläschen turbulent in die Tiefe transportiert und gelöst werden (WU, 1988). Letzteres ist besonders bei den stark sprudelnden artesischen Quellen von Bedeutung, bei denen zahlreiche Luftbläschen ins Wasser eingewirbelt werden.

Neben dem Luftüberschuss sind stets auch die unter Gleichgewichtsbedingungen mit der Atmosphäre im Wasser gelösten Gase Teil des Gasinventars der Grundwässer. Sie werden meist als **equilibrierte Luft** ($C_{i, eq}$) bezeichnet und mit der Überschussluft als $C_{i, atm}$ zusammengefasst:

$$C_{i, atm} = C_{i, eq} + C_{i, ex}$$

Die equilibrierte Komponente entsteht durch direkten Kontakt des Wassers mit Luft, wobei sich bereits in kurzer Zeit ein Lösungsgleichgewicht einstellt. Ein Teil dieser Komponente dürfte über offene Quellbecken und weite Klüfte im luftgesättigten Untergrund in das Wasser gelangen. Ein anderer Teil wird bereits zu Beginn des Wasserkreislaufes über equilibriertes Regenwasser in das Grundwasser eingetragen. Im Falle des hier untersuchten Thermalwassers kann allerdings davon ausgegangen werden, dass durch die Erhitzung des Wassers die primäre Luftkomponente bereits weitestgehend extrahiert wurde.

Eine weitere in den beprobten Thermalwässern enthaltene Komponente stammt aus der Zufuhr von nichtatmosphärischen Gasen aus der subaerischen Geosphäre in das Grundwasser. In der Literatur wird diese gewöhnlich als **terrestrische Gaskomponente** ($C_{i, ter}$) bezeichnet. Genau betrachtet handelt es sich bei $C_{i, ter}$ um die Summe aus einer magmatischen ($C_{i, mag}$) und einer radiogenen Gaskomponente ($C_{i, rad}$):

$$C_{i, ter} = C_{i, rad} + C_{i, mag}$$

Die **magmatische Komponente** ($C_{i, mag}$) entstammt überwiegend der Entgasung von Magmen, die im Erdmantel ihre Quelle haben, in die Kruste aufsteigen und dort in verschiedenen Niveaus residieren. Ein direkter Aufstieg der Gase oder einer gasreichen hydrothermalen Pha-

se aus dem Mantel über tief reichende Störungen und Wegsamkeiten ist aufgrund der tektonischen Struktur der regionalen Kruste ebenfalls nicht auszuschließen. Für die Analyse der mantelgenerierten Beiträge sind maßgeblich ^3He und ^{20}Ne relevant, da diese als primordial gelten und im Mantel angereichert vorliegen.

Die **radiogene Gaskomponente** ($C_{i, rad}$) wird durch radioaktive Zerfallsprozesse bevorzugt in Sedimenten und krustalen Gesteinen oder krustalen Schmelzen produziert. Geochemisch relevant sind in erster Linie ^4He aus den U/Th-Zerfallsreihen und ^{40}Ar aus dem Zerfall von ^{40}K . Anteil daran hat auch das durch natürliche Kernreaktionen aus ^{18}O und ^{24}Mg gebildete ^{21}Ne (s. Kap. 6.1.1.2). Zwar entsteht dabei auch ^{20}Ne und ^{22}Ne , aufgrund der geringen Gesamtkonzentration von ^{21}Ne ist dessen Zuwachs jedoch besonders auffällig. Die Produktion von nukleogenem ^3He aus ^6Li (s. Kap. 6.1.1.1) ist dagegen nur bei überdurchschnittlich hohen Li-Gehalten im Untergrund von Bedeutung.

In äußerst geringen Mengen ist stets auch tritiogen gebildetes ^3He im Grundwasser gelöst, das hier als **tritiogene He-Komponente** ($C_{i, tri}$) bezeichnet wird. Tritiogenes ^3He ist hauptsächlich in aquatischen Systemen von Bedeutung und findet dort als *Tracer* Verwendung (SCHLOSSER & WINCKLER, 2002). Es entsteht beim β -Zerfall von Tritium (^3H) mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 12,43$ a (s. Kap. 6.1.1.1). ^3H wird unter natürlichen Bedingungen hauptsächlich in der oberen Atmosphäre durch Spallationsreaktionen infolge kosmischer Bestrahlung von ^{14}N und ^{16}O gebildet. Nachfolgend oxidiert es zu überschwerem Wasser ($^1\text{H}^3\text{HO}$) und nimmt am Wasserkreislauf der Erde teil. Seine natürliche Konzentration ist gegenüber ^1H allerdings so gering ($[\text{}^3\text{H}]/[\text{}^1\text{H}] \sim 10^{-18}$), dass das durch ^3H -Zerfall gebildete ^3He für die He-Bilanz junger Grundwässer keine Bedeutung besitzt.

Zwischen 1950 und 1975 kam es jedoch aufgrund von oberirdischen Atomwaffentests weltweit zu einem starken Anstieg von anthropogenem ^3H im Grundwasser. Dabei stieg die Konzentration von ^3H bis auf das 1000-fache der natürlichen Konzentration an. Dieses so genannte „Bomben-Tritium“ gelangte in den letzten Jahrzehnten wegen nunmehr unterirdischer Tests kaum noch in die Atmosphäre. Zudem fand die Tritiumemission überwiegend in der nördlichen Hemisphäre statt, was zu einer ausgeprägten N-S-Asymmetrie der weltweiten Tritiumverteilung führte. So belegen Messungen von WEISS & ROETHER (1980) die wesentlich geringere Verbreitung von ^3H in der südlichen Hemisphäre und dessen ca. 10-fach geringere Konzentration in den Spitzenwerten. Da die anthropogene ^3H -Belastung der südamerikanischen Grundwässer wegen der geringen Halbwertszeit von ^3H seit einigen Jahrzehnten wieder auf natürliche Konzentrationen abgesunken ist, wurde auf eine ^3H -Bestimmung in den untersuchten Proben verzichtet. Zudem dürfte der Einfluss von tritiogenem ^3He auf die He-Bilanz der Grundwässer aufgrund hoher Grundwasseraustauschraten und stetiger Entgasung des Systems durch thermisch induzierte Konvektion zu vernachlässigen sein.

Die in den untersuchten Thermalwässern gelösten Gase sind demnach zu beschreiben als:

$$C_{i, total} = C_{i, atm} + C_{i, ter} (+ C_{i, tri})$$

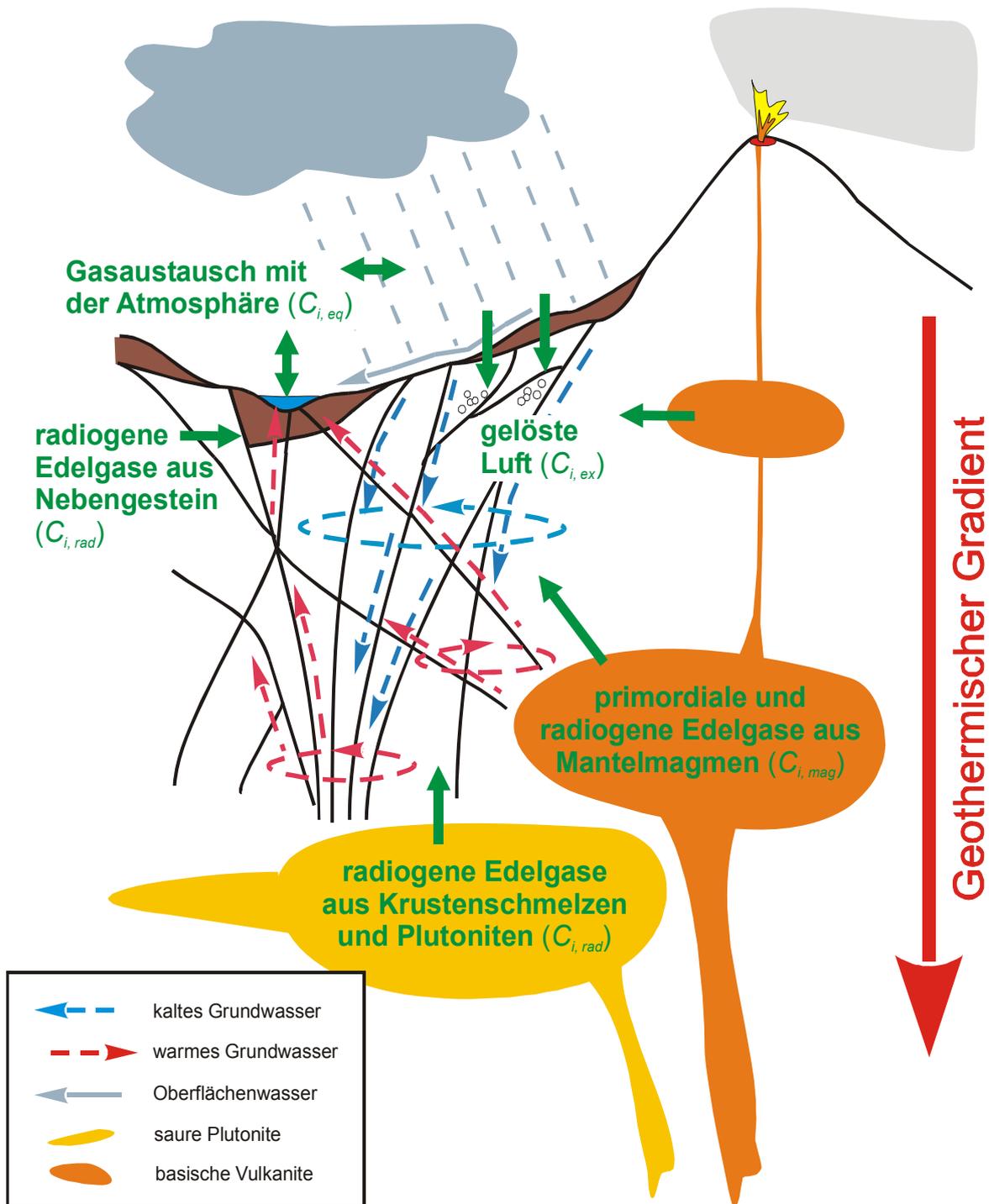


Abb. 44: Geothermale Quellen befinden sich vorrangig in der Nähe aktiver Vulkanzentren oder von Bereichen mit erhöhter plutonischer Aktivität. Die Gesamtkonzentration aller im Grundwasser gelösten Gase ist die Summe sämtlicher Gasaustauschprozesse (u. a. *BALLENTINE ET AL., 2002; KIPFER ET AL., 2002*). Der tritiogene Beitrag ist in der südlichen Hemisphäre heute vernachlässigbar.

Daraus ergibt sich für die Genese der Thermalwässer folgendes Modell (s. Abb. 44):

- Entsprechend den δD und $\delta^{18}O$ -Messungen von *HAUSER (1999)* wird von einem weitgehend meteorischen Ursprung der untersuchten Thermalwässer ausgegangen. Ein Teil des im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stehenden Regen- oder Schmelzwassers floss als Oberflächenwasser ab, der andere Teil drang in den Boden ein, wobei biologische

Stoffwechselprozesse und Ionenaustauschprozesse mit Bodenmineralen das Lösungsgleichgewicht veränderten.

- Entlang von Störungzonen migrierte das Sickerwasser tiefer in den Untergrund. Auf diesem Weg wurde es durch starke Temperaturzunahme infolge erhöhter magmatischer Aktivität erhitzt und entgast.
- Nachfolgend stieg das heiße Wasser in Schwächezonen oder Störungen wieder auf, kühlte dabei etwas ab und wurde mit Gasen magmatischen wie radiogenen Ursprungs angereichert. Nahe der Oberfläche sammelte es sich in geeigneten Aquiferen, in denen es weiter transportiert wurde und gelöste Porenluft aufnahm.
- Wo die Geländeoberfläche die Grundwasserleiter anschneidet, bilden sich natürliche Quellaustritte. Diese wurden oft schon in präkolumbianischer Zeit zu Badestellen ausgebaut (z. B. Pompeja, Incachule, Coranzuli, Termas de Reyes, Aguas Calientes). An Quellen mit Ca-reichem Lösungsinhalt entstanden zumeist größere Sinterterrassen (Coyaguayma, Tuzgle, Botijuela).
- Am Thermalfeld El Tatio tritt das Wasser in Form von Geysiren aus. Die Probe Pozos Tres wurde durch eine Brunnenbohrung gefördert. Tocomar und Punta Esquina sind Thermalquellen im Bett lokaler Bäche.
- Durch Druckentlastung beim Quellaustritt kommt es bei vielen Thermalwässern zur Bildung einer separaten Gasphase. Bei einigem Wässern findet diese Entgasung vermutlich bereits im tieferen Untergrund statt, z. B. durch Aufweitung einer wasserführenden Kluft. Diese Gasphase findet oft ihren eigenen Weg an die Oberfläche, ist aber meist nur im Zusammenhang mit Oberflächenwasser sichtbar.
- Bei stark sprudelnden Quellen muss zudem davon ausgegangen werden, dass durch die Wasserdynamik ein zusätzlicher Eintrag atmosphärischer Gase aus eingewirbelten Luftbläschen erfolgt.
- Fließt das austretende Thermalwasser nicht direkt ab, sammelt es sich in Quellbecken und kühlt dabei langsam ab. Im direkten Kontakt mit der Atmosphäre stellt sich in Abhängigkeit von der Förderrate und der Größe der Wasseroberfläche nach relativ kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten Gasinhalt des nachfließenden Wassers und der Luft ein. Befinden sich die Quellaustritte in Fließgewässern, erfolgt eine schnelle Vermischung mit dem equilibrierten Oberflächenwasser.

6.4.1.5 Die Korrektur der He-Isotopenverhältnisse

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, sind alle Proben in unterschiedlichem Umfang atmosphärisch beeinflusst. Zwar ist im Unterschied zu Ne und Ar die He-Isotopensignatur der Probengase aufgrund der relativ geringen He-Konzentration in der Luft deutlich unempfindlicher gegen atmosphärische Einflüsse, um aber die terrigenen He-Anteile (He_{ter}) der Proben genau bestimmen zu können, müssen die He_{atm} -Anteile von den gemessenen Werten abgezogen werden, wozu eine zusätzliche Messgröße notwendig ist. Hierfür hat sich ^{20}Ne , bzw. das $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ als günstig erwiesen. Ist alles ^{20}Ne in den Gasproben atmosphärischen Ursprungs und das $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ unfraktioniert, was meist in guter Näherung zutrifft, kann ^{20}Ne als Indikator für den $^4\text{He}_{\text{atm}}$ -Anteil an $^4\text{He}_{\text{gem}}$ herangezogen werden.

Zur Korrektur der $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Gasen wird nach *CRAIG ET AL. (1978)* die folgende Formel verwendet:

$$(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{kor}} = \frac{(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{gem}} - (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} \times (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} / (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{gem}}}{1 - (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} / (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{gem}}}$$

wobei $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} = 0,319$ und $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}} = 1,39 \times 10^{-6}$ gilt.

Bei den **Gasproben** führt die Luft-Korrektur nur bei Cu 50, Cu 18 und Cu 53 zu einer signifikanten Erhöhung der gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ um 1,4 - 2,0 % (s. Tab. 16). Bei allen anderen Proben hat eine Luft-Korrektur keine wesentliche Erhöhung der gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ zur Folge, zumal deren $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 20$ und damit die Korrekturbeträge deutlich kleiner als die Fehler sind. In Abweichung davon wurde bei der Probe Cu 4 wegen des überdimensional großen Fehlers der $^3\text{He}/^4\text{He}$ auf eine Luftkorrektur verzichtet.

Werden jedoch die $^3\text{He}/^4\text{He}$ aus den **Wasserproben** korrigiert, sind anstatt $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}}$ und $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$ die im Gleichgewicht des Wassers mit Luft vorhandene $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}$ und $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{eq}}$ zu verwenden. Wie bereits in Kap. 6.4.1.3 besprochen, ist das Lösungsgleichgewicht der Edelgase in Wässern von den jeweiligen lokalen Konditionen wie Salinität (S), Wassertemperatur (T) und Höhe der Probenlokation (h) bzw. dem meteorischen Luftdruck (p_{tot}) abhängig. Folglich sollte bei niedrigen Wassertemperaturen die Löslichkeit von Edelgasen mit zunehmender Temperatur und Salinität sowie abnehmendem Edelgaspartialdruck (*KIPFER ET AL., 2002*) sinken, während die Löslichkeit der Edelgasnuklide mit steigendem Atomradius zunimmt. Nach *CROVETTO ET AL. (1982)* und *SMITH (1985)* steigen die Werte der HENRY-Konstante in Abhängigkeit vom Atomradius aber nur bis zu bestimmten Temperaturen an und nehmen bei weiterem Temperaturanstieg wieder ab (Abb. 45). Dabei sinkt in Wässern $> 80^\circ\text{C}$ die Löslichkeit von Ne unter die von He, was in den Wässern vom Geysir El Tatio (Cu 4, Tat-2) mit 82°C dazu führt, dass die $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}} = 0,343$ auf Werte $> (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}}$ ansteigen.

Der Berechnung der spezifischen Elementkonzentrationen unter Gleichgewichtsbedingungen liegt in der vorliegenden Arbeit folgende Formel zugrunde (nach *KIPFER ET AL., 2002*):

$$C_{i, eq} = \exp[t_1 + t_2 \times (100/T) + t_3 \times \ln(T/100) + t_4 \times (T/100) + S \times (s_1 + s_2 \times (T/100) + s_3 \times (T/100)^2)] \times (p_{tot} - e_w) / (p_0 - e_w) / 1000$$

Dabei ist: $C_{i, eq}$ [cm³ STP/g] die Gleichgewichtskonzentration des Gases i ,
 T [K] die Wassertemperatur,
 S [g/kg] die Salinität,
 p_{tot} [atm] der lokale meteorische Luftdruck,
 p_0 [1 atm] der Luftdruck auf der Höhe von NN und
 e_w [atm] der Wasserdampfdruck (~ 1% des Luftdrucks).
 Die Koeffizienten s_x und t_x sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Koeffizienten zur Berechnung der Konzentrationen von in equilibriertem Wasser gelöstem He und Ne (KIPFER ET AL., 2002)

Koeffizient	He	Ne
t_1	-167,2178	-170,6018
t_2	216,3442	225,1946
t_3	139,2032	140,8863
t_4	-22,6202	-22,6290
s_1	-0,044781	-0,127113
s_2	0,023541	0,079277
s_3	-0,0034266	-0,0129095

Auf die Salinität kann laut HÖLTING (1992) größenordnungsmäßig aus der Leitfähigkeit des Wassers geschlossen werden. Demnach ergibt die Leitfähigkeit (LF) [$\mu\text{S}/\text{cm}$] multipliziert mit dem Faktor 0,725 angenähert den Abdampfdruckstand [mg/l] bei 25°C, was etwa der Salinität entspricht. Der lokale Luftdruck p_{tot} lässt sich nach GILL (1982) entsprechend der barometrischen Höhenformel abschätzen (s. Abs. 6.4.1.3).

Für die Berechnung der $(^3\text{He}/^4\text{He})_{eq} = R_{eq}$ gilt nach KIPFER ET AL. (2002) die Formel:

$$R_{eq} = R_a / \exp[(19,8715 / T - 0,0299645 - 1833,92 / T^2) \times (1 + 0,000464 \times S)]$$

Enthalten die im Wasser gelösten Edelgase neben der equilibrierten Luft- zusätzlich eine Luftüberschuss-Komponente (s. Abs. 6.4.1.4), muss diese bei der He-Korrektur ebenfalls berücksichtigt werden, da sonst eine zu geringe Korrektur der Messwerte stattfinden würde. Eine Anreicherung mit *Excess-He* (He_{ex}) ist anzunehmen, wenn auch die $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse einen Überschuss an ^{20}Ne anzeigen, denn sowohl ^{20}Ne als auch ^{36}Ar dürften praktisch ausschließlich aus Luftkomponenten stammen. Weist also eine Probe höhere $(^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar})_{gem}$ auf, als das unter den gegebenen Parametern (T, S, h) im Lösungsgleichgewicht zu erwarten wäre [$(^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar})_{gem} > (^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar})_{eq}$], wird auf die Höhe des zur Korrektur verwendeten Ver-

hältnisses $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{cal}}$ gegenüber $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}$ geschlossen. Das erfolgt unter der Annahme, dass ein Ne-Überschuss auch eine verhältnismäßige Anreicherung von He zur Folge hat. Dabei gilt:

$$A_1 = [({}^{20}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{gem}} - ({}^{20}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{eq}}] / [({}^{20}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} - ({}^{20}\text{Ne}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{eq}}] \text{ und}$$

$$A_2 = [({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{cal}} - ({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}] / [({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} - ({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}]$$

Unter der Voraussetzung, dass $A_1 = A_2$ folgt daraus:

$$({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{cal}} = [({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} - ({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}] \times A_1 + ({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{eq}}$$

Mit den so ermittelten Korrekturfaktoren wurden die in den Wasserproben gemessenen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R_a$ sowohl für He_{eq} als auch für He_{ex} korrigiert. Das korrigierte ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R_c$ der Wasserproben ist in Tab. 17 aufgeführt. Eine solche Korrektur ist jedoch nur sinnvoll bei $({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{gem}} < 20$. Bei $({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{gem}} > 20$ ist der Korrekturbetrag zumeist deutlich kleiner als der Fehler der $({}^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{gem}}$ und daher vernachlässigbar. Bei den Wasserproben mit ${}^4\text{He}/^{20}\text{Ne} < 20$ und ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} > 1 R_a$ führt nur die Korrektur von Cu 52 und Tat-2 zu einer wesentlichen Erhöhung der gemessenen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, wobei die Änderung bei Cu 52 3 % und bei Tat-2 16 % beträgt. Bei den Proben mit ${}^4\text{He}/^{20}\text{Ne} < 20$ und ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} < 1 R_a$ (Pozo-3, Cu 31) ergeben sich aufgrund der hohen radiogenen und atmosphärischen He-Anteile $R_c < R_a$.

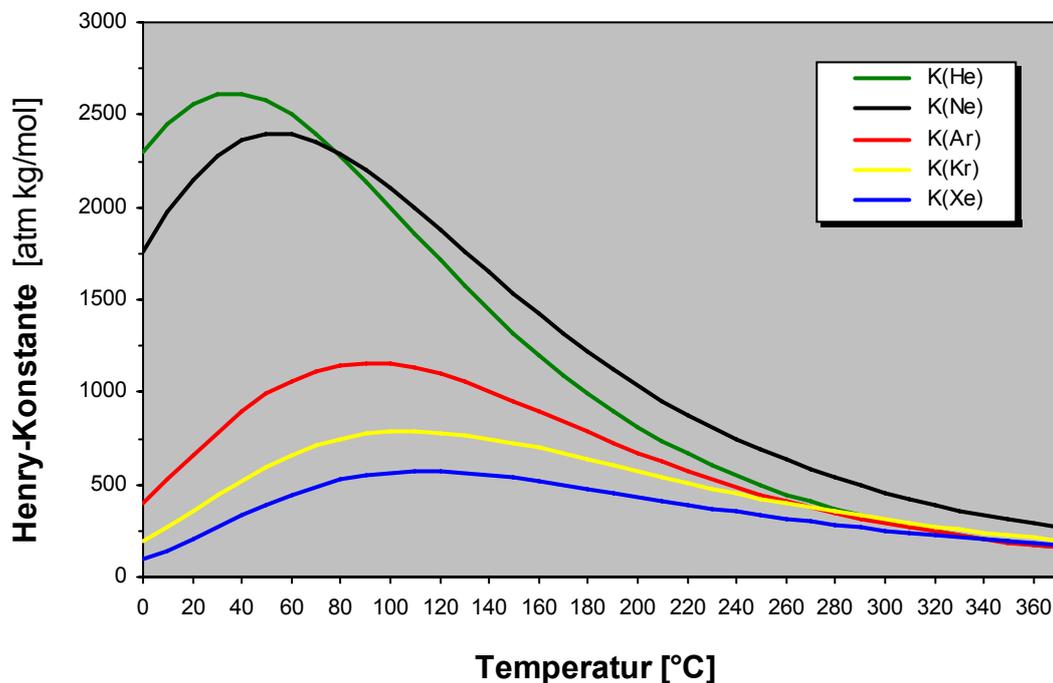


Abb. 45: Entwicklung der HENRY-Konstante von He, Ne, Ar, Kr und Xe in Abhängigkeit von der Temperatur bis zum kritischen Punkt von Wasser (374°C) nach CROVETTO ET AL. (1982) und SMITH (1985).

6.4.1.6 Der Ursprung der Edelgaskomponenten

6.4.1.6.1 Elementhäufigkeitsmuster

Um aus den gemessenen Edelgaskonzentrationen etwas über den Ursprung der Edelgase zu erfahren, wurden die relativen Häufigkeiten von ^4He , ^{20}Ne , ^{84}Kr und ^{132}Xe im Vergleich zu ^{36}Ar berechnet und auf die entsprechenden Nuklidverhältnisse in Luft normiert. Zur Normierung wurde ^{36}Ar verwendet, weil Ar das häufigste Edelgas in der Luft ist und ^{36}Ar im wesentlichen als primordial angesehen werden kann. Die errechneten normierten relativen Häufigkeiten (F), definiert als:

$$F(i) = ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Probe}} / ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Luft}},$$

wurden entsprechend der Probenart in zwei Diagrammen (Abb. 46 und 47) dargestellt und so die Häufigkeitsverteilungsmuster der einzelnen Edelgase sichtbar gemacht.

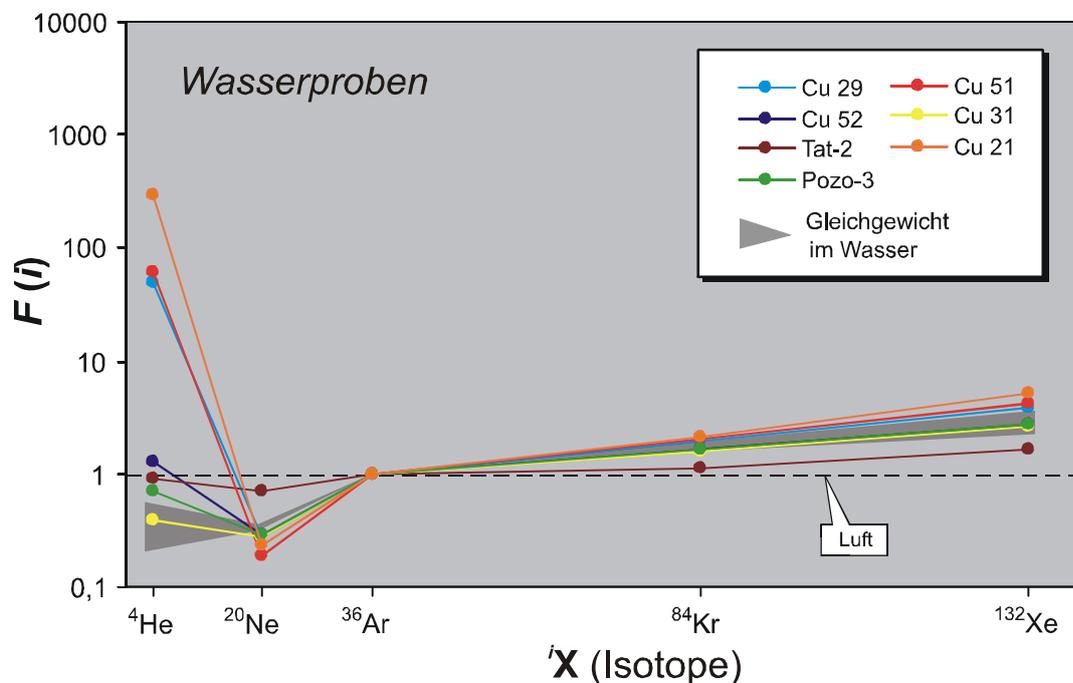


Abb. 46: Verteilungsmuster der Edelgas-Häufigkeiten relativ zu ^{36}Ar und Luft in den gemessenen Wasserproben. F ist definiert als $F(i) = ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Probe}} / ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Luft}}$, wobei ${}^i\text{X}$ das jeweilige Edelgasisotop ist. Der Bereich für mit Wasser equilibrierte Gase wurde nach *KIPFER ET AL. (2002)* berechnet. Er gilt für $T = 10 - 90^\circ\text{C}$, $h = 1700 - 4500$ m ü NN und $S = 0,2 - 20$ g/l, schließt also die bei der Probennahme ermittelten Parameter weitgehend ein.

Beim Vergleich der Verteilungsmuster der einzelnen **Wasserproben** in Abb. 46 wird deutlich, dass in der ^4He -Häufigkeit nur Probe Cu 31 [$F(^4\text{He}) = 0,40$] im equilibrierten Bereich [$F(^4\text{He}) = 0,21 - 0,54$] liegt. Alle anderen Proben sind z. T. stark an ^4He angereichert [$F(^4\text{He}) = 0,70 - 300$]. Bei Cu 21, Cu 29 und Cu 51 liegen die [^4He] um bis zu drei Größenordnungen über dem Bereich des Lösungsgleichgewichts in Wasser bei $T = 10 - 90^\circ\text{C}$, $h = 1700 - 4500$ m ü NN und $S = 0,2 - 20$ g/l. Die beträchtliche ^4He -Anreicherung kann durch eine starke Präsenz von He_{ter} bei nur geringer He_{atm} -Kontamination erklärt werden.

Zudem sind sämtliche Proben gegenüber ^{36}Ar an ^{20}Ne [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,19 - 0,69$] verarmt. Mit Ausnahme der Probe Tat-2 [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,69$], deren gesamtes Edelgasinventar zweifellos durch Luftkontamination beeinflusst ist, liegen die meisten Werte somit unter dem Gleichgewichtsbereich für ^{20}Ne [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,32 - 0,36$].

Alle Wasserproben sind zudem gegenüber ^{36}Ar deutlich an ^{84}Kr [$F(^{84}\text{Kr}) = 1,1 - 2,2$] und ^{132}Xe [$F(^{132}\text{Xe}) = 1,6 - 5,1$] angereichert, allerdings liegen nur die [^{84}Kr] und [^{132}Xe] von Cu 21, Cu 29 und Cu 51 geringfügig über den berechneten Gleichgewichtsbereichen von $F(^{84}\text{Kr}) = 1,6 - 1,9$ und $F(^{132}\text{Xe}) = 2,3 - 3,5$.

Die Verarmung an Ne sowie die Anreicherung von Kr und Xe relativ zu ^{36}Ar in den Wasserproben ist damit grundsätzlich der Verteilung im Grundwasser gelöster atmosphärischer Edelgase ähnlich, was darauf verweist, dass diese sehr wahrscheinlich überwiegend atmosphärischen Ursprungs sind. Dass eine solche Edelgasverteilungen in Wässern mit erhöhten He_{mag} -Anteilen durchaus typisch ist, bestätigen Messungen u. a. von *AKA ET AL. (2001)*.

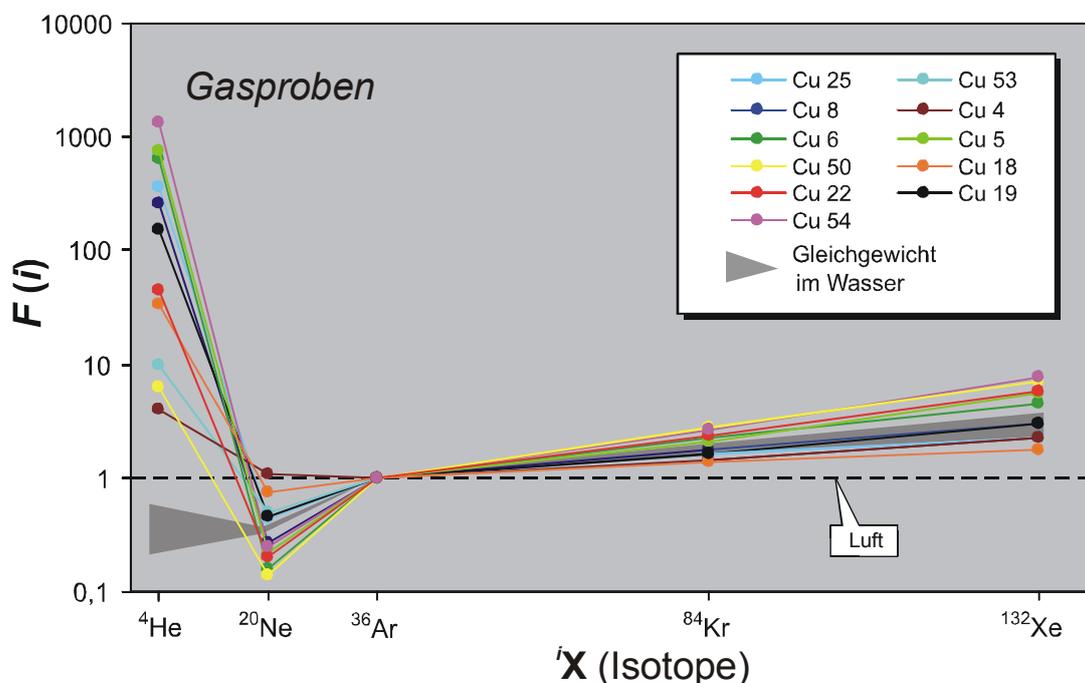


Abb. 47: Edelgasverteilungsmuster der untersuchten Gasproben. $F(i) = ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Probe}} / ({}^i\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{Luft}}$ gilt auch hier als Berechnungsgrundlage, wobei dieselben im Text zu Abb. 46 aufgeführten Parameter verwendet wurden.

Prinzipiell ist das Häufigkeitsverteilungsmuster der **Gasproben** (Abb. 47) mit dem der Wasserproben vergleichbar, auch wenn die Gasproben relative He-Überschüsse aufweisen, die mit $F(^4\text{He}) = 4 - 1.320$ mehrheitlich sogar über denen der Wasserproben liegen. Das lässt sich einerseits durch stärkere Gasflüsse terrigenen Ursprungs erklären, andererseits entgasen aus Wässern bei Druckentlastung bevorzugt die leichteren gegenüber den schwereren Edelgasen, wodurch es in der freien Gasphase zu einer relativen Anreicherung von He und Ne kommen kann. Das erklärt auch, weshalb in einigen Gasproben eine relative ^{20}Ne -Anreicherung [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,44 - 0,75$] über den regionalen Gleichgewichtsbereich im Wasser [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,32$

- 0,36] hinaus existiert. Eine weitere Möglichkeit der Anreicherung vor allem der leichteren Edelgase ist die von *ALTHAUS ET AL. (2000)* postulierte massenabhängige Fraktionierung durch thermische Diffusionsprozesse.

Im Kontrast dazu existieren in einigen Proben ^{20}Ne -Defizite [$F(^{20}\text{Ne}) = 0,14 - 0,27$] gegenüber dem ^{20}Ne -Lösungsgleichgewicht. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in diesen Proben $^{36}\text{Ar}_{\text{ter}}$ relativ angereichert und damit das $F(^{20}\text{Ne})$ gesenkt wurde.

Einige der Gasproben (Cu 5, Cu 6, Cu 22, Cu 50 und Cu 54) besitzen zudem relative Kr- und Xe-Überschüsse [$F(^{84}\text{Kr}) = 2,1 - 2,8$ und $F(^{132}\text{Xe}) = 4,2 - 7,6$] gegenüber dem Bereich des Lösungsgleichgewichts im regionalen Thermalwasser. Woher diese Exzesse stammen ist jedoch nicht eindeutig bestimmbar.

Durch ein grundsätzlich abweichendes Edelgasverteilungsmuster fällt die Gasprobe Cu 4 auf. Da die Probe wegen Gasverlustes als massenfractioniert gilt, ist dieses Verteilungsmuster jedoch wenig aussagekräftig.

6.4.1.6.2 Die Differenzierung der He-Komponenten

Ausgehend von einem 5-Komponenten-Mischungsmodell (s. Abs. 6.4.1.4):

$$\mathbf{He}_{\text{tot}} = \mathbf{He}_{\text{ex}} + \mathbf{He}_{\text{eq}} + \mathbf{He}_{\text{mag}} + \mathbf{He}_{\text{rad}} + ({}^3\mathbf{He}_{\text{tri}})$$

ist, nach der Korrektur der He-Luftkomponente ($\text{He}_{\text{atm}} = \text{He}_{\text{ex}} + \text{He}_{\text{eq}}$) und unter Vernachlässigung der tritiogenen ${}^3\text{He}$ -Komponente, die verbliebene He-Menge vollständig auf die aus dem Gesteinsuntergrund stammende, terrigene He-Komponente ($\text{He}_{\text{ter}} = \text{He}_{\text{mag}} + \text{He}_{\text{rad}}$) reduziert. Dass diese Komponente in den untersuchten Proben gegenüber dem erwarteten Lösungsgleichgewicht relativ stark angereichert ist, zeigen Abb. 46 und 47.

Um die magmatischen (He_{mag}) und radiogenen (He_{rad}) Komponenten unterscheiden, quantifizieren und geologisch relevante Aussagen machen zu können, sind u. a. nach *BALLENTINE ET AL. (2002)* die für das jeweilige Mischungsmodell in Frage kommenden ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ der Krusten- und Mantelendglieder erforderlich. In diesem Falle sind das ein MORB-ähnlicher Oberer Mantel und die kontinentale Kruste. Mangels genauerer lokaler Werte wurden als Endglieder die mittleren globalen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ herangezogen: $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{MORB}} \sim 8 R_a$ (*ALLÈGRE ET AL., 1987*), $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{Kruste}} \sim 0,02 R_a$ (*MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984*).

Nach der Ermittlung der He_{ter} - und He_{atm} -Komponenten über das ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ der jeweiligen Probe, wurde der Anteil von He_{rad} an He_{ter} wie folgt errechnet:

$$\mathbf{He}_{\text{rad}} [\%] = (\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{\text{Mantel}}) / (\mathbf{R}_{\text{Kruste}} - \mathbf{R}_{\text{Mantel}}) \times 100 [\%]$$

Anschließend ließ sich aus der Differenz von He_{rad} zu He_{ter} leicht He_{mag} ermitteln:

$$\mathbf{He}_{\text{mag}} [\%] = \mathbf{He}_{\text{ter}} [\%] - \mathbf{He}_{\text{rad}} [\%]$$

Demnach wurden in den **Wasserproben** $\text{He}_{\text{atm}} = 0,1 - 82,4 \%$ und $\text{He}_{\text{ter}} = 17,6 - 99,9 \%$ ermittelt (s. Tab. 13). Die aus der luftkorrigierten terrigenen Komponente ($\text{He}_{\text{ter}} = 100 \%$) errechneten He_{mag} -Anteile liegen zwischen 10,7 und 23,9 %, während die krustalen Anteile (He_{rad}) 76,1 bis 89,3 % betragen. Damit besitzt von den Wasserproben lediglich Cu 51 relative He_{mag}

> 20 %, während alle andern $\text{He}_{\text{mag}} < 20 \%$ enthalten (Abb. 48). Folglich dominiert in allen Wässern He_{rad} gegenüber den He_{mag} , was einerseits auf Wechselwirkungen mit krustalem Nebengestein und andererseits auf eine Zufuhr von radiogenem ^4He aus jungen, U/Th-reichen Plutoniten oder Krustenschmelzen zurückzuführen ist.

Tab. 13: Prozentuale Anteile von He_{atm} und He_{ter} am gemessenen He_{tot} , sowie von He_{rad} und He_{mag} am luftkorrigierten $\text{He}_{\text{ter}} = 100 \%$ der Wasser- (W) und Gasproben (G), auf Basis von $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{MORB}} \sim 8 R_a$ (ALLÈGRE ET AL., 1987) und $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Kruste}} \sim 0,02 R_a$ (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984).

Probe	He_{atm}	He_{ter}	He_{rad}	He_{mag}
	Luftanteil [%]	Terrigenanteil [%]	Krustenanteil [%]	Mantelanteil [%]
Cu 52 (W)	27,2	72,8	86,4	13,6
Cu 21 (W)	0,1	99,9	80,8	19,2
Cu 31 (W)	82,4	17,6	89,3	10,7
Cu 29 (W)	0,5	99,5	84,3	15,7
Cu 51 (W)	0,3	99,7	76,1	23,9
Tat-2 (W)	54,6	45,4	83,7	16,3
Pozo-3 (W)	44,0	56,0	89,2	10,8
Cu 54 (G)	0,02	99,98	84,0	16,0
Cu 25 (G)	0,1	99,9	77,7	22,3
Cu 53 (G)	5,1	94,9	79,5	20,5
Cu 8 (G)	0,1	99,9	77,2	22,8
Cu 5 (G)	0,02	99,98	69,3	30,7
Cu 6 (G)	0,02	99,98	68,2	31,8
Cu 50 (G)	2,4	97,6	70,2	29,8
Cu 18 (G)	2,4	97,6	47,5	52,5
Cu 22 (G)	0,5	99,5	69,8	30,2
Cu 19 (G)	0,3	99,7	32,7	67,3
Cu 4 (G)	$\leq 27,1$	$\geq 72,9$	-	-

In den **Gasproben** sind sowohl die $\text{He}_{\text{ter}} > 72,9 - 99,98 \%$, als auch $\text{He}_{\text{mag}} = 16,0 - 67,3 \%$ (bezogen auf $\text{He}_{\text{ter}} = 100 \%$) deutlich höher als bei den Wasserproben (Abb. 48). Mit $\text{He}_{\text{atm}} \leq 27,1 \%$ bildet Cu 4 allerdings eine Ausnahme, was auf einen partiellen Gasverlust aus der Probe zurückzuführen ist (s. Abs. 6.4.1.2.3). Die Gasproben mit den höchsten Anteilen an He_{mag} (Cu 19: 67,3 %, Cu 18: 52,5 %) stammen aus dem Bereich des Vulkans Tuzgle in der mittleren Puna. Aus dieser Region kommen auch die anderen Proben mit $\text{He}_{\text{mag}} > 30 \%$ (Cu 6: 31,8 %, Cu 5: 30,7 % und Cu 22: 30,2 %). Das bedeutet, der rezente Mantelgasfluss in diesem Bereich ist deutlich stärker als in der übrigen Puna (vgl. HOKE ET AL., 1994).

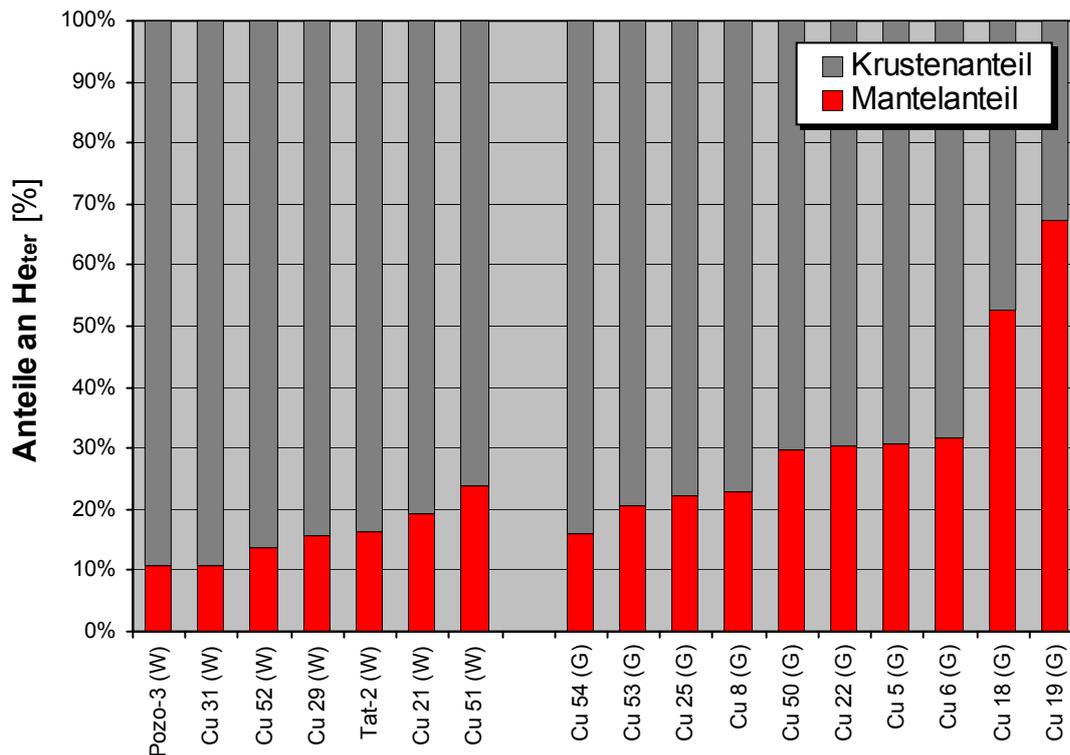


Abb. 48: Graphische Darstellung der in Tab. 13 aufgeführten prozentualen He_{mag} - und He_{rad} -Anteile am luftkorrigierten terrigenen $\text{He}_{\text{ter}} = 100\%$ der Gas- (G) und Wasserproben (W). Auf die Darstellung der Gasprobe Cu 4 wurde aufgrund undifferenzierbarer He_{mag} - und He_{rad} -Anteile verzichtet.

6.4.1.6.3 Die Differenzierung der Ar-Komponenten

Dass sämtliche in den Gas- und Wasserproben gemessenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegenüber den Verhältnissen im Mantel [$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{MORB}} \leq 42.000$, *MARTY & HUMBERT, 1997*; $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{OIB}} \leq 8.300$, *TRIELOFF ET AL., 2000*] vergleichsweise niedrig ausfallen, kann durch die Kontamination mit Ar_{atm} erklärt werden, in deren Folge das primäre $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{Mantel}}$ zum Luftverhältnis hin abgesenkt wird.

Wie Abb. 49 zeigt, enthalten vor allem die Gasproben (Cu 54, Cu 6, Cu 5, Cu 19 und Cu 4) signifikante ^{40}Ar -Überschüsse terrigenen Ursprungs ($^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$). Unter der Bedingung, dass alles ^{36}Ar aus der Luft stammt, werden die Anteile an $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ am Ar-Inventar einer Probe nach der Formel berechnet:

$$^{40}\text{Ar}_{\text{ter}} = ^{36}\text{Ar}_{\text{gem}} \times [(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{gem}} - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}]$$

Somit liegt der $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ -Anteil in Cu 54 bei 36,5 %, in Cu 6 bei 13,8 %, in Cu 5 bei 13,4 %, in Cu 19 bei 4,1 % und in Cu 4 bei 3,4 %. Die Differenz zu 100 % beschreibt folglich den Anteil an $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ in den Proben. Entsprechend lassen sich in den Gasproben $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ -Anteile von 63,5 % (Cu 54) bis 99,7 % (Cu 50) und in den Wasserproben von 98,2 % (Cu 52 und Cu 21) bis 100 % (Cu 31, Tat-2 und Pozo-3) kalkulieren. Damit besitzen die Wasserproben deutlich höhere $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ -Anteile als die Gasproben.

Die Erhöhung der gemessenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegenüber $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ resultiert entweder aus der Produktion von radiogenem ^{40}Ar im Mantel oder in der Kruste [$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{Kruste}} \leq 170.000$;

ALLÈGRE ET AL., 1987, 1995]. Aus welchem der terrigenen Reservoirs die $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ -Exzesse stammen, lässt sich im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm (Abb. 49) abschätzen. Für eine magmatische Quelle sprechen dabei vor allem hohe $^3\text{He}/^4\text{He}$. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, die mit niedrigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ assoziiert sind, weisen dagegen auf einen krustalen Ursprung der $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ -Überschüsse hin. Entsprechend kann das $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ in den Gasproben Cu 19, Cu 5 und Cu 6 als vorwiegend magmatischen und das in Cu 54 als eher krustalen Ursprungs interpretiert werden. Da Cu 4 und Cu 19 aber als fraktioniert gelten können, sind die $^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ -Gehalte in Cu 19 eher unter- und in Cu 4 sicher deutlich überschätzt.

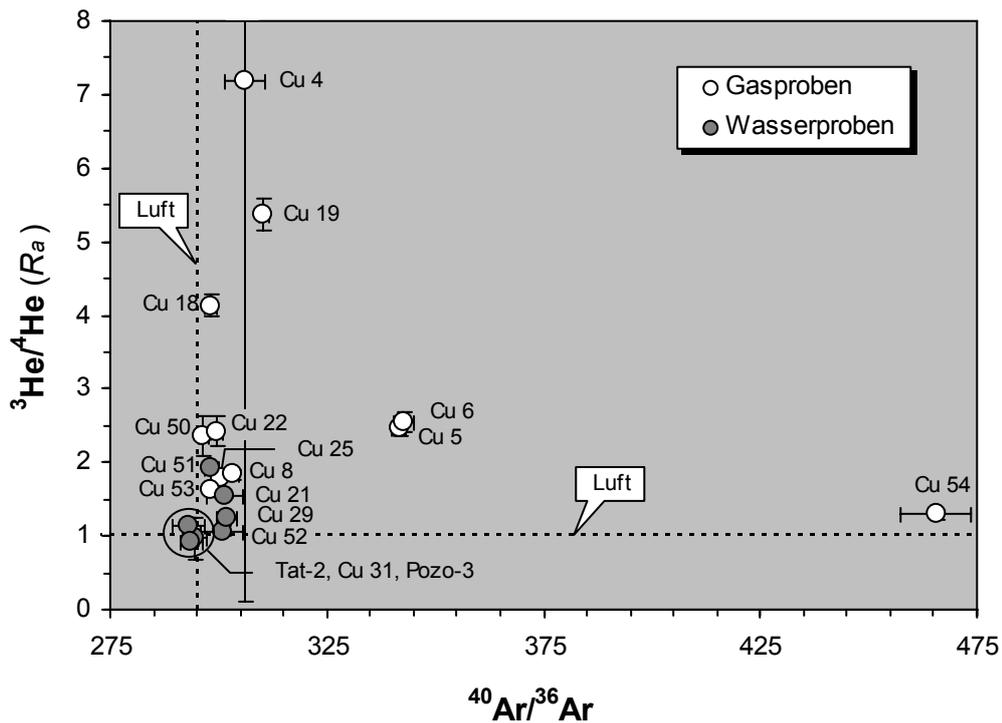


Abb. 49: Im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm zeigt sich, dass die Proben mit hohem $^3\text{He}/^4\text{He}$ eher geringere ^{40}Ar -Überschüsse und die mit hohem ^{40}Ar -Überschüssen tendenziell niedrigere $^3\text{He}/^4\text{He}$ besitzen.

6.4.1.7 Diskussion der Edelgasisotopenwerte aus Geothermalquellen

Wie die Verteilung der in den Gas- und Wasserproben gemessenen He-Isotopensignaturen in Abb. 50 zeigt, sind die luftkorrigierten $^3\text{He}/^4\text{He}$ in der Puna mit $0,9 - 5,4 R_c$ signifikant höher als in der Westkordillere ($0,9 - 2,5 R_c$) und im Salta-Becken ($0,3 - 1,1 R_c$) südlich von 22°S , einschließlich der von HILTON ET AL. (1993) und HOKE ET AL. (1994) gemessenen Proben. Innerhalb der Puna kommen die mit Abstand höchsten Werte ($4,2 - 5,4 R_c$) im Bereich des Vulkans Tuzgle (Cu 18, Cu 19) in der mittleren Puna vor. Dass sich dieser Wertebereich mit dem für den SCLM typischen Bereich von $6 \pm 1 R_a$ (DUNAI & BAUR, 1995) überschneidet, bestätigt auch das von HILTON ET AL. (1993) in einer Gasprobe vom Tuzgle gemessene von $5,2 R_a$. Damit existiert in der Region um den Vulkan Tuzgle ein deutlich erhöhter He-Mantelgasfluss ($\text{He}_{\text{mag}} > 50\%$, s. Tab. 13), der sich sowohl durch stärkere magmatische Aktivitäten als auch durch tief reichende krustale Wegsamkeiten erklären lässt. So ist die Tuzgle-Region einerseits

an eine Zone stärkerer seismischer Dämpfung in der Kruste gebunden (Abb. 52) und wird andererseits von der transandinen Olacapato-El Toro-Störungszone kontrolliert (Abb. 50), die subduktionsinduziert ist und deshalb die Lithosphäre bis in große Tiefen hinab segmentiert.

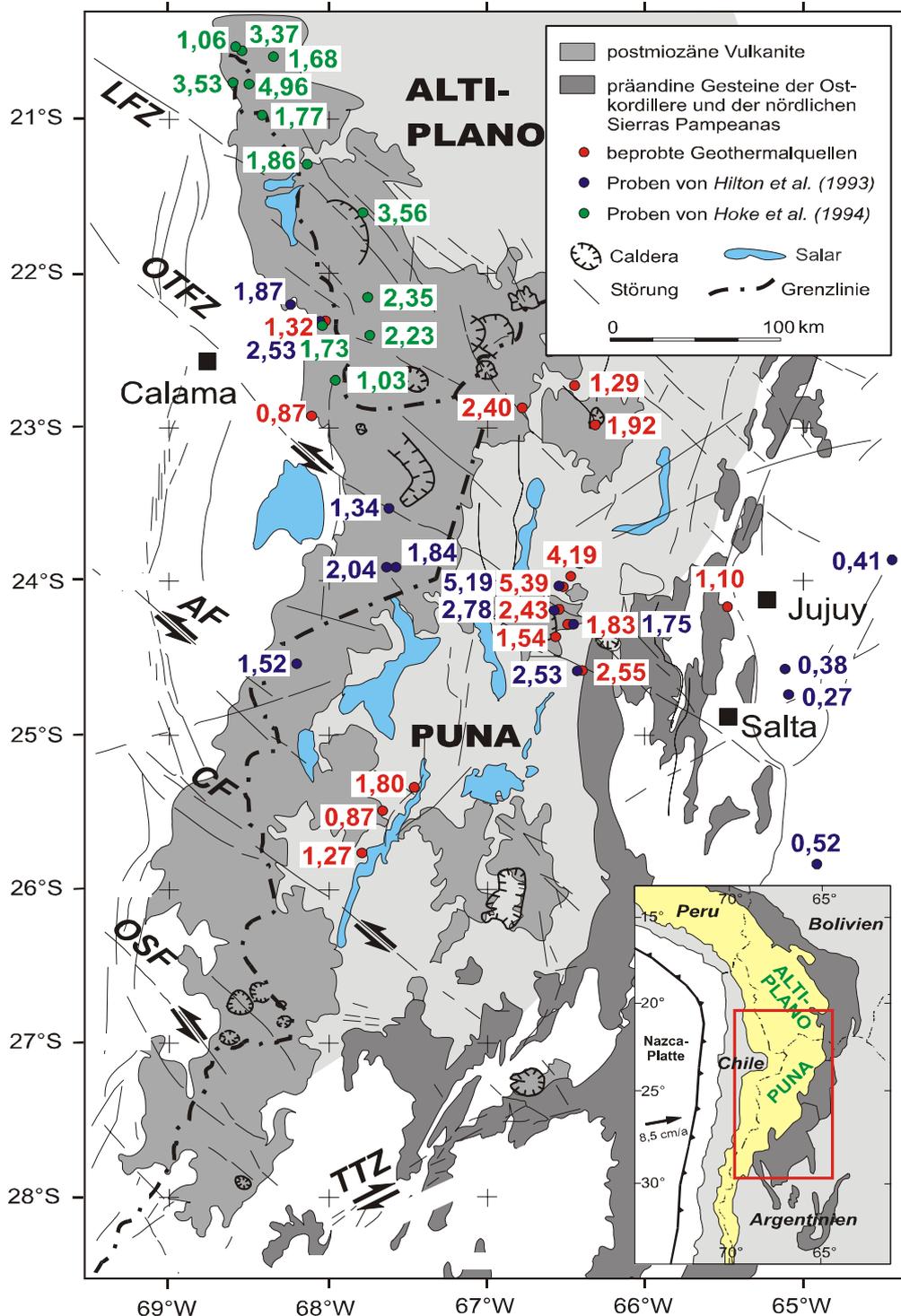


Abb. 50: Die Verteilung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_a) der Gas- und Wasserproben dieser Arbeit zusammen mit den von HILTON ET AL. (1993) und HOKE ET AL. (1994) zwischen $20^\circ 30' - 28^\circ \text{S}$ und $64^\circ 30' - 69^\circ \text{W}$ ermittelten Werten. Die Kartengrundlage ist modifiziert nach PETRINOVIC ET AL. (2005). (LFZ: Lipez Fault Zone, AF: Archibarca Fault, OTFZ: Olacapato-El Toro Fault Zone, CF: Culampaja Fault, OSF: Ojos del Salado Fault, TTZ: Tucuman Transfer Zone).

Im Gegensatz dazu sind die Proben aus der N- und S-Puna, der Westkordillere und dem Salta-Becken wesentlich stärker von krustalem He_{rad} ($> 70\%$) beeinflusst, wobei z. T. sogar ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} < 1 R_c$ erreicht werden. Dass das He_{rad} in den Wasserproben Pozo-3, Cu 31 und Cu 52 ($0,9 - 1,1 R_c$) aus U/Th-reichen Krustengesteinen zugeführt wurde, dafür spricht das lokal anstehende granitoide Basement. Das gilt auch für die Gasprobe Cu 54 ($1,3 R_c$) aus der N-Puna, wo als Basement ein Konglomerat mit granitoiden Komponenten ansteht.

Damit ist nachgewiesen, dass auch im *Back-arc*-Bereich ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} > 5 R_c$ vorkommen können, wie sie von *HOKE ET AL. (1994)* bisher nur in Gas- und Wasserproben aus der chilenisch-bolivianischen Westkordillere beschrieben wurden. Aus welchem Mantelreservoir das Mantel-He (He_{mag}) stammt, ist daraus jedoch nicht abzuleiten, da sowohl ein mehr oder weniger an U/Th-angereicherter asthenosphärischer Mantelkeil als auch ein alter und/oder angereicherter SCLM als He_{mag} -Quelle infrage kommen.

Ebenso variabel ist auch der He_{rad} -Ursprung, denn He_{rad} kann sowohl aus der Kruste als auch aus dem SCLM oder asthenosphärischen Mantel stammen, je nachdem ob und in welchem Reservoir eine U/Th-Anreicherung vorliegt. Sicher ist nur, dass bei der Migration der Gase und Fluide durch die Kruste krustales He_{rad} akkumuliert wurde, so dass von einem primär höheren ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ausgegangen werden muss.

Anders als bei He ist es anhand von Ne-Isotopensignaturen bisher nur vereinzelt gelungen in kontinentalen Thermalwässern MORB-ähnliches Ne_{mag} nachzuweisen (z. B. *BALLENTINE & O'NIONS, 1992*; *XU ET AL., 1995*; *DUNAI & PORCELLI, 2002*; *BALLENTINE ET AL., 2005*). Das gleiche gilt auch für Thermalwässer aus Subduktionszonen und dem *Back-arc*-Bereich (z. B. *NAKAI ET AL., 1997*; *PEDRONI ET AL., 1999*). Das liegt daran, dass die primären Ne_{mag} -Signaturen hauptsächlich von atmosphärischem Ne_{atm} und mitunter auch von krustalem bzw. nukleogenem Ne_{nuc} überlagert werden.

In einigen der hier untersuchten Proben wurden Ne-Isotopenverhältnisse gemessen, die als Ne_{mag} -Isotopensignatur interpretiert werden könnten. So sind in 6 von 7 Wasserproben (bis auf die Probe Pozo-3) und 2 von 11 Gasproben (Cu 19, Cu 54) die ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ gegenüber $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$ erhöht, wobei sich die Werte außerhalb der Fehlergrenzen vom Luftverhältnis unterscheiden. Da diese Proben jedoch im 2σ -Bereich stets auch mit der Massenfraktionierungslinie vereinbar sind, ist eine fraktionierungsbedingte Ursache der ${}^{20}\text{Ne}$ -Erhöhung relativ wahrscheinlich, zumal die Ne-Isotopenverhältnisse der Wasserproben Tat-2 und Cu 21 mit großer Sicherheit als fraktioniert gelten können (Abb. 41a). Dass möglicherweise auch die Ne-Isotopensignatur der Gasprobe Cu 19 durch Fraktionierung beeinflusst wurde, legen zumindest die Ar-Isotopenverhältnissen der Probe nahe (Abb. 42).

Um Aussagen über unterschiedliche Edelgasflüsse in den südlichen Zentralanden machen zu können, wurden die in dieser Arbeit ermittelten ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ und ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ zusammen mit den von *HILTON ET AL. (1993)* und *HOKE ET AL. (1994)* publizierten Werten aus der Puna, der Westkordillere, dem Altiplano, dem Salta-Becken und der Ostkordillere in dem von *LUPTON (1983)* eingeführten ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ vs. ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ -Diagramm (Abb. 51) visualisiert.

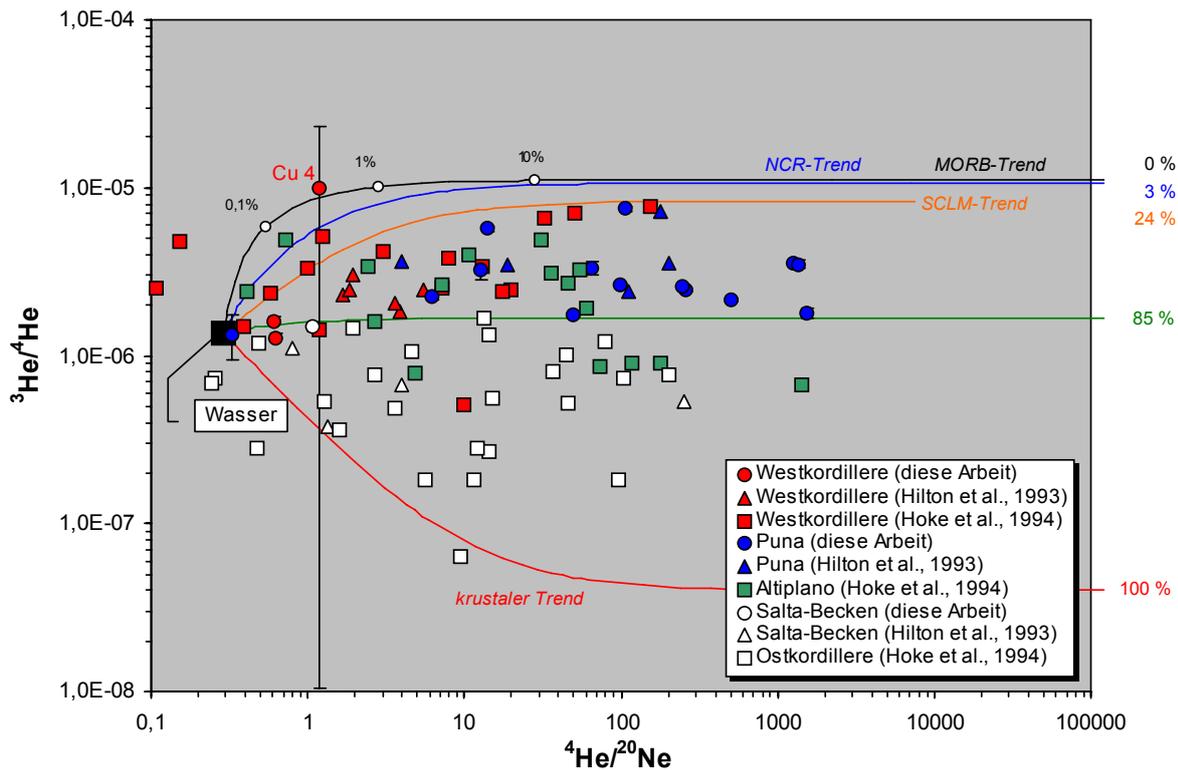


Abb. 51: Im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Diagramm (modifiziert nach LUPTON, 1983) werden die Messwerte der Gas- und Wasserproben mit den von HILTON ET AL. (1993) und HOKE ET AL. (1994) publizierten Werten aus diversen zentralandinen Regionen verglichen. Zur Modellierung wurden als Mischungsendglieder die Werte von MORB, der durchschnittlichen kontinentalen Kruste (beide von ALLÈGRE ET AL., 1987), von NCR-Basalten (NIEDERMANN & BACH, 1998), vom SCLM (DUNAI & BAUR, 1995) sowie von in 4.000 m ü. NN und bei 40°C Wassertemperatur mit Luft equilibriertem Wasser verwendet. Die zu den Mischungslinien gehörigen Prozentzahlen bezeichnen den krustalen Anteil.

In Abb. 51 sind die Werte auf ein einfaches 3-Komponentenmodell bezogen, nach dem sich krustale, magmatische und atmosphärische Endglieder mischen. Mischungsendglieder sind die mittleren $^3\text{He}/^4\text{He}$ und $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ von MORB, der kontinentalen Kruste (beide nach ALLÈGRE ET AL., 1987) und von in 4.000 m Höhe, bei 40°C Wassertemperatur mit Luft im Gleichgewicht stehendem Wasser ($^3\text{He}/^4\text{He} = 1,36 \times 10^{-6}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0,291$), das eine Leitfähigkeit von ~ 5 mS/cm besitzt. Daraus errechnet wurden die Mischungslinien für Wasser mit MORB (ohne krustalen He-Anteil), mit NCR-Basalt (~ 3 % krustaler He-Anteil, nach NIEDERMANN & BACH, 1998), mit dem SCLM (~ 24 % krustaler He-Anteil, nach DUNAI & BAUR, 1995) und für Wasser mit etwa 15 % magmatischem und 85 % krustalem He-Anteil. Im Diagramm dargestellt sind, neben den Mischungslinien und eigenen Messwerten, die Werte von HILTON ET AL. (1993) aus der Puna, der Westkordillere und dem Salta-Rift sowie die Werte von HOKE ET AL. (1994) aus dem Altiplano, der West- und der Ostkordillere.

Wie die Werteverteilung in Abb. 51 illustriert, besitzen die Puna-Proben durchschnittlich höhere $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ als die der anderen Regionen, sie sind also wesentlich geringer von Luft beeinflusst. Da von allen Bearbeitern die gleiche Beprobungstechnik angewandt wurde, sind die Unterschiede sicher nicht methodischen Ursprungs. Stattdessen kann als Ursache für die hö-

heren $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ von einem stärkeren He-Ne-Fluss in der Puna ausgegangen werden, denn wie aus Tab. 16 und 17 (s. Anhang) hervor geht, sind hohe $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ zumeist an hohe $[^4\text{He}]$ und $[^{20}\text{Ne}]$ gekoppelt. Das erklärt auch, warum bei der Kontamination mit geringen Luftmengen die $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ nur einer geringfügigen Änderung unterliegen.

Abhängig ist die Höhe der Edelgasflüsse aus dem Mantel besonders von tektonischen und strukturellen Faktoren in der Kruste. So kommen als bevorzugte Migrationswege der Mantelgase durch die Puna-Kruste vor allem tief reichende Störungen infrage, welche durch die subduktionsbedingte kontinuierliche Segmentierung der kontinentalen Kruste und eine anhaltende Exhumierung des Puna-Plateaus in Verbindung mit Extensionstektonik beständig aktiviert werden und so einen schnellen und kontaminationsarmen Aufstieg der Gase ermöglichen. Als Folge der unterschiedlichen Krustenverkürzung in Puna und Altiplano (*ALLMENDINGER ET AL., 1997*) können aber auch abweichende Krustenstrukturen Einfluss auf die Gas- und Fluidmigration haben. Zudem besteht *YUAN ET AL. (2000)* und *HEIT (2005)* zufolge bei der Krustenmächtigkeit beider Regionen eine Differenz von etwa 5 km, so dass die Unterschiede in den Gasflüssen z. T. auch darauf zurückgeführt werden können.

Regionale Unterschiede existieren darüber hinaus bei den $^3\text{He}/^4\text{He}$ der Proben. So trennt die 85 %-Mischungslinie die Werte der Puna und der Westkordillere relativ scharf von denen der Ostkordillere ($^3\text{He}/^4\text{He} \leq 1,2 R_a$; *HOKE ET AL., 1994*) und dem Salta-Becken ($^3\text{He}/^4\text{He} \leq 1,1 R_a$; *HILTON ET AL., 1993*), während die Altiplano-Werte (*HOKE ET AL., 1994*) eine Position etwa zwischen beiden Gruppen einnehmen. Folglich sind die Proben der Ostkordillere und des Salta-Beckens stark, die des Altiplano etwas weniger stark und die der Westkordillere wie der Puna am geringsten radiogen beeinflusst. Die beiden letzteren besitzen dadurch durchschnittlich höhere He_{mag} -Anteile, wobei alle weniger stark atmosphärisch beeinflussten Werte zwischen der 85 %- und der 24 %-Mischungslinie liegen. Damit kann die bereits von *HILTON ET AL. (1993)* im Übergang von der E-Puna zum Salta-Becken festgestellte starke $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Abnahme, die von *HOKE ET AL. (1994)* auch an der Grenze Altiplano-Ostkordillere beschrieben wurde, bestätigt werden.

Als Ursache für die geringen $^3\text{He}/^4\text{He}$ in der Ostkordillere wird von *HOKE ET AL. (1994)* und *LAMB & HOKE (1997)* die Unterschiebung des relativ dicken und kalten brasilianischen Schildes nach W unter die Ostkordillere und die daraus resultierende Verdickung der Kruste um etwa 10 km diskutiert. Wie jüngste Untersuchungen von *HEIT (2005)* zeigen, ist anscheinend auch die Region östlich der Puna vom brasilianischen Schild unterschoben worden, was die geringen $^3\text{He}/^4\text{He}$ im Salta-Becken erklären würde.

Die höchsten $^3\text{He}/^4\text{He}$ lassen sich in der mittleren Puna lokalisieren, im Bereich um den Vulkan Tuzgle. Das bestätigt auch das von *HILTON ET AL. (1993)* in Gasen aus dem Baño Tuzgle gemessene $^3\text{He}/^4\text{He}$ von $5,2 R_a$. Bei einer Mächtigkeit der Kruste von ~ 65 km im Bereich der Puna (*YUAN ET AL., 2000*; *HEIT, 2005*; *HEIT ET AL., 2007*) ist das für Gas- und Wasserproben vergleichsweise hoch und spricht entweder für einen schnellen Aufstieg größerer Mengen von Gasen oder gasreichen Fluiden aus dem Mantelkeil über tief reichende Störungen, oder für die

Existenz eines entgasenden Reservoirs junger Mantelschmelzen in der Kruste. Ein starkes Argument für die Gegenwart von Mantelschmelzen ist die von *SCHURR (2001)* bzw. *SCHURR ET AL. (2003)* beschriebene Anomalie hoher seismischer Dämpfung in der unteren bis mittleren Kruste dieser Region (Abb. 52). Allerdings ist es mit seismischen Methoden nicht möglich Fluide und Schmelzen zu unterscheiden. Dass die jüngsten Laven des Vulkans Tuzgle relativ hohe Mantelschmelzanteile besitzen, kann jedoch auch anhand der hohen $^3\text{He}/^4\text{He}$ dieser Gesteine nachgewiesen werden (s. Kap. 6.4.2.5).

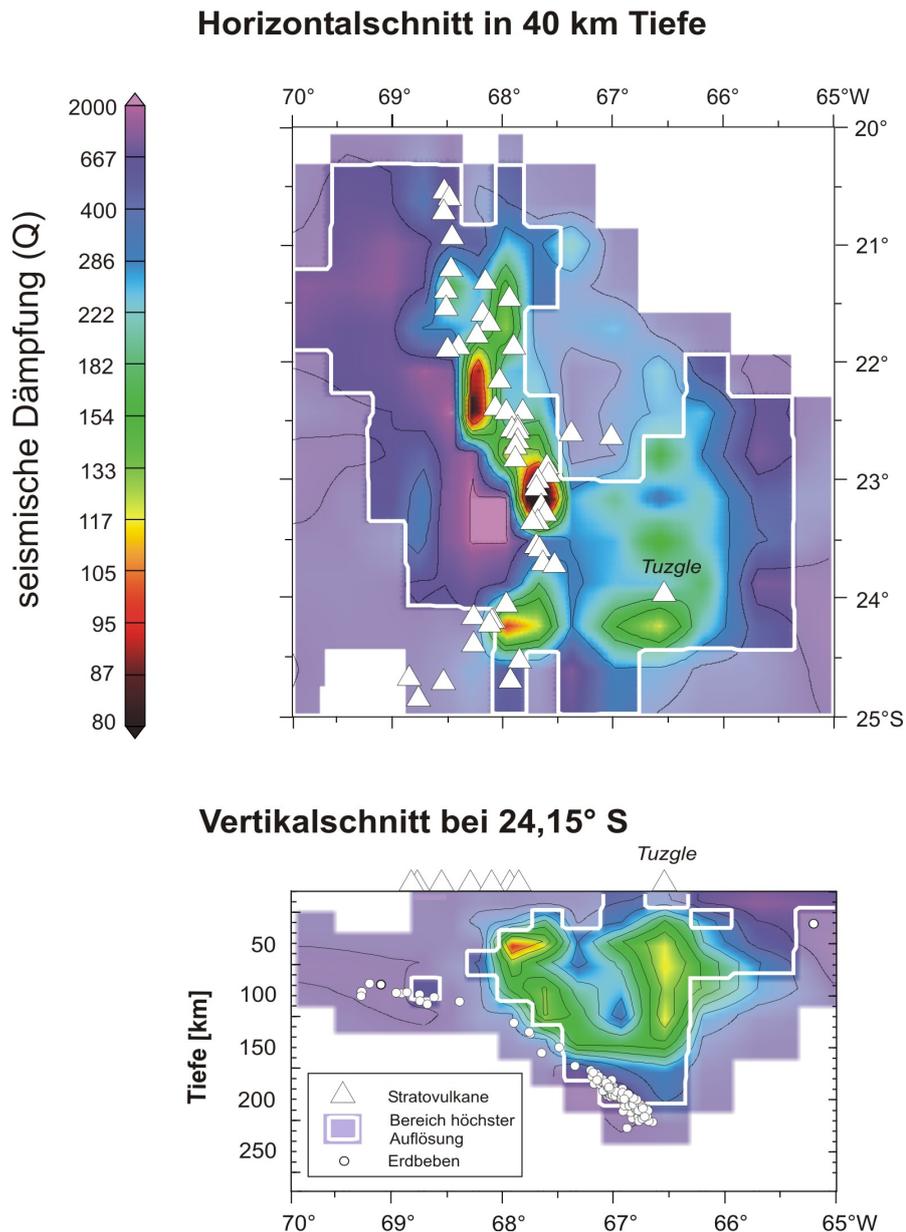


Abb. 52: Darstellung der seismischen Dämpfung zwischen 20° -25° S und 65° - 70° W (Westkordillere, südlicher Altiplano und nördliche bis mittlere Puna) in 40 km Krustentiefe nach *SCHURR (2001)*. Diese illustriert, dass die Zonen mit der stärksten seismischen Dämpfung im aktiven *Arc* liegen, dass aber auch in der Umgebung des *Back-arc*-Vulkans Tuzgle die seismische Dämpfung vergleichsweise hoch ist. (Die von der weißen Linie eingegrenzte Fläche markiert den Bereich höchster Auflösung, die Dreiecke symbolisieren die Stratovulkane.)

Bisher einzigartig in den Anden ist, dass ein solches He_{mag} -Maximum in Wässern aus dem *Back-arc*-Bereich, ca. 80 km östlich des *Arc* und etwa 200 km über der seismisch aktiven Zone nachgewiesen werden konnte. Basierend auf Analysen aus den mittleren und südlichen Anden von HOKE ET AL. (1994) und HILTON ET AL. (1993) ging man bislang davon aus, dass entsprechende Anomalien stets an den aktiven magmatischen Bogen gebunden sind. So wurden vergleichbare Werte bis jetzt nur im *Arc* der CVZ zwischen 19° und 21° S (HOKE ET AL., 1994) sowie im *Arc* der SVZ zwischen 38° und 41° S (HILTON ET AL., 1993) gemessen und sind auch aus dem *Back-arc*-Bereich der SVZ bisher nicht bekannt. Indes sind $^3\text{He}/^4\text{He} > 4 R_a$ auch in den Thermalwässern der Westkordillere selten und bislang nur aus dem chilenisch-bolivianischen Abschnitt nahe der Vulkane Guallatire, Irrutupuncu und Isluga (HOKE ET AL., 1994) dokumentiert. Alle übrigen Wässer aus dem *Arc* besitzen zumeist $^3\text{He}/^4\text{He} < 3 R_a$ (s. Abb. 50), entweder aufgrund einer geringeren Zufuhr an He_{mag} oder einer stärkeren Kontamination mit He_{rad} .

Am stärksten mit radiogenen Edelgasnukliden kontaminiert werden die Mantelgase wahrscheinlich in Regionen mit existierenden Krustenschmelzen. Eine solche Zone, die ALVZ (engl.: „*Altiplano low-velocity zone*“), wurde von YUAN ET AL. (2002) in der Oberkruste von Westkordillere und Altiplano zwischen 20° und 24° S postuliert. Damit assoziiert ist der APVC (engl.: „*Altiplano-Puna volcanic complex*“; DE SILVA, 1989) im Dreiländereck Chile-Argentinien-Bolivien, dem der überwiegend auf krustalen Schmelzen basierende Vulkanismus in der Region zugeordnet wird (LINDSAY, 1999; SCHMITT, 1999). Dass eine solche Zone rezent auch in der Puna existiert, bestätigen seismologische Messungen von HEIT (2005).

Die abseits des Tuzgle in der Puna gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ (0,87 - 2,6 R_a) sind zwar zumeist ebenfalls erhöht, aber deutlich geringer als die Maximalwerte. Das gilt ebenso für die Werte von HILTON ET AL. (1993). Mit 0,48 - 3,6 R_a bleibt auch der von HOKE ET AL. (1994) im Altiplano ermittelte Wertebereich unter den Tuzgle-Werten, auch wenn die Werte teilweise etwas erhöht sind. Unter anderen Gesichtspunkten gehören die von den Autoren dem Altiplano zugeordneten Maximalwerte jedoch zur Westkordillere (s. Abb. 50), was zwar den erhöhten He_{mag} -Fluss im *Arc* bestätigt, nicht aber dessen Existenz im Altiplano beweist. Wie auch immer, gegenüber dem Salta-Becken und der Ostkordillere sind die $^3\text{He}/^4\text{He}$ aus der Westkordillere, der Puna und dem Altiplano relativ hoch.

Damit sind die Edelgasisotopensignaturen der geothermalen Wässer und Gase aus den mittleren bis südlichen Zentralanden - trotz einer Krustenmächtigkeit von 60 - 65 km (YUAN, 2000; HEIT, 2005; HEIT ET AL., 2007) und somit starker atmosphärischer wie krustaler Beeinflussung - durchaus als *Tracer* für Mantelgasflüsse verwendbar.

6.4.2 Edelgase aus Mineralseparaten

6.4.2.1 *Beprobung und Gasextraktion*

Um in den post-miozänen *Back-arc*-Vulkaniten der Puna den Mantelbeitrag der Edelgase bestimmen zu können, wurden insgesamt 36 Proben von 20 Lokalitäten aus dem *Back-arc*-Bereich und einer aus dem Salta-Becken analysiert. Die Messungen erfolgten zumeist an separierten, geätzten und gereinigten Olivin-Phänokristallen. In den Proben An-74b und Tuz wurden wegen zu geringer Olivin-Mengen zudem Pyroxen-Phänokristalle analysiert. Bei der Salta-Rift-Probe A-104 handelt es sich um Olivin-Xenokristalle eines Mantelperidotits, der von LUCASSEN ET AL. (2005) beprobt und beschrieben wurde.

Um die Edelgasisotopensignaturen der Gesteinsproben im MS bestimmen zu können, müssen die Edelgase zuvor aus den Mineralen extrahiert werden. Da es nötig war, die bei der Kristallisation eingeschlossenen primären Edelgase von den im Mineral durch Spallation oder radioaktiven Zerfall sekundär gebildeten Edelgasnukliden zu trennen, erfolgte die Entgasung in zwei verschiedenen Verfahren. Dabei handelt es sich um ein thermisches und ein mechanisches Extraktionsverfahren. Thermisch entgast wurden insgesamt 7 Proben in zwei Stufen bei 1.000°C und 1.700 bzw. 1.800°C. Mechanisch entgast wurden alle 24 Proben, was in Einzelfällen auch verschiedene Aliquots einer Probe betraf (z. B. Pom-1a, Pom-1b, Pom-1c). Die verwendete Probenmenge lag abhängig vom Gehalt an Phänokristallen in den Gesteinen stets zwischen 0,3 und 1,8 g.

Bei der *thermischen Extraktion* werden alle volatilen Bestandteile der Olivine/Pyroxene entgast, z. B. von Fehlstellen im Kristallgitter, aus Fluideinschlüssen usw.. Dabei werden auch die nach der Kristallisation durch Kernprozesse in-situ gebildeten Edelgasnuklide freigesetzt, die fast ausschließlich im Kristallgitter der Minerale vorkommen.

Die *mechanische Extraktion* setzt dagegen vorwiegend die Gase aus den Gas- und Fluideinschlüssen frei. Die im Kristallgitter eingebauten Edelgase werden bei dieser Methode gewöhnlich nicht aufgeschlossen und verbleiben im Mineralrückstand. Da in den Einschlüssen keine signifikanten Mengen an Targetelementen für die Produktion kosmogener oder nukleogener Edelgase vorhanden sind und die Diffusion von Edelgasen aus dem Kristallgitter in die Fluideinschlüsse von Olivinen und Pyroxenen vernachlässigbar ist (s. Kap. 6.4.2.3), können die mechanisch extrahierten Edelgase als weitestgehend unbeeinflusst von sekundärer Produktion durch Kernprozesse gelten.

6.4.2.2 *Thermisch extrahierte Edelgase*

Wie die u. a. von ALTHAUS (2000) durchgeführten Messungen an thermisch extrahierten Edelgasen aus Olivin, Pyroxen und Amphibol zeigen, werden erst über 800°C signifikante Edelgasmengen freigesetzt. Die thermische Entgasung der hier verwendeten Minerale erfolgte daher jeweils zweistufig bei Temperaturen von 1.000° und 1.800°C (bei A-104 technisch bedingt bei 1.700°C). Die in jeder Temperaturstufe freigesetzten Edelgase wurden analysiert

und daraus die entsprechenden Gesamtkonzentrationen und Isotopenverhältnisse errechnet (s. Anhang, Tab. 18).

6.4.2.2.1 Helium

In der 1.000°C-Fraktion wurden in den *Back-arc*-Proben Diab-a, Diab-b, FdA, Cai, Chor und Pom [^4He] von $0,046 \times 10^{-8}$ bis $0,49 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ bestimmt. Diese Proben setzten bei 1.800°C z. T. mehr als eine Größenordnung höhere [^4He] frei, mit Werten zwischen $1,7 \times 10^{-8}$ und $8,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Abweichend davon beträgt die [^4He] in der 1.000°C-Fraktion der *Salta-Rift*-Probe A-104 $1,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ und in der 1.700°C-Fraktion $0,53 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Aus dieser Probe wird also bei niedrigen Temperaturen mehr ^4He freigesetzt als bei höheren. Die aus den verschiedenen Temperaturfraktionen errechneten ^4He -Gesamtkonzentrationen aller thermisch extrahierten Proben liegen bei [^4He] = $1,7 - 8,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$.

Dass in der 1.000°C-Fraktion vorwiegend kosmogenes He freigesetzt wurde, belegen die in den Proben Diab-a, Diab-b, FdA, Cai und Chor gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$, die dieser Fraktion 39 - 420 R_a und in der 1.800°C-Fraktion 7,6 - 21 R_a betragen. Kosmogenes ^3He und ^4He wird in den Olivinen infolge Spallationsreaktionen durch kosmische Bestrahlung im Verhältnis $\sim 1:5$ gebildet (s. Kap. 6.1.1.1). Bevorzugt eingebaut wird dieses im Kristallgitter der Minerale auf Fehlstellen und Zwischengitterplätzen, die es vorwiegend bei $< 1.000^\circ\text{C}$ verlässt (z. B. SCHÄFER ET AL., 1999). Dagegen werden die bei der Kristallisation primär eingebauten Edelgase verstärkt erst bei Temperaturen $> 1.000^\circ\text{C}$ freigesetzt. Das dokumentieren die niedrigeren $^3\text{He}/^4\text{He}$ bei insgesamt relativ hohen [^4He] in der 1.800°C-Fraktion. In diesen geographischen Breiten und Höhen $> 4.000 \text{ m ü. NN}$ reicht eine Gesteinsbedeckung von 50 - 100 cm offensichtlich nicht aus, um die kosmische Strahlung über einen Zeitraum von mehr als 100.000 Jahren gut genug abzuschirmen (vgl. WÖRNER ET AL., 2000A).

Im Unterschied dazu sind die $^3\text{He}/^4\text{He}$ der Proben Pom-1 und A-104 in beiden Temperaturfraktionen vergleichsweise niedrig ($^3\text{He}/^4\text{He} < 6 R_a$). Wie der Vergleich mit den bei der mechanischen Entgasung gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ zeigt (s. Kap. 6.4.2.3.1), sind in der Probe A-104 jedoch ebenfalls signifikante He_{cos} -Mengen gebildet worden. Pom-1 kann daher als einzige Probe gelten, die von kosmischer Strahlung unbeeinflusst ist. Ursache dafür ist die $> 2 \text{ m}$ mächtige Bedeckung und seitliche Abschirmung der Probe.

6.4.2.2.2 Neon

Auch in den [^{20}Ne] unterscheiden sich die gemessenen Proben stark, wobei die Werte um mehr als eine Größenordnung differieren. Während in Pom-1, Chor, Cai, FdA, Diab-a und Diab-b [^{20}Ne] = $74,0 - 260 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ vorliegen, enthält A-104 nur [^{20}Ne] = $5,76 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Die höchsten [^{20}Ne] wurden in der Probe Cai aus der Arizaro-Region gemessen. Dass die Proben dieser Region generell relativ hohe [^{20}Ne] besitzen, belegen auch die mechanisch extrahierten [^{20}Ne] (Kap. 6.4.2.3.2). Entsprechend den Schwankungen der ^{20}Ne -Gesamtkonzentration in den thermisch entgasten Proben ist auch die in den einzelnen Heizschritten freigesetzte ^{20}Ne -Menge variabel (s. Anhang, Tab. 18).

Im Unterschied zu He ist das bei 1.000°C freigesetzte Ne jedoch stärker atmosphärisch beeinflusst. So besitzen Pom-1, Diab-a und Diab-b Ne-Isotopenverhältnisse, die im Fehlerbereich mit Luft ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,80$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,029$) vereinbar sind (Abb. 53a und b). Alle übrigen Proben der 1.000°C-Fraktion sind zwar signifikant von Luft verschieden, liegen im Vergleich zur 1.800°C-Fraktion aber relativ nahe bei Luft (vgl. SCHÄFER ET AL., 1999).

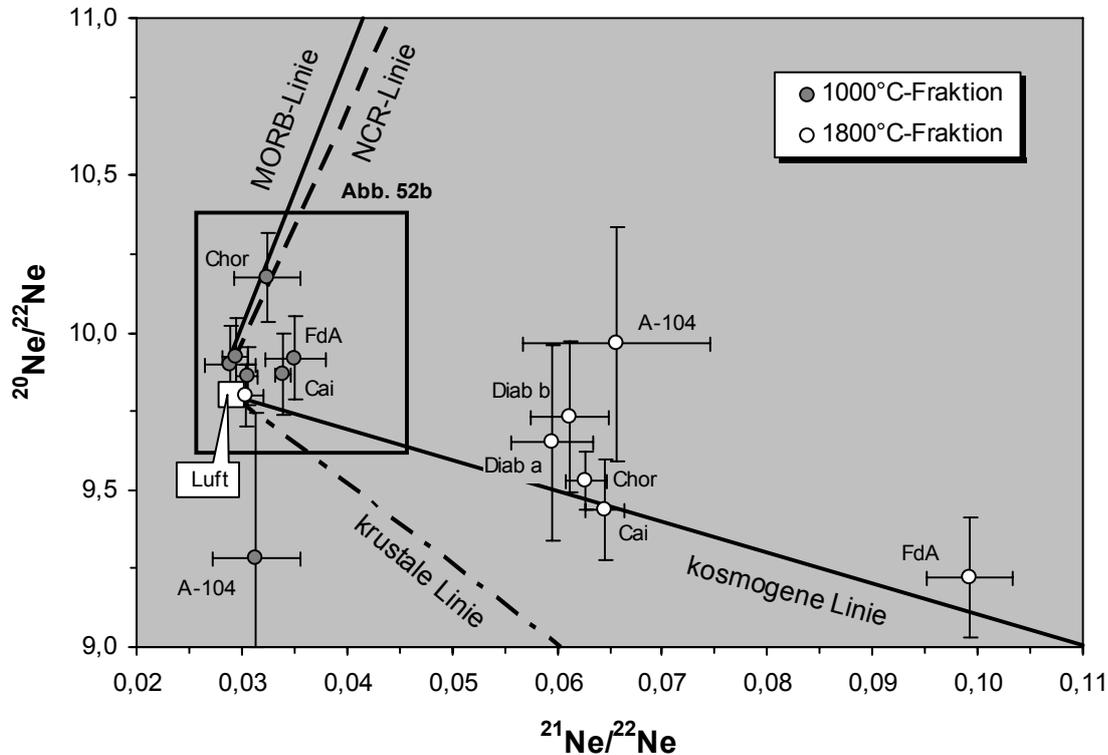


Abb. 53a: Im Ne-3-Isotopendiagramm sind die bei 1.000° und 1.800°C gemessenen $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ abgebildet. Dabei wird deutlich, dass die 1.000°C-Fractionen stärker durch atmosphärisches Ne und die 1.800°C-Fractionen überwiegend durch kosmogenes Ne beeinflusst sind. Zur Bestimmung des Ne-Ursprungs wurden die NCR-Linie nach NIEDERMANN & BACH (1998), die MORB-Linie nach SARDA ET AL. (1988), die kosmogene Linie für Pyroxen nach SCHÄFER ET AL. (1999) und die krustale Linie nach KENNEDY ET AL. (1990) mit der mittleren Ne-Isotopensignatur von Luft dargestellt.

Unabhängig davon lässt sich in dem bei 1.000°C freigesetzten Gas von Chor eine MORB-ähnliche Ne-Komponente nachweisen. Das geht aus der Lage des Probenpunktes nahe der MORB- bzw. NCR-Linie in Abb. 53a, b hervor. Die Ne-Isotopensignatur der Proben Cai und FdA kann dagegen als Mischung aus einer MORB-ähnlichen mit einer kosmogenen Komponente interpretiert werden.

Mit einem signifikant kleineren $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ als Luft in der 1.000°C-Fraktion ist A-104 eine Ausnahme. Da dieses Wertepaar im Fehlerbereich jedoch die krustale Linie in Abb. 53a schneidet, ist von einem bedeutenden Anteil an nukleogenem Ne in der Probe auszugehen. Wahrscheinlich basiert die Lage des Probenpunktes sogar auf einer deutlich steiler abfallenden kosmogenen Linie. Eine solche kosmogene Linie, deren Steigung vom gesteinspezifischen $^{18}\text{O}/^{19}\text{F}$ -Verhältnis abhängt, ist zusammen mit dem kretazischen Alter der Probe ein starkes Argument für einen hohen Anteil an in-situ produziertem Ne_{nuc} .

Dass die meisten Proben auch intensiver kosmischer Bestrahlung ausgesetzt waren, wird an den Ergebnissen der 1.800°C-Heizstufe sichtbar. So fallen die $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ dieser Fraktion gegenüber den bei 1.000°C freigesetzten Gasen deutlich höher aus, während die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ nur geringfügig niedriger sind. Bis auf die Werte von A-104 sind alle bei dieser Heizstufe gemessenen Proben im Fehlerbereich mit der kosmogenen Linie vereinbar. Zwar ist bisher noch keine kosmogene Linie konkret für Olivin bestimmt worden, die Pyroxen-Linie von *SCHÄFER ET AL. (1999)* sollte davon aber nur unwesentlich abweichen, auch wenn die Werte der 1000°C-Fraktion etwas näher an der flacher abfallenden Olivin-Linie liegen dürften.

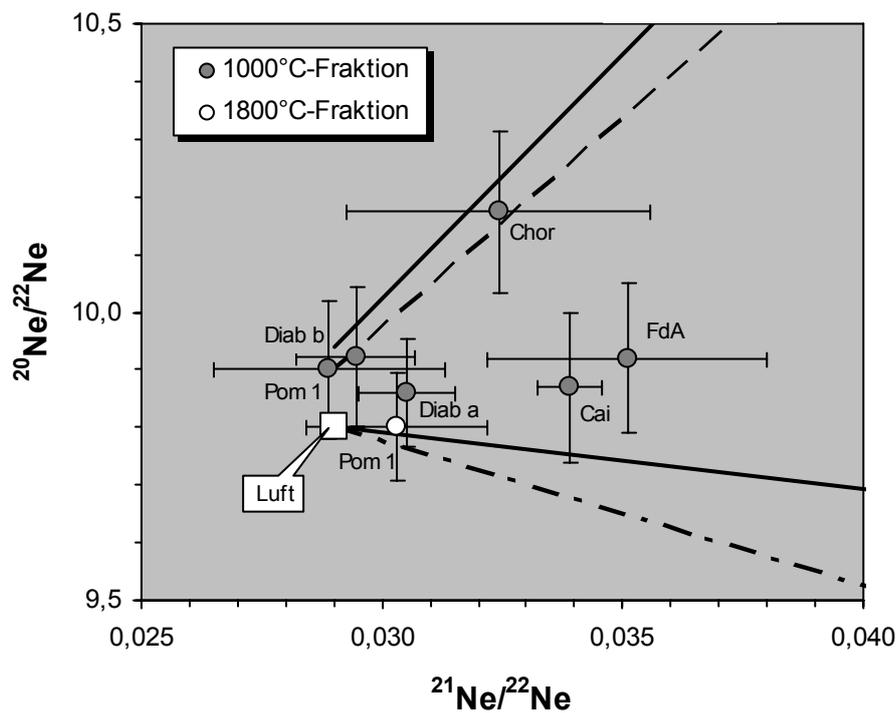


Abb. 53b: Detailausschnitt aus Abb. 53a mit einigen bei der thermischen Extraktion gemessenen Ne-Isotopenverhältnissen.

Dass He_{cos} bevorzugt bei Temperaturen $< 1.000^\circ\text{C}$ entgast, Ne_{cos} aber erst bei $> 1.000^\circ\text{C}$, wurde erstmalig von *SCHÄFER ET AL. (2000)* beschrieben und erfährt durch die hier gewonnenen Ergebnisse seine Bestätigung. Folglich lassen sich die meisten Ne-Isotopenverhältnisse der 1.800°C-Fraktion als eine Mischung aus einer atmosphärischen und einer kosmogenen Komponente erklären. Dass die untersuchten Gesteine relativ intensiver kosmischer Bestrahlung ausgesetzt waren, wird am hohen ^{21}Ne -Überschuss der Werte gegenüber $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$ deutlich. Dabei fällt auch auf, dass in den bei 1.800°C freigesetzten Gasen von Chor, Cai, Diab-a, Diab-b und A-104 die $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ähnlich stark von Luft abweichen, während das Verhältnis in Probe FdA wesentlich höher ist. Da letztere mit $0,6 \pm 0,1$ Ma (*RISSE ET AL., ACCEPTED*) relativ jung ist, lässt sich die Differenz auf die gegenüber den anderen Proben deutlich geringere Abschirmung im Gelände zurückführen.

Verglichen mit den Proben Chor, Cai, Diab-a und Diab-b weist die bei 1800°C entgaste Probe A-104 zwar einen ähnlichen ^{21}Ne -Überschuss auf, wie Abb. 53a zeigt, weichen die Werte

der Probe jedoch durch ein relativ hohes $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ signifikant von der kosmogenen Linie ab. Zusammen mit dem in der 1000°C-Fraktion von A-104 angezeigten Ne_{nuc} -Gehalt lässt sich daraus eine Mischung einer nukleogenen mit einer atmosphärischen und einer MORB-ähnlichen Ne-Komponente ableiten. Dass dazu sicher auch eine kosmogene Ne-Komponente gehört, ist aus dem in der Probe vorhandenen He_{cos} zu schließen (s. Abs. 6.4.2.2.1).

Die Bilanz der Ne-Isotopenmessungen ist, dass - durch die zu geringe Abschirmung der meisten Proben - die in den Gas- und Fluideinschlüssen enthaltenen primären Ne-Signale von in der Kristallmatrix gebildetem kosmogenen Ne überlagert werden und die thermische Entgasung für diese Proben somit ungeeignet ist.

6.4.2.2.3 Argon

Wie bei He und Ne unterscheiden sich die in den Proben gemessenen $[\text{}^{40}\text{Ar}]$ entsprechend der Entgasungstemperatur. So besitzen die Proben Diab-a, Diab-b, Chor, Pom-1, FdA und Cai in der 1.000°C-Fraktion mit $[\text{}^{40}\text{Ar}] = 1,30 - 10,45 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ geringere $[\text{}^{40}\text{Ar}]$ als in der 1.800°C-Fraktion ($[\text{}^{40}\text{Ar}] = 5,06 - 19,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$). Nur in der Probe A-104 ($[\text{}^{40}\text{Ar}]^{1000^\circ\text{C}} = 11,28 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$; $[\text{}^{40}\text{Ar}]^{1800^\circ\text{C}} = 2,54 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$) ist das umgekehrt (s. Abb. 54).

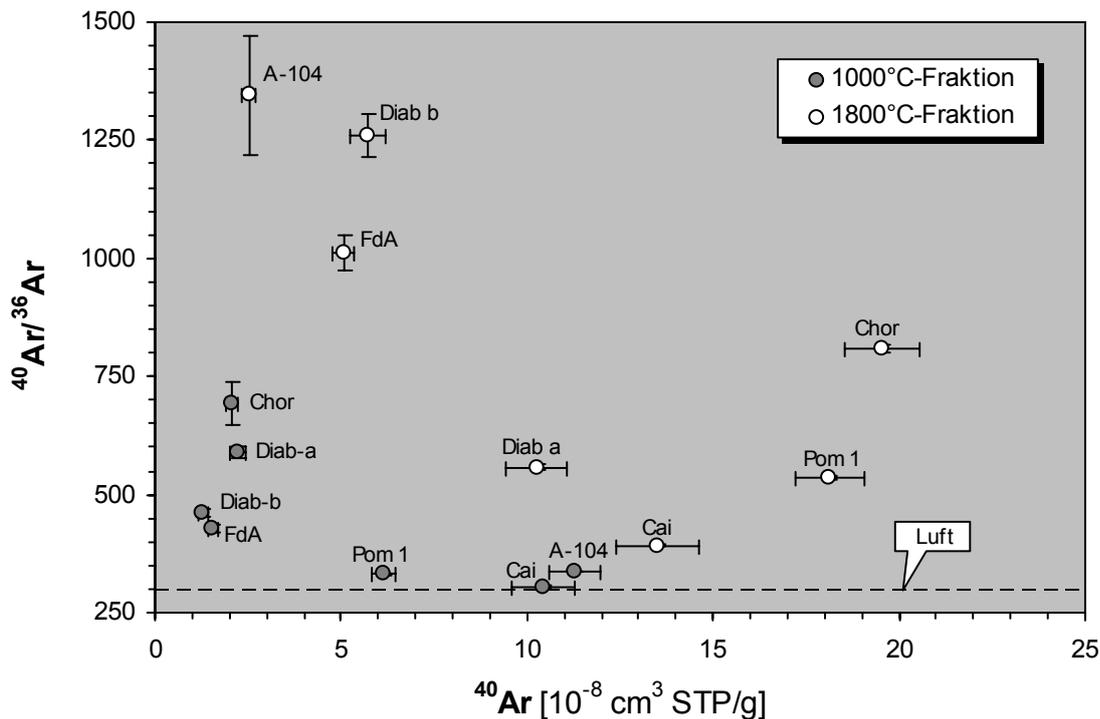


Abb. 54: Im Diagramm wird deutlich, dass bei 1.800°C zumeist wesentlich höhere $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gemessen wurden als bei 1.000°C. Mit steigenden $[\text{}^{40}\text{Ar}]$ sinken die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ beider Temperaturfraktionen tendenziell gegen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 295,5$, was mit zunehmender Luft-Kontamination erklärt werden kann. Dass die Proben Chor und Pom-1 in der 1.800°C-Fraktion von diesem Trend abweichen, weist auf eine heterogene Ar-Isotopensignatur in der Magmenquelle hin.

In beiden Temperaturstufen wurden darüber hinaus die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ der Proben ermittelt. In der 1000°C-Fraktion ergab das Werte von 305,4 bis 694 und in der 1.800°C-Fraktion von 391,8

bis 1345. Mit Ausnahme von Probe Diab-a, deren $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})^{1000^\circ\text{C}} > (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})^{1800^\circ\text{C}}$ ist, wurden damit in der ersten Temperaturstufe deutlich geringere $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gemessen, als in der zweiten. Dass die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ der 1.000°C-Fraktion mit ansteigenden $[^{40}\text{Ar}]$ absinken und gegen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 295,5$ (NIEB, 1950) tendieren, geht aus Abb. 54 hervor. Dies gilt prinzipiell auch für die 1.800°C-Fraktion, mit der Einschränkung, dass Pom-1 und Chor trotz der höchsten ermittelten $[^{40}\text{Ar}]$ relativ hohe $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ besitzen und damit vom allgemeinen Trend abweichen.

Somit sind hohe $[^{40}\text{Ar}]$ allgemein als Ausdruck einer Beeinflussung durch atmosphärisches Ar_{atm} zu bewerten, wobei diese Komponente, wie die vergleichsweise geringeren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in der 1.000°C-Fraktion dokumentieren, bevorzugt in der 1.000°C-Stufe freigesetzt wird. Entsprechend sind die bei 1.800°C gemessenen Werte von Pom-1 und Chor durch höhere primäre $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vor der Luft-Kontamination zu erklären.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Laven nicht einer Magmenquelle mit einer homogenen Ar-Signatur entstammen und, dass diese unterschiedlich stark mit Luft kontaminiert sind. Wie hoch der $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ -Anteil an $^{40}\text{Ar}_{\text{gemessen}}$ ist, wurde folgendermaßen berechnet:

$$^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} = ^{36}\text{Ar}_{\text{gemessen}} \times (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$$

Die Kalkulation beruht auf der Annahme, dass alles ^{36}Ar aus der Luft stammt. Wie das Resultat zeigt, beträgt der $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ -Anteil in der 1.000°C-Fraktion etwa 43 - 97 % und in der 1.800°C-Fraktion etwa 22 - 75 %.

Welche Beziehung zwischen der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Signatur und $[^{36}\text{Ar}]$ in den thermisch extrahierten Proben besteht, wird im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $1/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm (s. Abb. 55) deutlich. Darin tendieren die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mit steigender $[^{36}\text{Ar}]$ prinzipiell gegen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$, wobei einzelne Wertegruppen verschiedenen Trends folgen. So bilden in der geringer von Luft beeinflussten 1.800°C-Fraktion sowohl Chor und Pom-1, als auch Diab-a, Diab-b, Cai und FdA Gruppen mit individuellen Trends. Abweichend davon folgen die Werte der 1.000°C-Fraktion einem eigenen Trend. Die Werte von A-104 passen zu keinem dieser Trends, was eine eigenständige Ar-Isotopensignatur im SCLM anzeigt und durch die metasomatische Überprägung in Verbindung mit dem kretazischen Alter des Gesteins erklärt werden kann.

Die unterschiedlichen Trends können interpretiert werden als: (1) Mischungen diverser $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Mantelendglieder mit Ar_{atm} , oder (2) Mischungen von verschiedenen $[^{36}\text{Ar}_{\text{mag}}]$ mit Ar_{atm} bei ähnlicher Ar-Isotopensignatur im Mantel. Das bedeutet, die Laven stammen entweder nicht aus der gleichen bzw. einer gleich alten Magmenquelle oder die $[^{36}\text{Ar}_{\text{mag}}]$ im Mantel ist sehr heterogen. In jedem Fall ist die Magmenquelle unterschiedlich stark mit Luft kontaminiert. Da jedoch eine postmagmatische Ar_{atm} -Kontamination der Proben weitgehend auszuschließen ist, stammt dieses entweder aus dem Mantel oder wurde beim Magmenaufstieg assimiliert. Wie auch immer, da die Messwerte in verschiedenen Aliquots einer Probe variieren, wie etwa in Diab-a und Diab-b, spricht das für die Existenz unterschiedlicher Generationen von Gas- und Fluideinschlüssen mit variabler Ar-Konzentration und -Isotopensignatur, was auf generatives Kristallwachstum zurückgeführt werden kann.

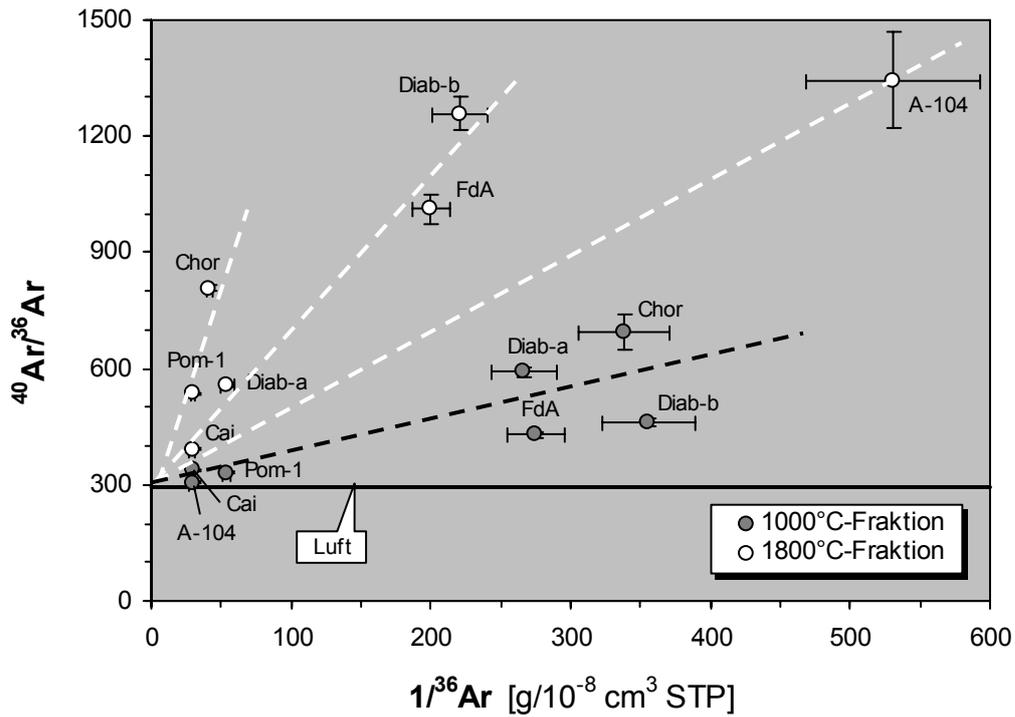


Abb. 55: Mit steigender [^{36}Ar] sinken in einer Temperatur-Fraktion die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$, wobei einzelne Gruppen spezifischen Trends folgen. Erklären lassen sich die Trends hin zu einem luftähnlichen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ entweder durch die Mischung unterschiedlicher $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ oder [$^{36}\text{Ar}_{\text{mag}}$] mit Ar_{atm} .

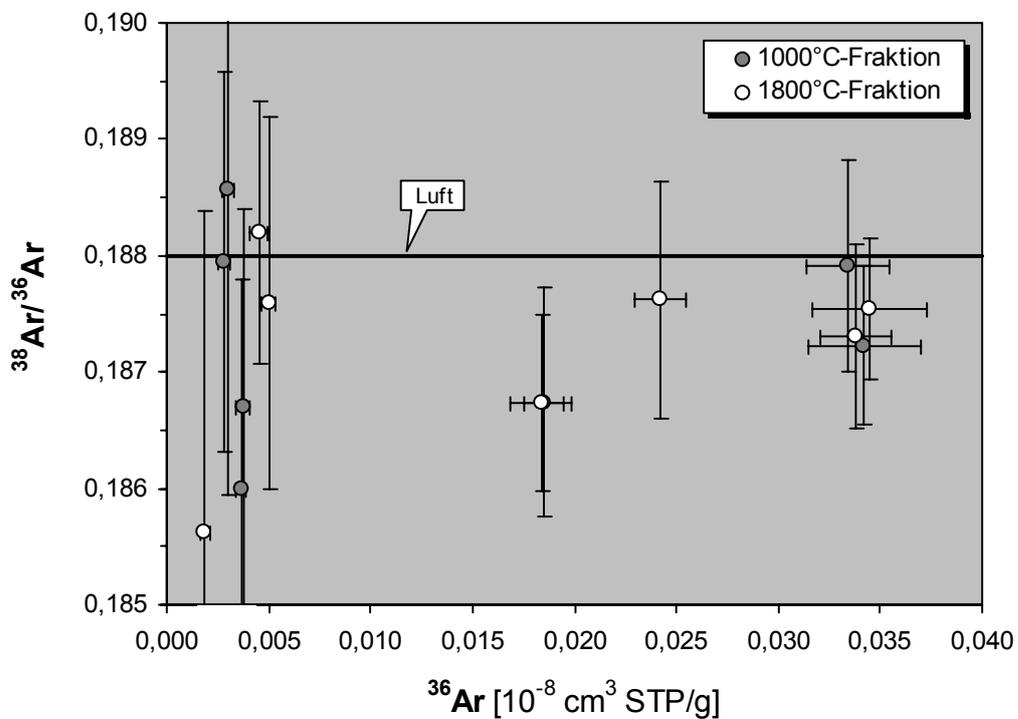


Abb. 56: Im $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. ^{36}Ar -Diagramm fällt auf, dass die meisten Werte zwar $< (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ sind, im Fehlerbereich aber mehrheitlich mit $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ überlappen. Zurückzuführen ist das wahrscheinlich auf Interferenzen von $^{36}\text{Ar}^+$ mit $^{12}\text{C}_3^+$.

Darüber hinaus wurden in den beiden Temperatur-Fractionen die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ bestimmt. Die Werte ($^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1856 - 0,1886$) variieren nur geringfügig und sind im Fehlerbereich mehrheitlich mit $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 0,1880$ vereinbar. Bei deren Darstellung in Abb. 56 fällt jedoch auf, dass die meisten $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} < 0,1880$ sind, wobei einzelne Messwerte auch im 2σ -Bereich unter dem Luftwert liegen. Außerdem sind die niedrigsten $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mit den nominell geringsten $[\text{}^{36}\text{Ar}]$ assoziiert.

Da es keine Belege für die Existenz einer signifikanten kosmogenen und/oder nukleogenen ^{36}Ar -Komponente gibt, handelt es sich entweder um Massenfraktionierungseffekte oder um messtechnische Artefakte, die durch Interferenz von $^{36}\text{Ar}^+$ mit $^{12}\text{C}_3^+$ erzeugt werden. Eine solche Interferenz ist besonders bei kleinen ^{36}Ar -Mengen schwer zu korrigieren und kann die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ wesentlich beeinflussen.

6.4.2.2.4 Krypton und Xenon

In sämtlichen thermisch extrahierten Proben wurden in beiden Temperaturstufen auch die $[\text{}^{84}\text{Kr}]$ und $^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$, $^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ und $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ bestimmt. In der 1.000°C -Fraktion erreichen die $[\text{}^{84}\text{Kr}]$ Werte von $0,943 \times 10^{-12}$ bis $18,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, wobei das Maximum Probe A-104 und das Minimum Probe FdA entstammt. In der 1.800°C -Fraktion liegen mit ^{84}Kr -Gehalten von $1,20 \times 10^{-12}$ bis $10,05 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ nicht ganz so hohe Werte vor, was Gesamtkonzentrationen von $[\text{}^{84}\text{Kr}] = 2,51 - 26,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ergibt. Die geringste ^{84}Kr -Menge wurde von der Probe FdA und die höchste von Probe Cai freigesetzt. Einen hohen ^{84}Kr -Gehalt besitzt auch die Probe A-104 ($[\text{}^{84}\text{Kr}] = 19,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$), aus der bereits bei 1.000°C etwa 94 % des gesamten ^{84}Kr entwichen.

Gleichwohl stimmen alle in den Proben bestimmten $^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$, $^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ und $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ im Fehlerbereich mit dem jeweiligen atmosphärischen Verhältnis überein und sind daher ohne geochemische Relevanz.

Die Verteilung der ^{84}Kr -Gehalte spiegelt sich auch bei den ^{132}Xe -Konzentrationen der Proben wider. So weisen die Proben mit den höchsten $[\text{}^{84}\text{Kr}]$ auch die höchsten $[\text{}^{132}\text{Xe}]$ auf. Entsprechend wurde mit $[\text{}^{132}\text{Xe}] = 2,77 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ die höchste Gesamtkonzentration in Probe Cai nachgewiesen und die geringste in Probe FdA ($[\text{}^{132}\text{Xe}] = 0,343 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$). Ebenso wurde aus A-104 ein großer Teil (85 %) des gesamten $[\text{}^{132}\text{Xe}] = 2,56 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ bereits in der 1.000°C -Fraktion freigesetzt.

Wie die Kr- besitzen auch die ermittelten Xe-Isotopenverhältnisse $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ und $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ keine indikative Bedeutung, da diese innerhalb der Fehlergrenzen alle mit den Xe-Isotopenverhältnissen in Luft vereinbar sind.

6.4.2.3 Mechanisch extrahierte Edelgase

Wie die Messergebnisse der thermisch extrahierten Proben zeigen, werden deren He- und Ne-Isotopensignaturen stark von kosmogenen Nukliden beeinflusst. Diese überlagern die primären Isotopensignaturen und können nicht korrigiert werden. Da alle Proben aus einer ähnlichen Höhe stammen und vergleichbar exponiert bzw. abgeschirmt waren, erfolgte die Probenentgasung vorzugsweise auf mechanischem Wege, wobei die kosmogenen Nuklide weitgehend im restlichen Mineralstaub verblieben (s. Kap. 6.4.2.1).

Gebildet und eingebaut werden kosmogene Nuklide vorwiegend im Kristallgitter der Minerale (s. Kap. 6.1.1). In den Gas- und Fluideinschlüssen entstehen - im Gegensatz zum Kristallgitter - aufgrund nur geringer Konzentrationen an Targetelementen wie Mg, Si und Fe keine signifikanten Mengen an kosmogenen Nukliden. Stattdessen sind darin bevorzugt magmatische Edelgase angereichert. Existiert im Gestein ein Konzentrationsunterschied zwischen den Edelgasen in der Matrix und den Gas- und Fluideinschlüssen, wird dieser innerhalb einer bestimmten Zeit durch Diffusion ausgeglichen. Das heißt, je nach Verteilungskoeffizienten und Konzentrationsgradient sind die Edelgasnuklide bestrebt aus der Matrix in die Einschlüsse zu diffundieren oder umgekehrt. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt neben dem Diffusionsgradienten von der Masse der Teilchen und der Temperatur ab. Beschrieben wird dieser Prozess durch die FICK'schen Gesetze. In Mineralen ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen zudem von einer auf der Kristallstruktur basierenden spezifischen Gitterkonstante abhängig, wobei Inselsilikate wie Olivin ein vergleichsweise hohes Retentionsvermögen besitzen.

Definiert ist die Diffusion von Gasen in Mineralen durch den Diffusionskoeffizienten (D). *TRULL ET AL. (1991)* zufolge ist der Diffusionskoeffizient von ${}^3\text{He}_{\text{cos}}$ in Olivin mit $D = 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ (bei 20°C) relativ gering. Magmatisches oder radiogenes ${}^3\text{He}$ diffundiert sogar ~ 100 mal langsamer im Olivin-Gitter. Daraus ergibt sich bei den Expositionsaltern der untersuchten Laven von $< 5 \text{ Ma}$ (s. Tab. 2), dass eine Diffusion signifikanter He-Mengen aus der Matrix in die Gas- und Fluideinschlüsse oder aus diesen heraus zu vernachlässigen ist. Die Diffusion der anderen Edelgasnuklide ist aufgrund wesentlich geringerer Diffusionskoeffizienten ohnehin zu vernachlässigen.

Dass bei einer mechanischen Gasextraktion auch kosmogenes ${}^3\text{He}$ aus dem Kristallgitter freigesetzt werden kann, darauf verweisen *YOKOCHI ET AL. (2005)*. Die Autoren beziehen sich dabei auf ein verbreitetes Extraktionsverfahren, bei dem die Probe von einem Stahlzylinder pulverisiert wird, der mit hoher Frequenz in einem Magnetfeld schwingt. Wie deren Messungen an einer kosmisch bestrahlten Probe zeigen, steigt mit der Schlagfrequenz die freigesetzte ${}^3\text{He}$ -Menge, was die Interpretation zulässt, dass mit steigender Schlagzahl verstärkt die locker im Mineralgitter sitzenden kosmogenen Edelgasnuklide aus der Matrix extrahiert werden. Da dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung fand, sondern die Proben manuell zerdrückt wurden (s. Kap. 6.4.2.1), ist nicht von einer Freisetzung signifikanter Mengen kosmogener Edelgase auszugehen. Dafür muss akzeptiert werden, dass mit dieser Methode

nur eine partielle Probenentgasung möglich ist, da die Minerale größtenteils nicht vollständig zermahlen werden.

6.4.2.3.1 Helium

Im Vergleich zum thermischen Extraktionsverfahren variieren die [^4He] der mechanisch extrahierten Proben (s. Anhang, Tab. 19) in einem wesentlich größeren Bereich von $0,221 \times 10^{-8}$ bis $18,12 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, was vor allem darauf zurückzuführen ist, dass die Proben mit den höchsten [^4He] = $12,00 - 18,12 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ (An-01a, An-01b, An-02a, An-02b) nur mechanisch entgast wurden. Der Ursprung der letztgenannten Proben ist die AdS-Region, und zwar die genetisch verbundenen Vulkankegel La Laguna (An-01a) und Alumbreira (An-01b) sowie der nahe gelegene Vulkankomplex El Jote (An-02a, b). Alle übrigen Proben besitzen mit [^4He] = $0,221 - 6,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ deutlich niedrigere Konzentrationen, was auf regional unterschiedliche Gas- und Fluidflussraten schließen lässt. Die geringste [^4He] ist in den Pyroxenen der Probe An-74b (Antofalla-Region) enthalten, während der Gehalt in den Olivinen dieser Probe ~ 20 -fach höher ist. Dass das relativ ungewöhnlich ist, zeigen Messungen von *PORCELLI ET AL. (1986)*, *DUNAI & BAUR (1995)* sowie *BARFOD ET AL. (1999)*. Demnach ist ^4He in Pyroxen normalerweise wesentlich höher konzentriert als in Olivin. Erklärt werden können die geringen ^4He -Gehalte im Pyroxen von An-74b durch eine bevorzugte Diffusion von He aus dem Mineral entweder durch eine längere Residualzeit der Minerale in einer Magmenkammer, oder eine Magmenentgasung nach der Olivin- und vor der Pyroxen-Kristallisation.

Gegenüber den von *HILTON ET AL. (1993)* mechanisch entgasten Olivinen/Pyroxenen aus dem *Arc* ([^4He] = $0,022 - 0,75 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$) sind die der *Back-arc*-Laven jedoch deutlich ^4He -reicher, was auf eine stärkere Entgasung der *Arc*-Magmen, eine intensivere He-Diffusion aus den Mineralen durch längeren Aufenthalt in der Magmenkammer oder eine effektivere Gasextraktion der *Back-arc*-Proben zurückzuführen ist. Dass letzteres sicher eine Rolle spielt, legt die etwa 20-fach höhere [^4He] in der Probe Chor gegenüber einer von *HILTON ET AL. (1993)* gemessenen Probe vom gleichen Lavastrom nahe.

Relativ gering konzentriert ist ^4He in der Probe An-104 ([^4He] = $0,425 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$) aus dem *Salta-Rift*. Als Ursache kann eine thermisch induzierte Entgasung der Olivine bei der partiellen Aufschmelzung des Mantelperidotits (*LUCASSEN ET AL., 2005*) und/oder bei der Förderung der Xenolithe durch heiße *Rift*-Magmatite gelten. Dafür spricht auch die geringe Konzentration aller übrigen Edelgase der Probe.

Sehr variabel sind auch die in den *Back-arc*-Laven gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$, was sich im Wertebereich von $4,49 \pm 0,14$ bis $8,13 \pm 0,48 R_a$ widerspiegelt. Dabei lassen sich Proben mit MORB-ähnlichen $7 - 9 R_a$, mit SCLM-typischen $5 - 7 R_a$ und solche mit $< 5 R_a$ unterscheiden (Abb. 57). Zur ersten Gruppe gehören die Proben Rin-1 ($7,08 \pm 0,30 R_a$) und Rin-2 ($8,13 \pm 0,48 R_a$) aus der NW-Puna, An-74-Ol ($8,07 \pm 0,33 R_a$), An-74-Px ($7,26 \pm 0,55 R_a$) und An-75 ($7,45 \pm 0,21 R_a$) aus der Antofalla-Region sowie die Probe Cas ($7,01 \pm 0,30 R_a$) aus der Ariza-

ro-Region. Die Proben besitzen damit die höchsten bisher im gesamten Andenorogen gefundenen, nicht signifikant kosmogen beeinflussten $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Im Gegensatz dazu wurden bei den Proben Cai, Chas, Chuc (Arizaro-Region), Ger, Chor, Pom, Tuz (NE-Puna), Diab, An-01, An-03, An-05 (AdS-Region) und FdA (Antofalla-Region) $^3\text{He}/^4\text{He}$ von $5,18 \pm 0,45 R_a$ bis $6,87 \pm 0,40 R_a$ gemessen, wobei einige der Proben im Fehlerbereich mit dem MORB-Bereich vereinbar sind (s. Abb. 57).

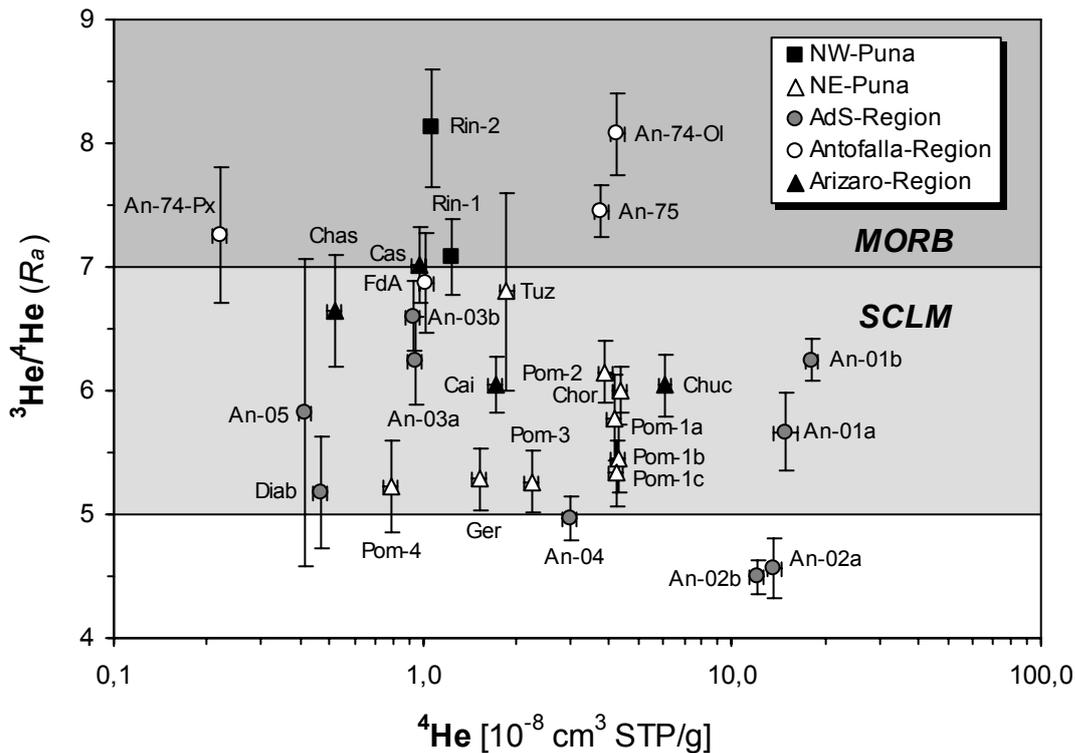


Abb. 57: Im Diagramm sind die gemessenen und auf $R_a = 1,39 \times 10^{-6}$ normierten $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen die $[^4\text{He}]$ der mechanisch entgasten *Back-arc*-Proben dargestellt. Darin markiert sind zudem die für MORB (FARLEY & NERODA, 1998) und den SCLM (GAUTHERON & MOREIRA, 2002) charakteristischen Wertebereiche. Demnach lassen sich MORB-ähnliche $^3\text{He}/^4\text{He}$ vor allem in der Antofalla-Region, der NW-Puna und teilweise in der Arizaro-Region nachweisen. Bis auf drei Proben aus der AdS-Region erreichen alle anderen Proben Werte, die für den SCLM typisch sind.

Zu einer weiteren Gruppe mit $^3\text{He}/^4\text{He} < 5 R_a$ gehören mit An-02a, An-02b und An-04 ausschließlich Proben der AdS-Region. Auch wenn das $^3\text{He}/^4\text{He}$ von An-04 nahe am Wertebereich des SCLM liegt und mit diesem im positiven Fehlerbereich überlappt, lässt diese Analogie vermuten, dass zwischen dem Vulkan Cachamani (An-04) und dem nahe gelegenen Vulkankomplex El Jote (An-02) ein genetischer Zusammenhang besteht.

Demgegenüber weist die Probe A-104 aus dem SCLM des Salta-Rifts ein deutlich geringeres $^3\text{He}/^4\text{He} = 0,425 \pm 0,021 R_a$ auf, was einen hohen Anteil an radiogenem ^4He in den Gas- und Fluideinschlüssen der Probe anzeigt. Zu dieser He_{rad} -Akkumulation kam es vermutlich durch eine intensive prä- und/oder synmagmatische Entgasung der Olivine, was postmagmatisch in über 90 Ma zur Bildung des ^4He -Überschusses führte (LUCASSEN ET AL., 2002A).

6.4.2.3.2 Neon

Ebenso wurden in allen Proben die ^{20}Ne -Gehalte sowie die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse bestimmt. Wie die Ergebnisse zeigen, variieren in den *Back-arc*-Proben mit $[\text{}^{20}\text{Ne}] = 19,9 \times 10^{-12} - 550 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ die ^{20}Ne -Konzentrationen insgesamt relativ stark, wobei das Maximum in Probe Cas aus der Arizaro-Region ermittelt wurde, die auch durch die höchsten $[\text{}^{40}\text{Ar}]$, $[\text{}^{84}\text{Kr}]$ und $[\text{}^{132}\text{Xe}]$ auffällt (s. folgende Absätze). Überdurchschnittlich hohe $[\text{}^{20}\text{Ne}] > 250 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ enthalten aber auch die Proben Cai (ebenfalls Arizaro-Region), Tuz (NE-Puna) und An-75 (Antofalla-Region).

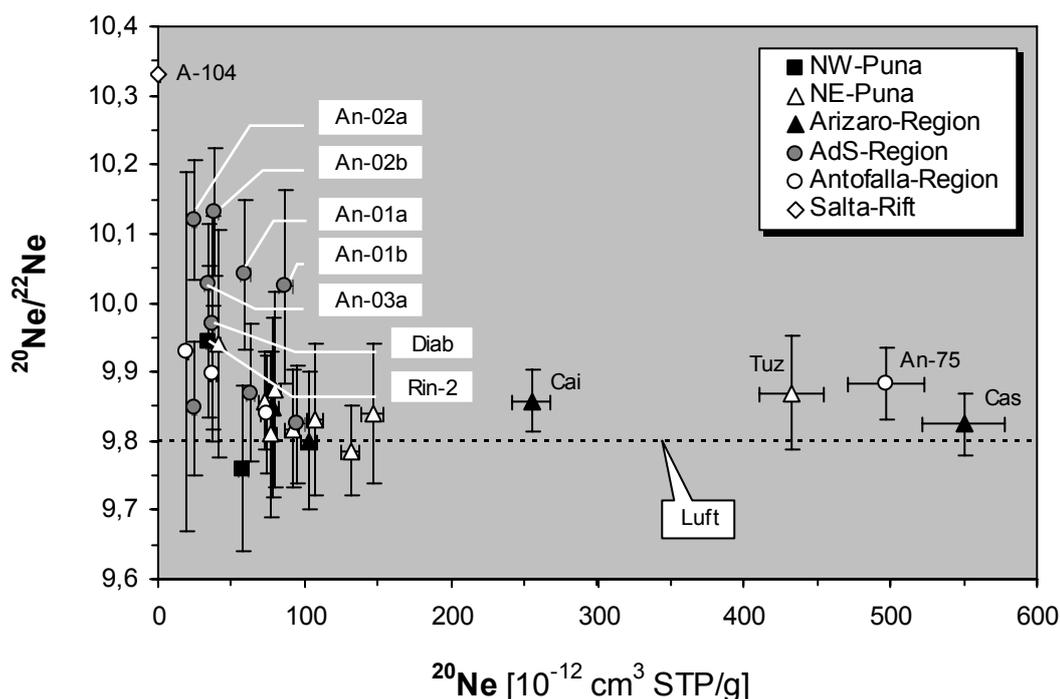


Abb. 58: Wie aus dem Diagramm hervorgeht, besteht zwischen den $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ ein indirekter Zusammenhang. So sind die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} > 9,9$ stets mit niedrigen $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ und die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} < 9,9$ eher mit höheren $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ verbunden, d. h. mit dem Anstieg der $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ in den Proben nimmt der Einfluss von $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}} = 9,8$ zu. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} > 10$, die auch im Fehlerbereich nicht mit $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$ vereinbar sind, besitzen vor allem die Proben der AdS-Region, obwohl die Fehlerbereiche wegen der geringen $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ meist relativ groß sind.

Die niedrigste $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ wurde in Probe An-74-Ol (Antofalla-Region) nachgewiesen, obgleich der Unterschied zu den nächst höheren Konzentrationen nur gering ist (Abb. 58).

Dass die $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ auch in den verschiedenen Aliquots einer Probe stark schwanken können, beweisen die an unterschiedlichen Probenmengen eines Separates durchgeführten Messungen. So variieren die ^{20}Ne -Gehalte in den mehrfach gemessenen Proben Pom-1, An-02 und An-03 um bis zu 37 %. Erklärbar ist das durch die heterogene Verteilung der Gas- und Fluideinschlüsse und durch unterschiedliche Extraktionsgrade.

Wie aus Abb. 58 auch hervorgeht, sind hohe $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ stets an geringe $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ gebunden, während niedrige $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ eher variable $[\text{}^{20}\text{Ne}]$ besitzen. Das zeigt, dass die Voraussetzung für hohe $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ in den Gas- und Fluideinschlüssen geringe Ne_{atm} -Gehalte sind.

Insgesamt konnten in den *Back-arc*-Proben $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,76 \pm 0,12 - 10,131 \pm 0,092$ sowie $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,02742 \pm 0,00091 - 0,0349 \pm 0,0023$ gemessen werden. Da die Ne-Isotopensignatur der *Salta-Rift*-Probe A-104 ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 10,33 \pm 0,99$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,028 \pm 0,011$) aufgrund äußerst geringer $[\text{Ne}]$ einen überdimensional großen Fehlerbereich besitzt, sind deren Werte leider nicht aussagekräftig.

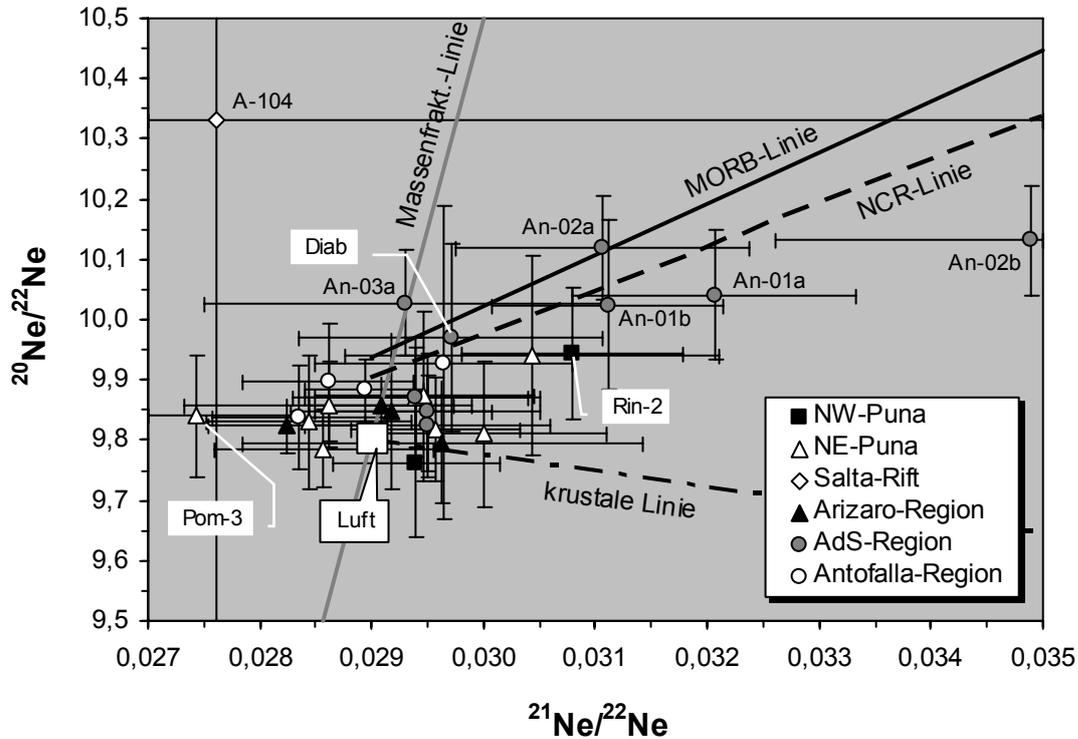


Abb. 59: Im Ne-3-Isotopendiagramm sind bei einigen Proben signifikante Überschüsse an ^{20}Ne und ^{21}Ne zu beobachten. Das betrifft besonders Proben der AdS-Region und die Probe Rin-2. Diese zumeist im 2σ -Fehlerbereich mit der MORB- und NCR-Linie überlappenden Messwerte zeigen eine Magmenquelle im Oberen Mantel an. Die Abweichung der Werte, hin zu einem NCR-ähnlichen bzw. einem stärker krustal beeinflussten Trend, lässt sich durch eine Anreicherung von nukleogenem Ne_{nuc} in der Magmenquelle erklären. [MORB-Linie: SARDA ET AL. (1988), krustale Linie: KENNEDY ET AL. (1990), NCR-Linie: NIEDERMANN & BACH (1998)]

In Abb. 59 ist ersichtlich, dass viele der ermittelten Ne-Isotopenverhältnisse innerhalb des Fehlerbereiches mit Luft vereinbar sind. Gleichwohl gibt es Proben, die gegenüber Luft signifikant an ^{20}Ne und ^{21}Ne angereichert sind und im Fehlerbereich nicht mit den Luft-Verhältnissen übereinstimmen. Es handelt sich dabei vor allem um Proben der AdS-Region (An-01a, An-01b, An-02a, An-02b, An-03a, Diab) und um die Probe Rin-2 (NW-Puna). Vereinbar sind deren Werte innerhalb der Fehlergrenzen stattdessen mit der MORB-Linie (SARDA ET AL., 1988) und der von NIEDERMANN & BACH (1998) definierten NCR-Linie, was eine Quelle der Magmen im Oberen Mantel anzeigt. Dass die Mehrheit der Proben mit ^{20}Ne - und ^{21}Ne -Überschüssen eher im Bereich der NCR-Linie liegt bzw. einem noch flacheren Trend zwischen MORB- und krustaler Linie (KENNEDY ET AL., 1990) folgt, weist auf eine Anreicherung der Mantelquelle mit nukleogenem Ne (Ne_{nuc}) hin.

Ferner fällt die Probe An-03a dadurch auf, dass sie nahe der Massenfraktionierungslinie liegt, auch wenn ihr Fehlerbereich die MORB- und die NCR-Linie schneidet. Da sich bei den Ar-Isotopenverhältnissen dieser Probe jedoch keine Hinweise auf eine Isotopenfraktionierung finden lassen, ist auch eine Fraktionierung von Ne eher unwahrscheinlich.

Mit Ausnahme von Pom-3 ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,84 \pm 0,10$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,02742 \pm 0,00091$), deren $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ auch mit den Fehlergrenzen deutlich unter Luft liegt, sind alle übrigen Proben im Fehlerbereich mit Luft vereinbar.

Auffällig ist jedoch, dass einige Proben $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} < (^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{atm}}$ besitzen und im Bereich der zu kleineren Isotopenverhältnissen hin verlängerten MORB-Linie liegen. Möglicherweise handelt es sich dabei um messtechnische Artefakte. Andererseits sind solche Werte gerade im subkontinentalen Mantel keine Seltenheit, was Daten von *DUNAI & BAUR (1995)*, *DODSON ET AL. (1998)* und *MATSUMOTO ET AL. (2000)* belegen. Dass diese Differenzen auf Fraktionierungsprozesse zurückzuführen sind, ist auszuschließen, da die Werte abseits der Fraktionierungslinie liegen und ein solcher Prozess auch bei den Ar-Isotopenverhältnissen sichtbar wäre. Vorstellbar ist allerdings, dass im Mantel ein weniger nukleogenes Mantelendglied als Luft existiert.

6.4.2.3.3 Argon

Die in den *Back-arc*-Laven enthaltenen ^{40}Ar -Konzentrationen schwanken im Bereich von $[\text{}^{40}\text{Ar}] = 2,32 \times 10^{-8}$ bis $50,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Am höchsten ist ^{40}Ar in der Probe Cas aus der Arizaro-Region konzentriert, die auch die höchsten $[\text{}^{20}\text{Ne}]$, $[\text{}^{84}\text{Kr}]$ und $[\text{}^{132}\text{Xe}]$ aufweist. Mit $[\text{}^{40}\text{Ar}] = 50,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ist die Konzentration in Probe An-75 praktisch gleich (s. Abb. 60). Die geringste $[\text{}^{40}\text{Ar}]$ der *Back-arc*-Proben hat die Probe Rin-2 (NW-Puna) mit $[\text{}^{40}\text{Ar}] = 2,32 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Einen geringeren Gehalt besitzt nur die prä- oder synmagmatisch entgaste Salta-Rift-Probe A-104 ($[\text{}^{40}\text{Ar}] = 0,558 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$).

Die in den *Back-arc*-Proben bestimmten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ liegen zwischen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 305,5 \pm 1,6$ und 1893 ± 13 . Das heißt, auch die Proben mit den niedrigsten Verhältnissen unterscheiden sich signifikant von $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 295,5$. Das höchste $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ wurde hierbei in der Probe An-02b gemessen. Auf einem ähnlich hohen Niveau liegt das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 1774 \pm 14$ der Probe An-01a. Beide Proben stammen aus der AdS-Region. Mit $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 772 \pm 19$ bis 1133 ± 14 sind die Werte der Proben An-74-OI (Antofalla-Region), Chor (NE-Puna), An-02a, An-01b und Diab (alle AdS-Region) zwar geringer, liegen jedoch deutlich über denen der restlichen Proben, deren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} < 550$ sind (s. Abb. 60).

Darüber hinaus wurden in allen Proben die $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gemessen. In den *Back-arc*-Proben ließen sich dabei $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,18686 \pm 0,00094$ (Pom-1c) bis $0,18900 \pm 0,00086$ (Rin-1) nachweisen. Das Verhältnis in Probe A-104 beträgt $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,1882 \pm 0,0030$. Damit sind alle $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, bis auf die von Pom-1c und Rin-1 (s. Abb. 61), im Fehlerbereich mit $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 0,1880$ vereinbar, was angesichts der Werte von Pom-1a, b und Rin-2 dafür spricht, dass es sich dabei um rein statistische Abweichungen handelt.

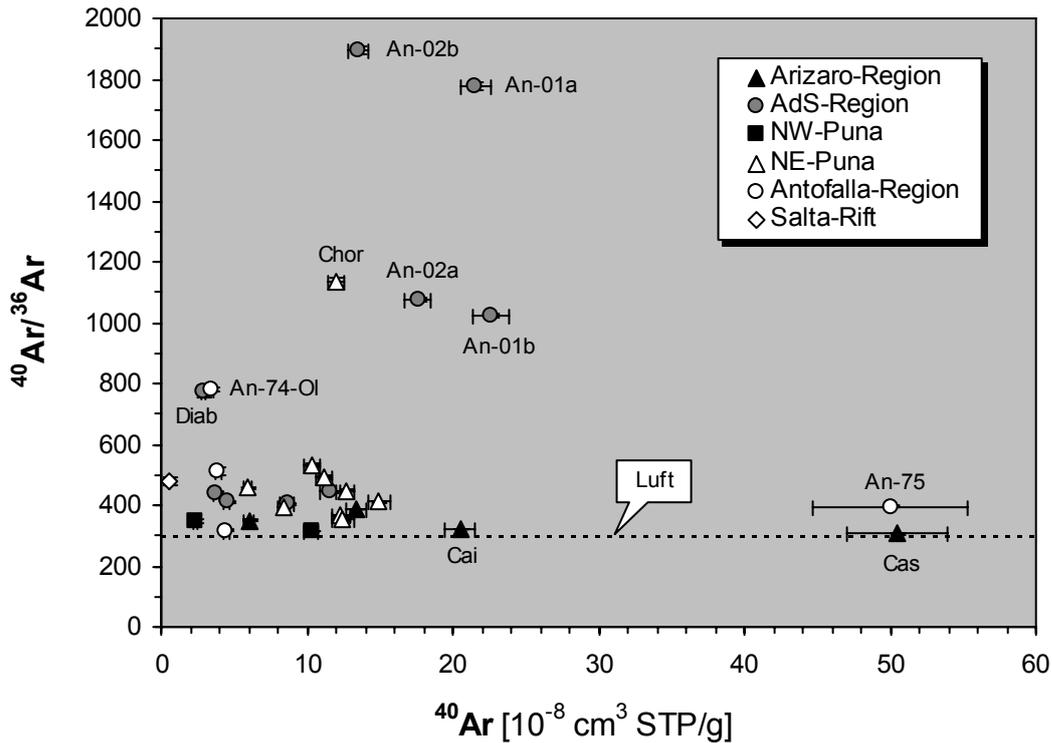


Abb. 60: Im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. ^{40}Ar -Diagramm steigen die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 600$ mit höheren $[^{40}\text{Ar}]$ tendenziell an, während die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} < 600$ offenbar von der $[^{40}\text{Ar}]$ entkoppelt sind. Die Proben mit hohen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ sind also geringer luftkontaminiert, dafür aber stärker an radiogenem ^{40}Ar angereichert. Das betrifft insbesondere die Proben der AdS-Region.

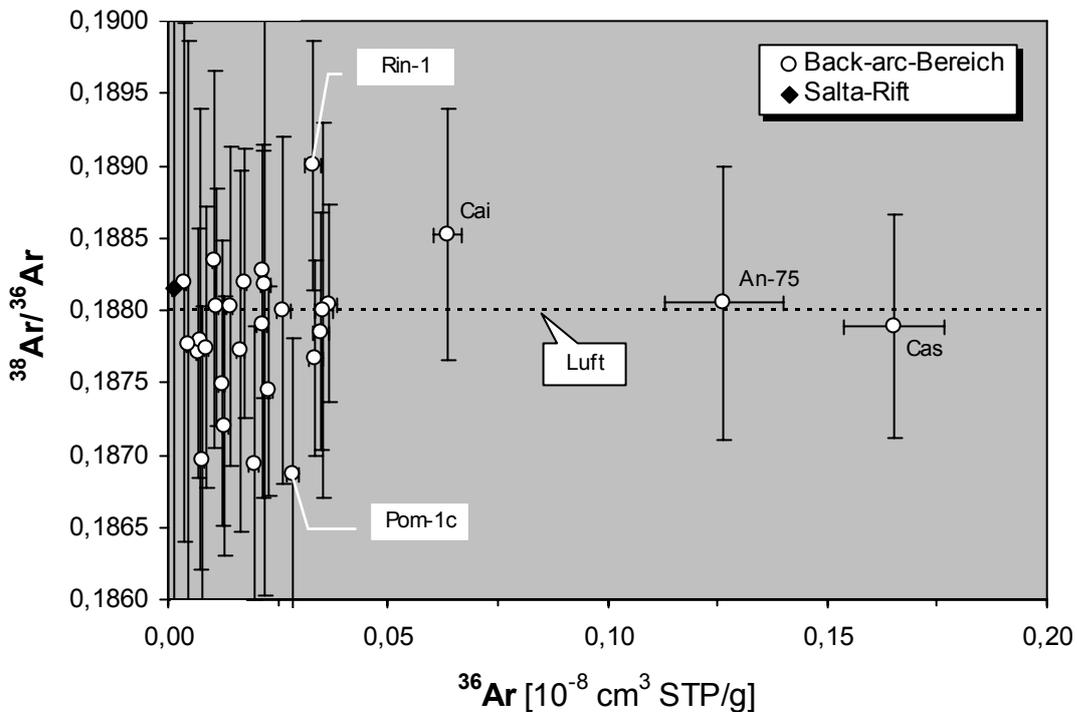


Abb. 61: Bis auf Rin-1 und Pom-1c sind alle Proben im Fehlerbereich mit $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 0,1880$ vereinbar. Die höchsten $[^{36}\text{Ar}]$ liegen in den Proben Cai, Cas und An-75 vor, die auch hohe $[^{40}\text{Ar}]$ und luftähnliche $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ enthalten (s. Abb. 60).

Welche Beziehung zwischen den $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und $[\text{Ar}]$ besteht, ist im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. $1/^{36}\text{Ar}$ -Diagramm (Abb. 62) dokumentiert. So werden die höchsten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ bei niedrigen $[\text{Ar}]$ erreicht, während mit steigenden $[\text{Ar}]$ die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ tendieren. Dabei folgen die Werte verschiedenen Trends, die durch eine zunehmende Kontamination diverser $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Endglieder oder heterogener $^{36}\text{Ar}_{\text{mag}}$ -Konzentration mit Ar_{atm} erklärt werden können (vgl. Abs. 6.4.2.2.3).

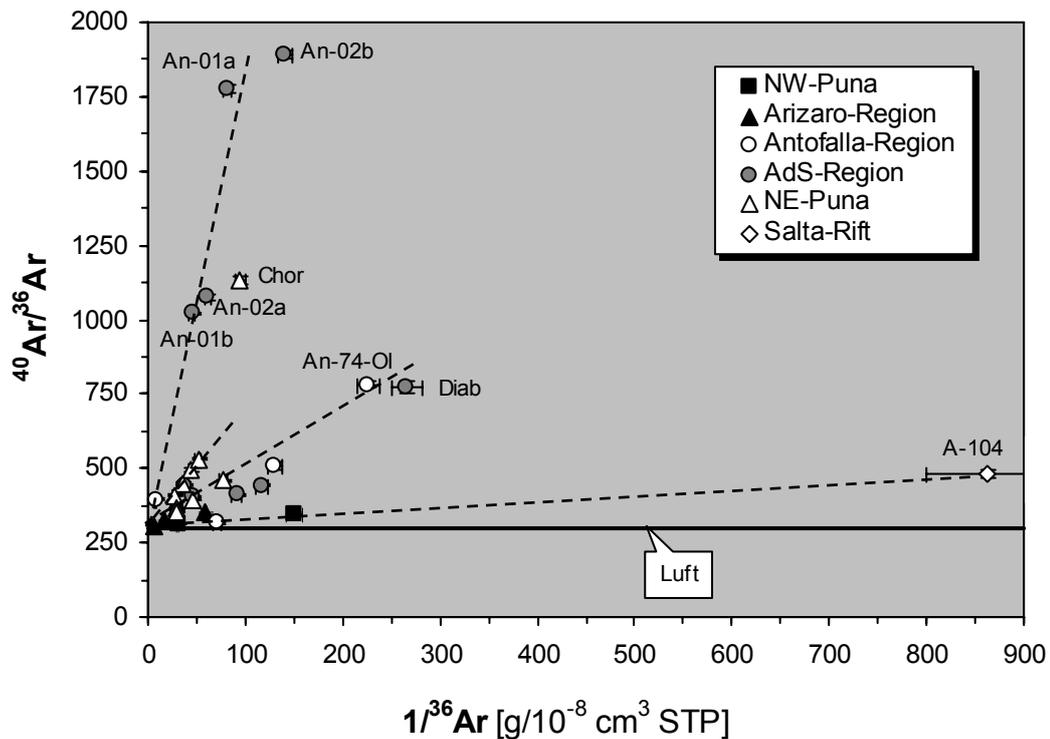


Abb. 62: Die verschiedenen Trends der Werte hin zu $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{atm}}$ lassen sich entweder durch Mischung unterschiedlicher $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Endglieder mit Ar_{atm} erklären oder gehen auf eine Luft-Kontamination der Mantelquelle bei heterogener $^{36}\text{Ar}_{\text{mag}}$ -Verteilung zurück.

Dass dabei auch Variationen innerhalb einer Region möglich sind, zeigen die Werte der AdS-Region und NE-Puna. Wie an den Werten von An-02a und An-02b deutlich wird, schwanken die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ sogar innerhalb eines Gesteins. Das ergaben auch die Messungen der thermischen entgasten Proben (Abs. 6.4.2.2.3). Dass das für Ar offenbar typisch ist und nicht von der Extraktionsmethode abhängig, belegen Messungen u. a. von *FISHER (1997)* und *ALTHAUS ET AL. (2003)*. Daraus lässt sich ableiten, dass die schlechte Reproduzierbarkeit der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vor allem auf eine ungleiche Verteilung und Größe mehrer Generationen von Gas- und Fluideinschlüssen zurückzuführen ist.

6.4.2.3.4 Krypton und Xenon

Wie He, Ne und Ar schwanken in den untersuchten Proben auch die Gehalte der häufigsten Kr- und Xe-Isotope. So wurden in den mechanisch extrahierten *Back-arc*-Proben $[\text{Kr}] = 0,968 \times 10^{-12} - 33,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ und $[\text{Xe}] = 0,059 \times 10^{-12} - 1,27 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ gemessen. Die mit Abstand höchsten $[\text{Kr}]$ und $[\text{Xe}]$ besitzt die Probe Cas (Arizaro-

Region) gefolgt von An-75 (Antofalla-Region) mit $[^{84}\text{Kr}] = 27,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ und $[^{132}\text{Xe}] = 1,05 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Durch minimale $[^{84}\text{Kr}]$ fällt die Probe Diab aus der AdS-Region auf und durch minimale $[^{132}\text{Xe}]$ die Probe An-74-Ol aus der Antofalla-Region.

Noch weniger ^{84}Kr enthält nur die nicht zum *Back-arc*-Bereich gehörige Probe A-104 mit $[^{84}\text{Kr}] = 0,558 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, was hinsichtlich der prä- oder synmagmatischen Entgasung der Probe nicht überrascht. Scheinbar im Widerspruch dazu steht, dass die minimale $[^{132}\text{Xe}]$ nicht aus A-104 stammt, sondern dass diese Probe mit $[^{132}\text{Xe}] = 0,107 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ mehr ^{132}Xe besitzt als die Proben An-74-Ol, Diab und FdA.

Während die Kr-Isotopenverhältnisse der untersuchten Proben sich im Fehlerbereich alle mit den jeweiligen Verhältnissen in Luft überschneiden und somit weitgehend unauffällig sind, weichen die $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ und $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ einiger Proben signifikant von den entsprechenden Luft-Verhältnissen ab. So liegen im $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm (Abb. 63a) und $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm (Abb. 63b) die Werte der Proben An-01a, An-02a (AdS-Region) und Cai (Arizaro-Region) mit ihren Fehlergrenzen über den Verhältnissen in Luft. Demgegenüber sind im $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm (Abb. 63c) die Proben Cai, Cas, Pom-3 und An-01a signifikant niedriger als das $(^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{atm}}$, während die Fehlergrenzen der Probe An-02a randlich mit dem Luft-Verhältnis überlappen.

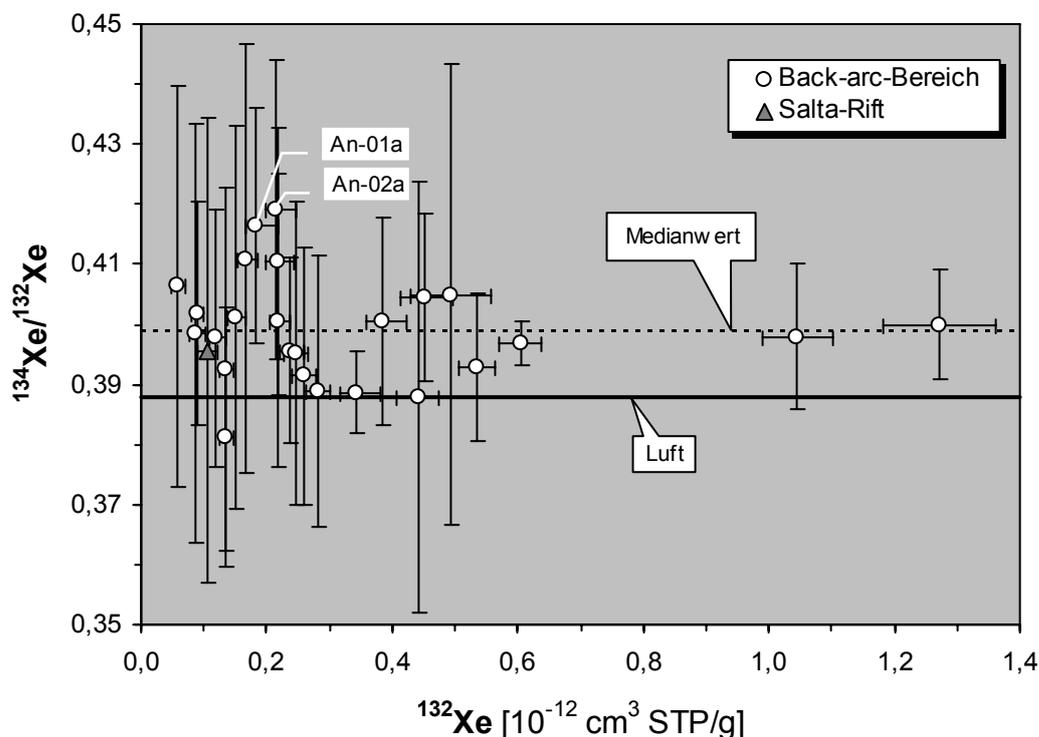


Abb. 63a: Im $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm sind die Proben Cai, An-01a und An-02a innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit $(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{atm}}$ vereinbar. Korrigiert man jedoch die Werte um die über den Medianwert errechnete systematische Abweichung, ist das $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ aller Proben mit dem Luft-Verhältnis vereinbar.

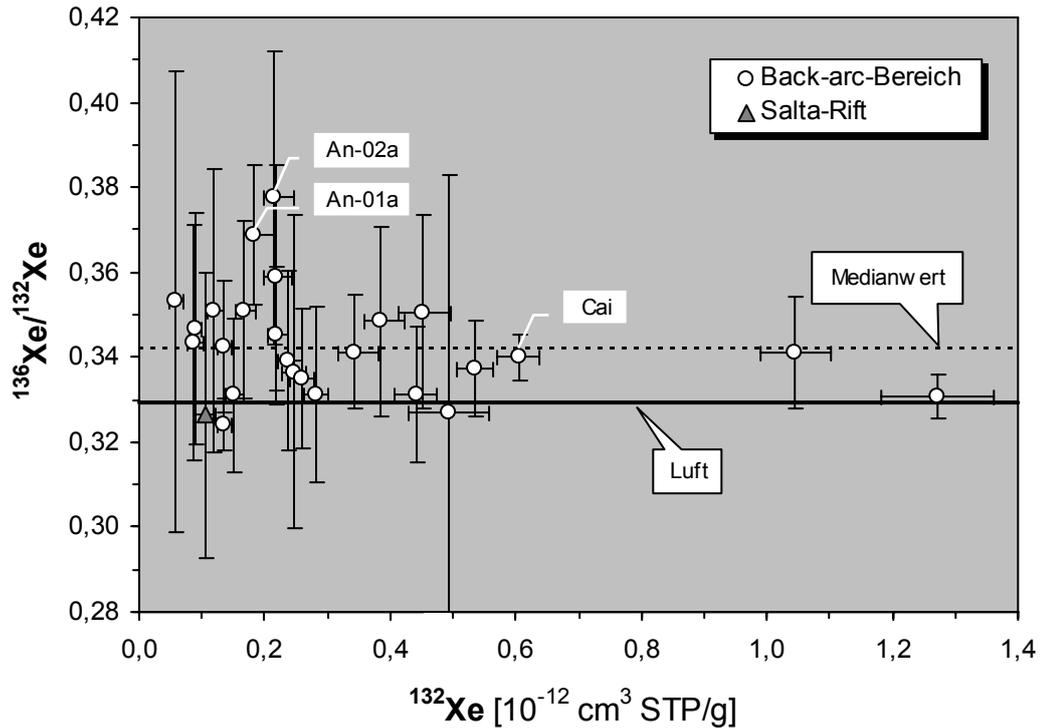


Abb. 63b: Auch im $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm liegen die Proben Cai, An-01a und An-02a signifikant über $(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{atm}}$. Korrigiert man hier ebenfalls die systematische Abweichung, bleiben nur die Werte von An-01a und An-02a im Fehlerbereich unvereinbar mit Luft.

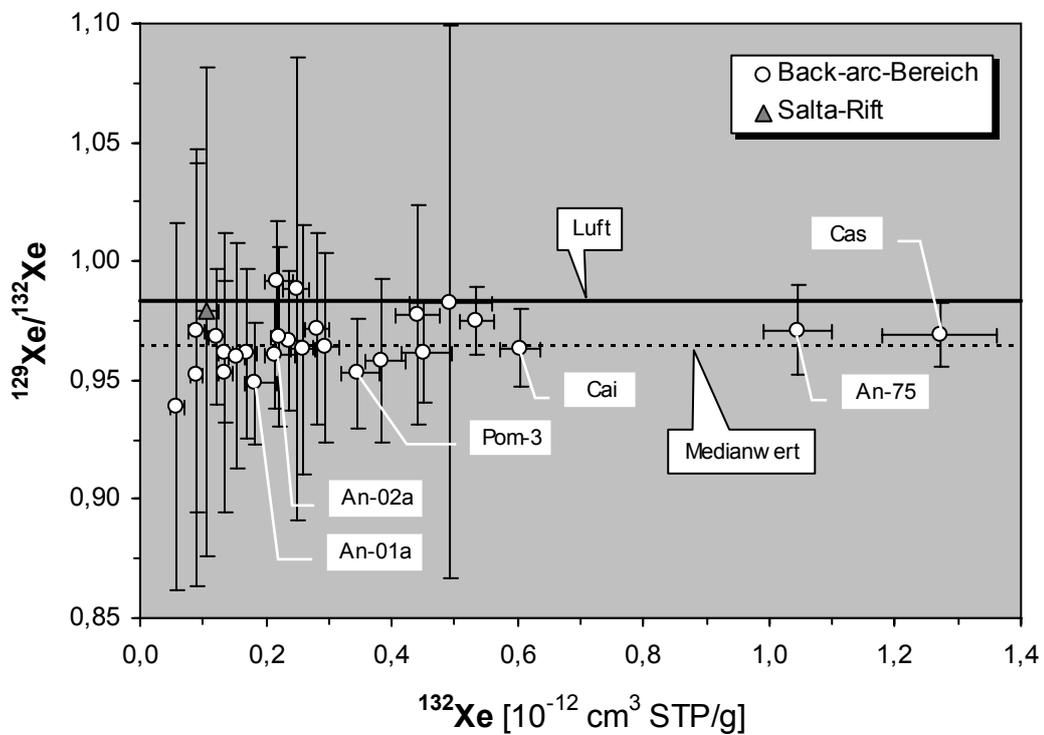


Abb. 63c: Im $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm sind die Proben Cai, An-01a und An-02a im Fehlerbereich ebenfalls nicht mit $(^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{atm}}$ vereinbar. Korrigiert man hier die gemessenen $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ um den möglichen systematischen Fehler sind wiederum alle Werte im Fehlerbereich nicht von Luft zu unterscheiden.

Wie aus den Xe-Isotopendiagrammen zudem hervorgeht, weichen viele der Werte um ähnlich große Beträge von den Luft-Verhältnissen ab, was auf systematische Fehler schließen lässt. Nach Aussage von *NIEDERMANN (PERS. COM.)* gehen diese Differenzen auf Ungenauigkeiten bei der Standardisierung und Diskriminationskorrektur und nicht auf Isotopenfraktionierung bei der Magmenbildung oder Isotopentrennung zurück. Dass Isotopenfraktionierung auch bei einer möglichen Kontamination mit atmosphärischem Kr und Xe keine Rolle spielt, dokumentieren Untersuchungen von *NIEDERMANN & EUGSTER (1992)*.

Um beurteilen zu können, ob die signifikant von Luft verschiedenen Werte allein auf die systematischen Abweichungen zurückzuführen sind, wurde über die Medianwerte der Xe-Isotopenverhältnisse die mögliche Höhe der Abweichung bestimmt und in die Diagramme eingetragen. Dabei zeigt sich, dass allein im $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs. ^{132}Xe -Diagramm die um die systematische Abweichung korrigierten Werte von An-01a und An-02a signifikant von $(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{atm}}$ verschieden sind. Dagegen stimmen in den beiden anderen Diagrammen nun alle korrigierten Werte in ihren Fehlergrenzen mit den Xe-Isotopenverhältnisse in Luft überein. Damit hat die systematische Abweichung zwar einen wesentlichen Einfluss auf sämtliche Messwerte, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass zumindest die Proben An-01a und An-02a Überschüsse an fissiogenem Xe aus der U-Spaltung enthalten, was für einen Ursprung der Magmen im konvektionslosen SCLM spricht.

6.4.2.4 Differenzierung der He-Komponenten

Atmosphärisches He_{atm} kommt im Mineralgitter der Olivine/Pyroxene und in deren Gas- und Fluideinschlüssen normalerweise nicht vor, es sei denn, die Magmenquelle wurde präeruptiv mit He_{atm} kontaminiert, oder die Kristallisation der Minerale fand in einem atmosphärisch beeinflussten Krustenniveau statt. Dagegen ist eine posteruptive Diffusion von He_{atm} in die Minerale hinein, wegen der geringen Diffusivität von He in Olivin und Pyroxen innerhalb von < 5 Ma, ohne jede Bedeutung.

Im Gegensatz zu *Hilton et al. (1993)* erscheint es aber nicht sinnvoll bei Gesteinsproben eine Luft-Korrektur der Messwerte über die $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse vorzunehmen (s. Kap. 6.4.1.5), da bei einer atmosphärischen Kontamination dieses Verhältnis durch Fraktionierung beeinflusst wird, und zwar je nach Art des Kontaminationsprozesses in unterschiedlichem Ausmaß. Darüber hinaus hätte die Luft-Korrektur eine Erhöhung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ von maximal 1,8 % zu Folge, was im Fehlerbereich der gemessenen Werte liegt.

Auf der Basis von $\text{He}_{\text{mag}} = 100$ % bei $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{MORB}} \sim 8 R_a$ (*ALLÈGRE ET AL., 1987*) und $\text{He}_{\text{rad}} = 100$ % bei $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Kruste}} \sim 0,02 R_a$ (*MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984*) und unter der Voraussetzung von $\text{He}_{\text{ter}} = \text{He}_{\text{rad}} + \text{He}_{\text{mag}}$, konnten die He_{mag} - und He_{rad} -Anteile am terrigenen He_{ter} berechnet werden (s. Kap. 6.4.1.6.2). Dabei wurden in den Gas- und Fluideinschlüssen der *Back-arc*-Proben Anteile an He_{mag} von 56 bis 100 % bzw. He_{rad} von 0 bis 44 % ermittelt, wobei das He_{mag} der Proben Rin-2 und An-74-Ol auf 100 % normiert wurde (Abb. 64).

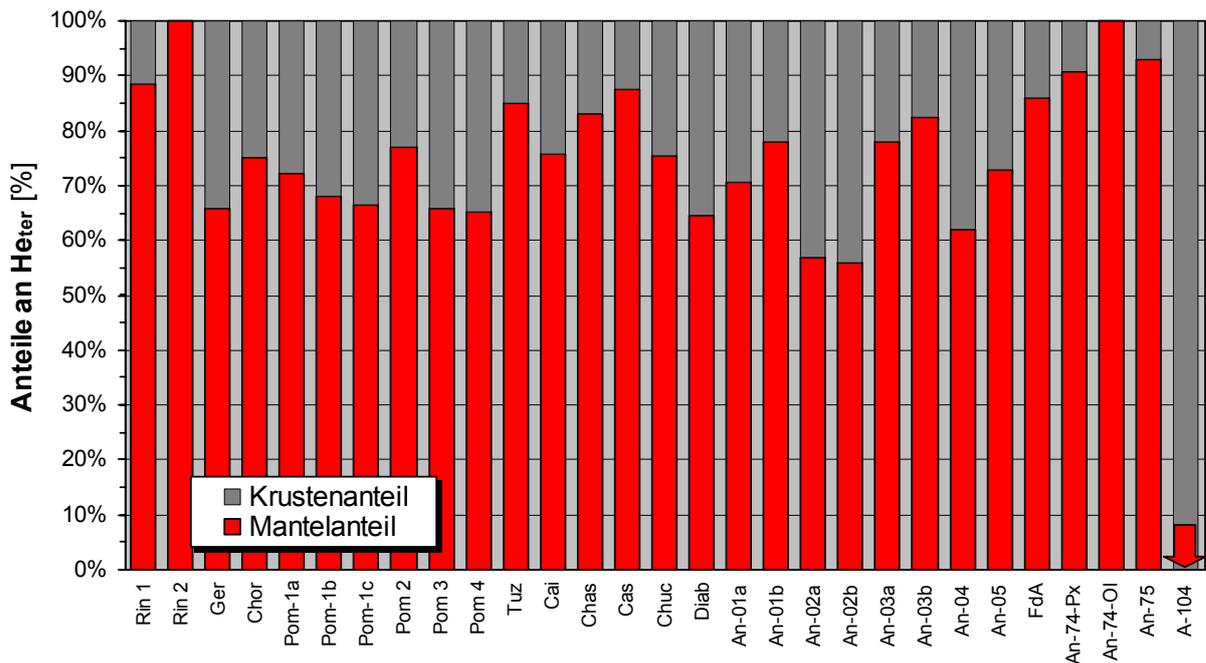


Abb. 64: Graphische Darstellung der in den mechanisch extrahierten Proben ermittelten Anteile an He_{mag} und He_{rad} am terrigenen He_{ter} ($\text{He}_{\text{ter}} = 100\%$) auf der Basis von $\text{He}_{\text{ter}} = \text{He}_{\text{rad}} + \text{He}_{\text{mag}}$. Dass die Salta-Rift-Probe A-104 $< 5\%$ He_{mag} enthält, symbolisiert der statt des Balkens dargestellte Pfeil.

Am stärksten von He_{rad} beeinflusst sind demnach die Proben der *Arc*-ferneren Regionen (NE-Puna, AdS-Region) mit $\text{He}_{\text{rad}} = 14 - 44\%$, während die Proben der Arizaro-Region mit $\text{He}_{\text{rad}} = 11 - 25\%$ deutlich weniger und die Proben der *Arc*-nahen NW-Puna und Antofalla-Region nur $\text{He}_{\text{rad}} = 0 - 14\%$ enthalten. Im Kontrast dazu enthält die Probe A-104 aus dem Salta-Rift mit $< 5\%$ He_{mag} fast nur He_{rad} .

6.4.2.5 Diskussion der Edelgassignaturen in den Mineralseparaten

Wie bei den Gas- und Wasserproben (s. Kap. 6.4.1.7) sind auch die $^3\text{He}/^4\text{He}$ der mechanisch entgasten Gesteinsproben aus der Puna (4,49 - 8,13 R_a) signifikant höher als die aus den jungen *Arc*-Vulkaniten zwischen 21° und 24° S (0,82 - 6,02 R_a ; *HILTON ET AL.*, 1993) und dem östlich angrenzenden *Salta-Rift* (0,42 R_a) (s. Abb. 65 und 66). Damit besitzt die Mehrzahl der *Back-arc*-Proben für den Oberen Mantel charakteristische $^3\text{He}/^4\text{He}$, während die Werte aus dem Vulkanbogen zumeist deutlich niedriger sind. Letztere besitzen mit $0,022 - 0,75 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ zudem wesentlich geringere ^4He als die Proben aus dem *Back-arc*-Bereich ($0,22 - 18,12 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$), was (1) auf eine stärkere Entgasung der *Arc*-Magmen, (2) eine He-Diffusion aus deren Olivinen durch Magmenalterung sowie (3) einen effektiveren mechanischen Aufschluss der *Back-arc*-Proben durch ein anderes Knackerverfahren zurückzuführen ist (s. Abs. 6.4.2.3.1). Nach *HILTON ET AL.* (1993) führt insbesondere die starke Entgasung der *Arc*-Magmen in Verbindung mit einem $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Zuwachs durch Magmenalterung zu den niedrigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ in dieser Region. Im Gegensatz dazu lassen die Werte der *Back-arc*-Laven keinen Trend erkennen, der auf einen wesentlichen Einfluss von Entgasung und radiogener ^4He in-situ-Produktion in den Fluideinschlüssen hindeuten würde (s. Abb. 65).

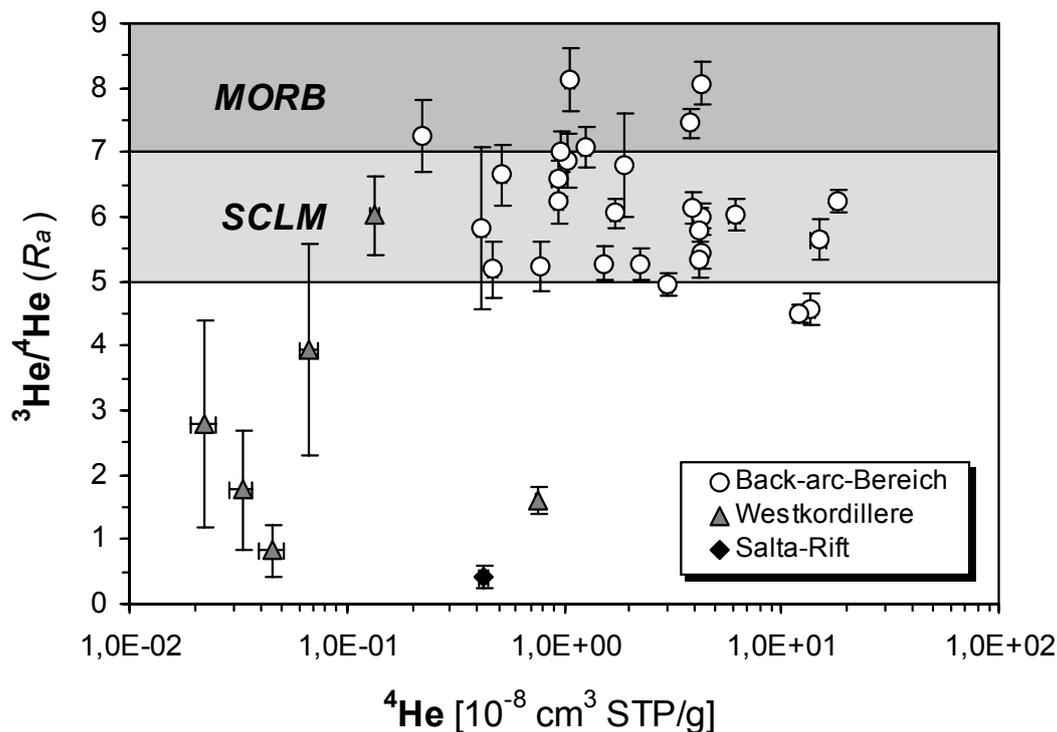


Abb. 65: In diesem Diagramm werden die $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_a) und ^4He der mechanisch entgasten Proben aus dem *Back-arc*-Bereich und dem *Salta-Rift* mit den Werten der Westkordillere von *HILTON ET AL.* (1993) verglichen. Dabei zeigt sich, dass die *Back-arc*- gegenüber den *Arc*- und *Salta-Rift*-Proben signifikant höhere $^3\text{He}/^4\text{He}$ und ^4He und damit eine für den SCLM oder MORB typische He-Isotopensignatur besitzen.

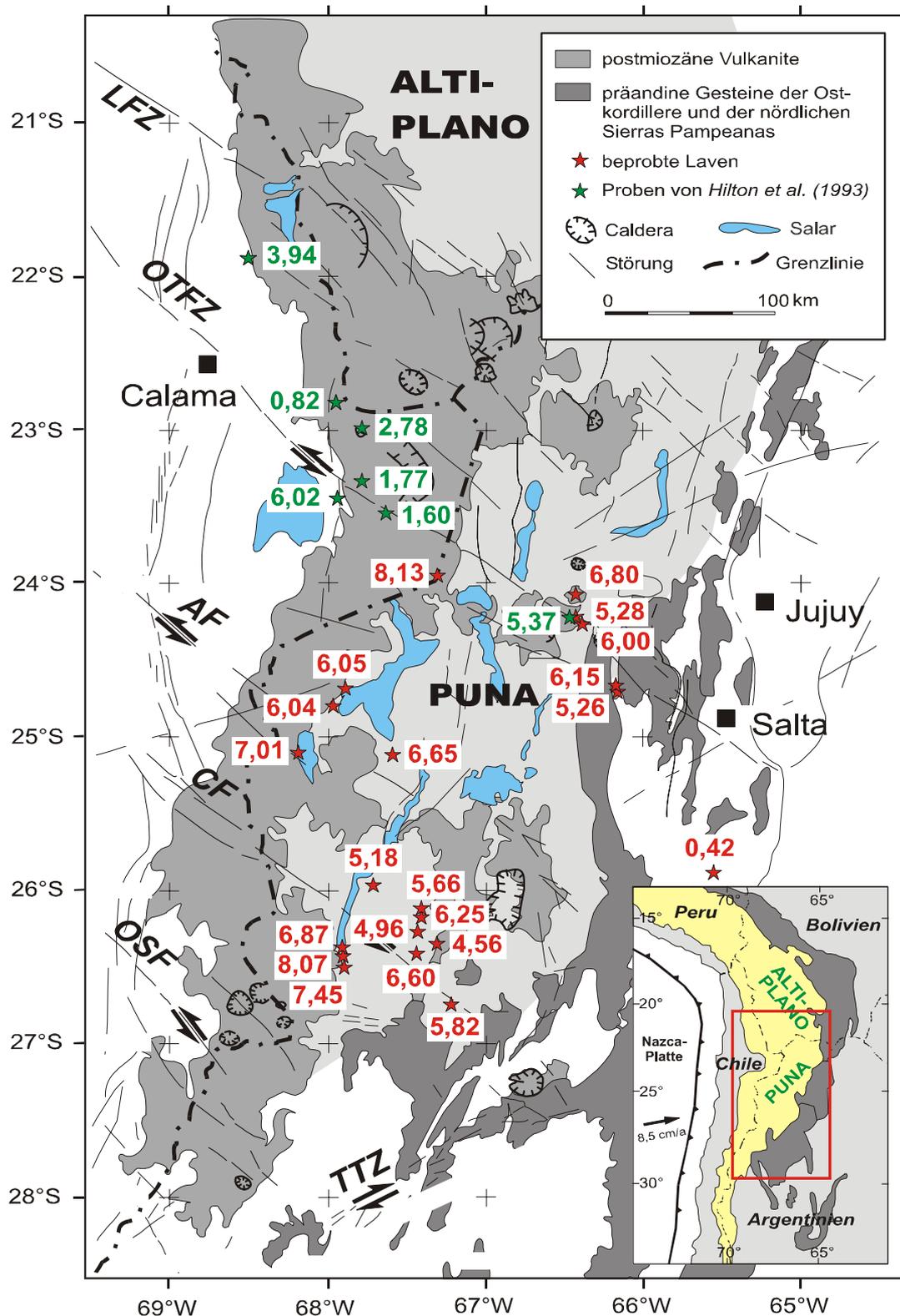


Abb. 66: Die Karte zeigt die Verteilung aller bisher durch mechanische Extraktion aus Gas- und Fluideinschlüssen in Mineralproben bestimmten $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_a) im Bereich $21^\circ - 28^\circ \text{ S}$ und $65^\circ - 69^\circ \text{ W}$ der zentralen Anden (s. Tab. 2 und Abb. 9). Neben den eigenen Messwerten wurden zum Vergleich die Ergebnisse von HILTON ET AL. (1993) in der nach PETRINOVIC ET AL. (2005) modifizierten Karte dargestellt. (LFZ: Lipez Fault Zone, OTFZ: Olacapato-El Toro Fault Zone, AF: Archibarca Fault, CF: Culampaja Fault, OSF: Ojos del Salado Fault, TTZ: Tucuman Transfer Zone).

Regionalisiert man die Proben und diskriminiert deren $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen die relative Entfernung vom mittleren *Arc* (s. Abb. 67), so fällt auf, dass die Proben mit < 35 km Entfernung vom *Arc* zumeist im MORB-Feld liegen, während die mit > 35 km *Arc*-Distanz allenfalls SCLM-typisch sind. Das wird auch an den mittleren He-Isotopenverhältnissen der einzelnen Regionen deutlich. So besitzen die *Arc*-nahen Proben der NW-Puna und Antofalla-Region durchschnittlich $7,5 R_a$. Die Werte der *Arc*-ferneren Proben aus der NE-Puna und der AdS-Region sind mit durchschnittlich $5,6 R_a$ demgegenüber deutlich niedriger. Verglichen damit nehmen die mittleren $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($6,4 R_a$) der Proben aus der Arizaro-Region eine Zwischenstellung ein. Dieser intermediäre Charakter spiegelt sich auch in der Entfernung der Arizaro-Proben vom *Arc* wider.

Im Unterschied zu den *Back-arc*-Proben zeigen die von HILTON ET AL. (1993) untersuchten Fluideinschlüsse der *Arc*-Proben durchschnittlich $2,8 R_a$, was unter dem für den SCLM typischen Wertebereich liegt und durch (1) Magmenalterung, (2) Kontamination mit Krustenmaterial oder (3) Materialzufuhr aus der Unterplatte erklärt werden kann. Noch niedriger ist nur das $^3\text{He}/^4\text{He}$ der Xenolith-Probe aus dem über 200 km entfernten Salta-Rift ($0,42 R_a$), das aus dieser Betrachtung jedoch herausfällt, da das Gestein vor allem durch das kretazische Alter und die metasomatische Überprägung konditioniert ist.

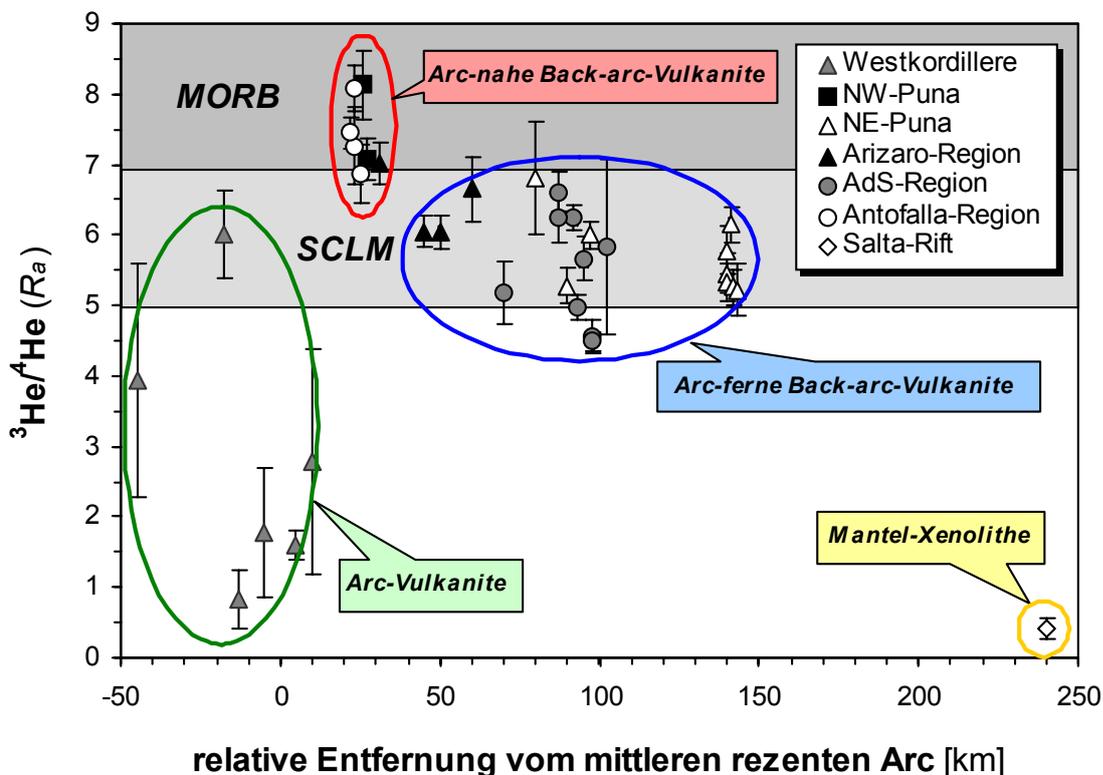


Abb. 67: Darstellung des Zusammenhanges zwischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_a) und *Arc*-Entfernung. Da der *Arc* im NW der Puna nicht parallel zur Kontinentalrand verläuft, sondern nördlich des Salar de Arizaro nach W versetzt ist (s. Abb. 4), wird als Bezugsgröße nicht die geographische Länge, sondern die relative Entfernung vom mittleren *Arc* verwendet. (SCLM: GAUTHERON & MOREIRA, 2002; MORB: FARLEY & NERODA, 1998; WESTKORDILLERE: HILTON ET AL., 1993)

Vorausgesetzt krustales He_{rad} wurde nicht synmagmatisch assimiliert, so stammen die *Arc*-fernen Magmen wohl aus einem alten oder angereicherten SCLM mit einer Signatur von etwa $5,7 R_a$. Im Gegensatz dazu lassen sich die *Arc*-nahen Laven einer asthenosphärischen Magmenquelle zuordnen, die etwa der von *NIEDERMANN & BACH (1998)* untersuchten, nur leicht angereicherten Quelle der NCR-Basalte ($7,8 R_a$) nahe kommt.

Eine Mantelherkunft lassen auch die Ne-Isotopenverhältnisse der Proben erkennen, die im Ne-3-Isotopendiagramm (Abb. 59) von Luft verschieden und innerhalb der Fehlergrenzen mit der MORB- bzw. NCR-Line vereinbar sind. Das betrifft bevorzugt die *Arc*-fernen Proben der AdS-Region, aber auch die Probe Rin-2 aus der *Arc*-nahen NW-Puna.

Darüber hinaus sind auch in den thermisch entgasten Proben Chor (NE-Puna), Cai (Arizaro-Region), Diab-a (AdS-Region) und FdA (Antofalla-Region) Ne_{mag} -Anteile nachweisbar (s. Abb. 53a, b). Dass sich in allen übrigen Proben keine entsprechenden Ne_{mag} -Isotopensignaturen nachweisen ließen, spricht nicht gegen einen Mantelursprung der Magmen, sondern ist lediglich Ausdruck eines stärkeren Ne_{atm} -Einflusses.

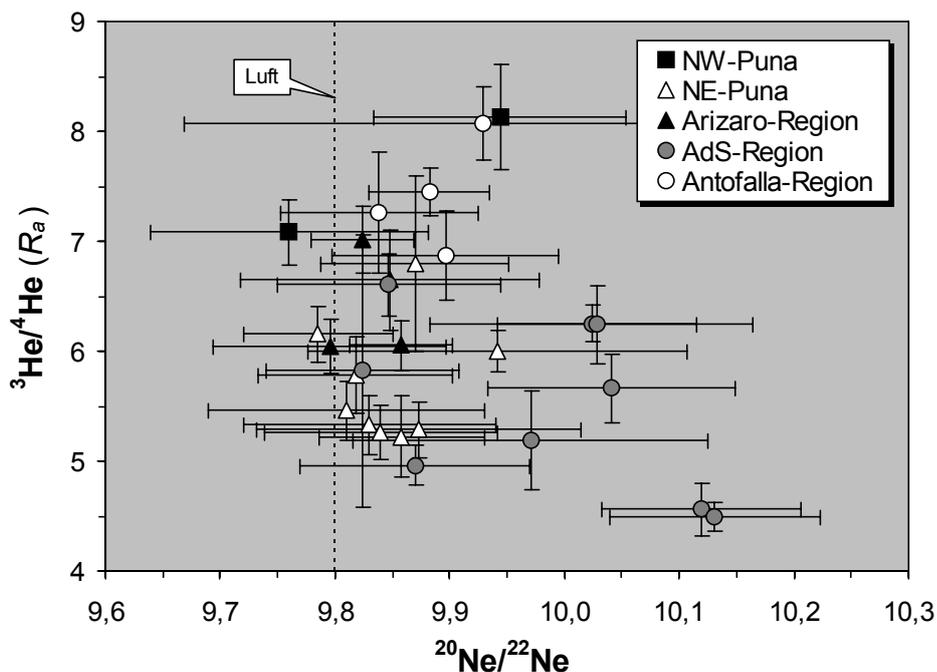


Abb. 68: Aus der im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Diagramm abgebildeten Werteverteilung ist zu schließen, dass beide Parameter weitgehend entkoppelt sind und bestenfalls eine negative Korrelation bei den Werten der AdS-Region besteht.

Im Gegensatz zu den Proben mit He_{MORB} -Signatur sind die mit sichtbaren Ne_{mag} -Anteilen wesentlich weiter vom *Arc* entfernt. Das unterstreicht auch die weitgehende Entkopplung der Werte im $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Diagramm (s. Abb. 68), obwohl eine Diskrimination beider Parameter aufgrund der stärkeren atmosphärischen Beeinflussung von Ne nur bedingt beweiskräftig ist. Dass beide Isotopensysteme sich in komplexeren magmatischen Systemen deutlich differenzierter verhalten als bisher angenommen und oftmals entkoppelt sind, belegen auch Untersuchungen von *STRONCIK ET AL. (2007)*.

Dessen ungeachtet ist die an den NCR-Trend angelehnte Tendenz der Werte aus den AdS-Laven ein Argument für signifikante Anteile an nukleogenem Ne in den Laven dieser Region (s. Abb. 59). Sofern diese Komponente nicht aus Krustenkontamination stammt oder in den Gas- und Fluideinschlüssen in-situ gebildet wurde, weist das zusammen mit den SCLM-typischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ dieser Region auf eine Magmenquelle entweder in einem alten SCLM oder stark angereicherten asthenosphärischen Mantelkeil hin. Dass auch die *Arc*-nahe Probe Rin-2 (NW-Puna) neben MORB-ähnlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ nukleogenes Ne besitzt, spricht freilich für einen entsprechend der Mantelquelle des NCRB (*NIEDERMANN & BACH, 1998*) angereicherten asthenosphärischen Mantelkeil als Magmenquelle.

Wie auch immer, der Nachweis von MORB-ähnlichen Ne-Isotopensignaturen in subduktionsgenerierten Vulkaniten ist bisher nur *PATTERSON ET AL. (1994)* gelungen, da diese fast immer von atmosphärischem oder nukleogenem Ne verdeckt werden.

In welcher Größenordnung eine Luft-Kontamination der später eingeschlossenen Fluide stattgefunden hat, lässt sich - unter der Voraussetzung, dass alles ^{36}Ar atmosphärischen Ursprungs ist - über die gemessenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und $[\text{}^{40}\text{Ar}]$ abschätzen (s. Kap. 6.4.2.2.3). Im Ergebnis enthalten die Gas- und Fluideinschlüsse 16 - 97 % atmosphärisches ^{40}Ar . Da jedoch nicht auszuschließen ist, dass einige Proben auch größere Mengen primordiales ^{36}Ar aus dem Mantel besitzen (s. Abb. 62), sind diese Angaben als Maximalwerte zu verstehen. Mit $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 772 - 1893$ ($^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} < 40\%$) sind die Proben An-74-Ol (Antofalla-Region), Chor (NE-Puna) und Diab, An-01a, An-01b, An-02a, An-02b (AdS-Region) am wenigsten atmosphärisch beeinflusst. Verglichen mit typischen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ aus dem Oberen Mantel [$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{SCLM}} \leq 17.000$; *DUNAI & BAUR, 1995* und $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{MORB}} \leq 42.000$, *MARTY & HUMBERT, 1997*] ist das jedoch immer noch eine starke Beeinflussung.

Geringere Luft-Anteile in den Gas- und Fluideinschlüssen erklären auch die von Luft verschiedenen Ne- (Abb. 69) und Xe-Isotopenverhältnisse (Abb. 63a, b, c). Gleichwohl lassen sich die höheren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ auch auf signifikante $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ -Überschüsse zurückführen, für die entweder eine deutlich an K angereicherte bzw. weniger an K verarmte oder eine wesentlich ältere konvektionslose Mantelquelle als Ursache infrage kommt. Das macht zumindest die besondere Affinität hoher $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ zu niedrigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Abb. 70 deutlich. Da eine K-Anreicherung in der Magmenquelle auch höhere [K] in den Proben zu Folge hätte (ähnliche Aufschmelzgrade vorausgesetzt), das bei den AdS- und Antofalla-Laven aber nicht der Fall ist (s. Anhang, Tab. 14), kann neben geringeren Luft-Anteilen als Ursache der höheren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ von einem alterungsbedingten $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ -Zuwachs durch fehlende Konvektion in der Magmenquelle ausgegangen werden. Die Probe Chor aus der NE-Puna enthält zwar wesentlich mehr K, da aber alle NE-Puna-Laven ähnlich stark an K angereichert sind und sich das nicht auf die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ auswirkt, kann eine regionale K-Anreicherung der Mantelquelle nicht für die $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ -Überschüsse verantwortlich sein. Das ist auch ein Argument dafür, dass K nicht bereits in der Mantelquelle der NE-Puna-Laven angereichert war, sondern erst beim Magmenaufstieg durch Krustenkontamination zugeführt wurde.

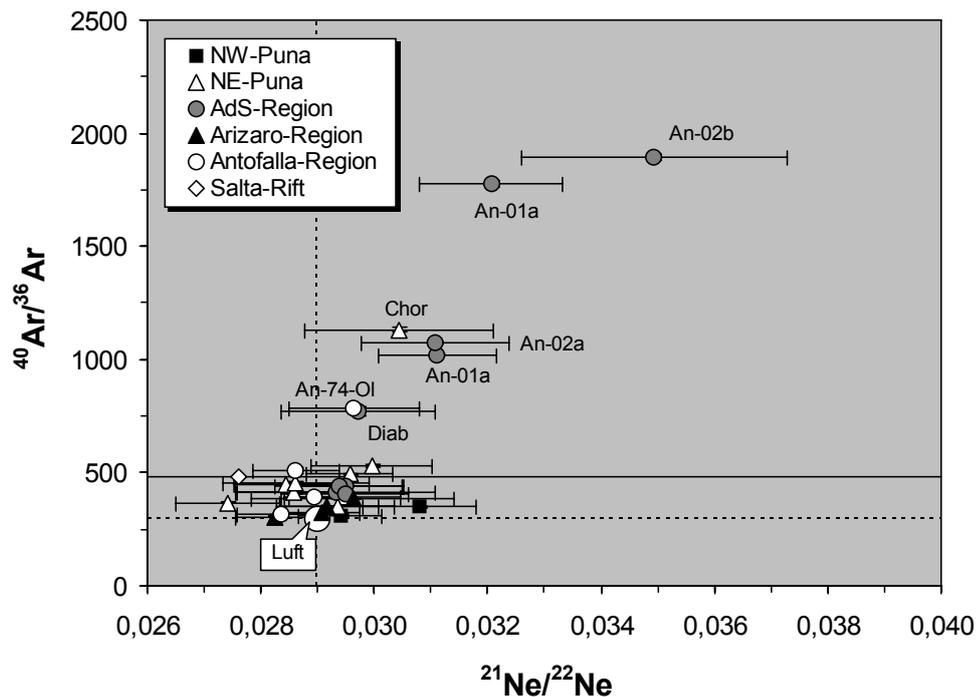


Abb. 69: Dass die Proben mit höheren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ zumeist auch mit erhöhten $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ verbunden sind, weist auf eine geringere Luft-Kontamination als eine Ursache der höheren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ hin.

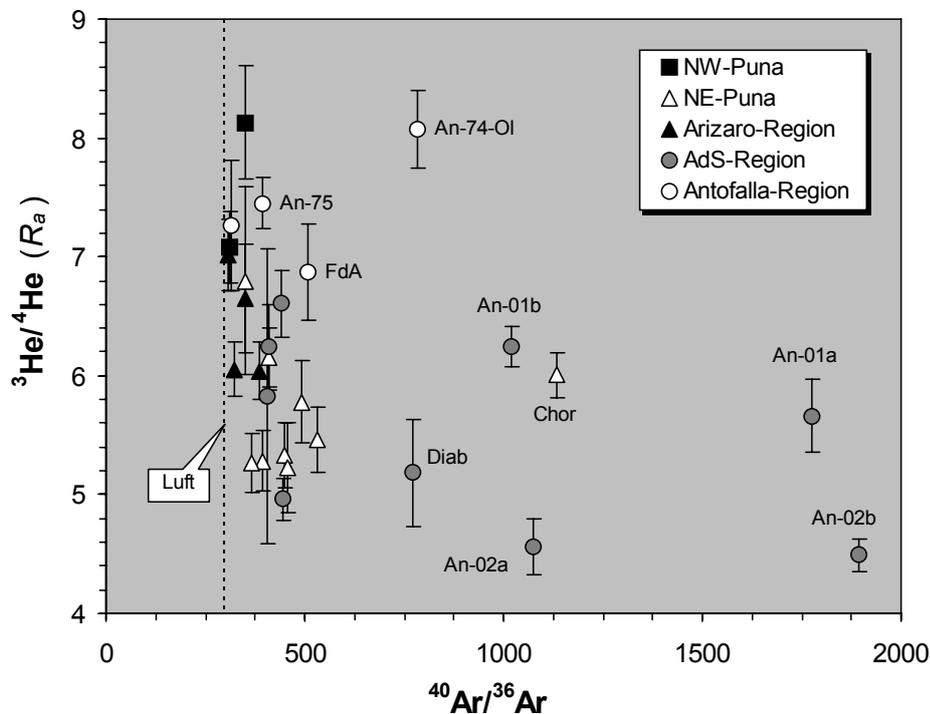


Abb. 70: Die tendenziell negative Korrelation von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und $^3\text{He}/^4\text{He}$ ist ein Argument dafür, dass die Proben mit erhöhten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ neben geringeren Luft-Anteilen auch $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ -Überschüsse besitzen. Da $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ nicht aus einer regional an K angereicherten Mantelquelle stammen kann, das zeigen die K-Gehalte der Proben (s. Anhang, Tab. 14), ist von einem vorwiegend alterungsbedingten $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ -Zuwachs in der Mantelquelle der Proben auszugehen.

Dass Ar_{atm} in Mantelgesteinen existiert wurde bisher mehrfach beschrieben, woher dieses stammt, ist jedoch umstritten. So schlagen z. B. *NAGAO & TAKAHASHI (1993)* vor, dass Ar_{atm} vor allem durch den Eintrag subduktionsgenerierter Fluide in den Oberen Mantel gelangt. Da in den *Back-arc*-Laven jedoch keine Korrelation zwischen den $^{40}Ar/^{36}Ar$ und der an der Magmenbildung beteiligten Fluidmenge besteht (s. Abb. 71), ist von einer Überlagerung mit anderen Prozessen auszugehen. So sprechen etwa die geringen Ba/Zr und hohen Gehalte an radiogenen Edelgasnukliden in den AdS-Laven dafür, dass die Magmenbildung in dieser Region eher thermisch oder durch Druckentlastung gesteuert wurde. Das kann entweder durch Asthenosphärenaufstieg bzw. Absenkung der Schmelzbildungszone aufgrund regionaler Krustenverdickung oder durch tief reichende Extensionsprozesse erfolgt sein. Dass die *Arc*-Entfernung dabei keine wesentliche Rolle spielt, zeigt die große Differenz der Ba/Zr in der NE-Puna und $^{40}Ar/^{36}Ar$ in der AdS-Region (beides *Arc*-ferne Regionen).

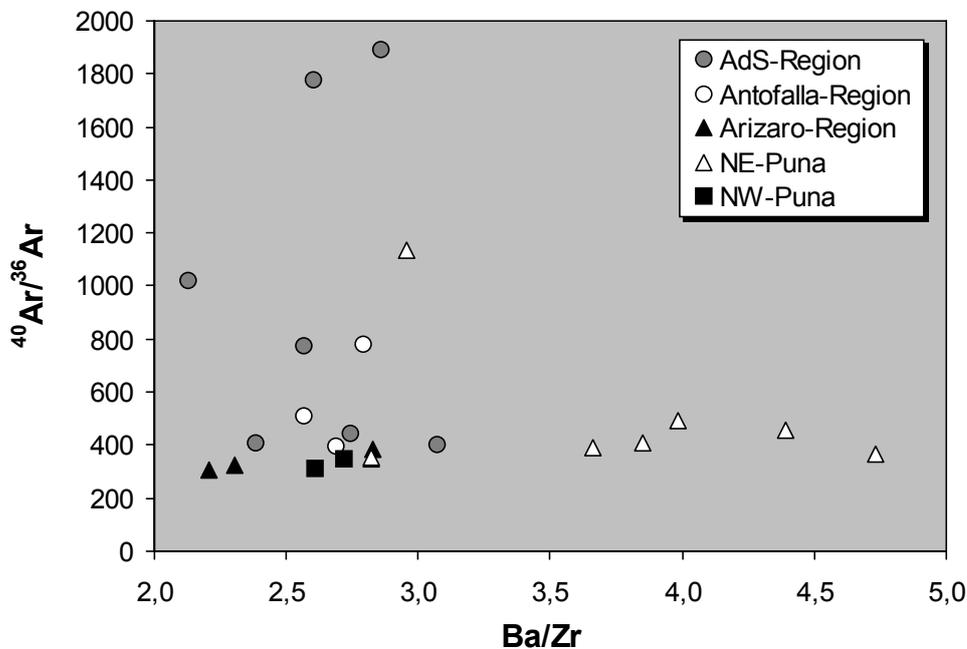


Abb. 71: Im $^{40}Ar/^{36}Ar$ vs. Ba/Zr-Diagramm wird zwar deutlich, dass hohe Ba/Zr stets an niedrige $^{40}Ar/^{36}Ar$ und hohe $^{40}Ar/^{36}Ar$ an niedrige Ba/Zr gebunden sind, zwischen beiden Parametern besteht aber keine direkte Abhängigkeit.

Wie auch immer, alle Ergebnisse sprechen für einen Ursprung der *Arc*-ferneren Laven in einem SCLM. So auch die Xe-Isotopenverhältnisse. Zwar sind die meisten $^{129}Xe/^{132}Xe$, $^{134}Xe/^{132}Xe$ und $^{136}Xe/^{132}Xe$ der *Back-arc*-Laven nach Abzug eines systematischen Fehlers mit den entsprechenden Luft-Verhältnissen vereinbar (s. Abb. 63a, b, c), zwei Proben der AdS-Region (An-01a, An-02a) unterscheiden sich jedoch trotz der Korrektur deutlich von Luft und enthalten somit wahrscheinlich fissiogenes Xe. Da eine in-situ Produktion signifikanter Xe-Mengen aufgrund des geringen Gesteinsalters weitgehend auszuschließen ist, kann die Magmenquelle nur ein alter konvektionsloser lithosphärischer Mantel sein.

6.4.2.5.1 Der Ursprung der verschiedenen Edelgaskomponenten

Wie im vorherigen Kapitel deutlich wird, besitzen die Gas- und Fluideinschlüsse in den *Back-arc*-Laven variable Anteile an primordialen, radiogenen, nukleogenen, fissionen und atmosphärischen Edelgasnukliden. Damit stellt sich die Frage nach der Herkunft der Edelgaskomponenten, die prä-, syn- oder postmagmatischen Ursprungs sein können.

In **prämagmatischen Prozessen** reichern sich die entsprechenden Zerfallsprodukte in der Mantelquelle an, indem sie entweder in-situ generiert oder aus anderen Reservoiren, wie der Unter- oder Oberplatte, zugeführt werden. Durch die partielle Schmelzbildung werden diese Edelgase mobilisiert und steigen mit den Mantelpartialschmelzen zusammen auf.

Bei **synmagmatischen Prozessen** gelangen die Edelgase durch subduktionsgenerierte oder krustale Fluide bzw. assimiliertes Krustenmaterial in die aufsteigenden Magmen oder werden durch lange Residualzeiten in diesen angereichert (Magmenalterung).

Im Gegensatz dazu basieren **postmagmatische Prozesse** auf einer Anreicherung von in Mineralen in-situ gebildeten Edelgasnukliden. Damit verbunden ist ein auf Konzentrationsunterschieden der Edelgase in den Fluideinschlüssen und der sie umgebenden Mineralmatrix basierender natürlicher Diffusionsausgleich, der in Abhängigkeit vom spezifischen Diffusionsgradienten, Diffusionskoeffizienten und dem Gesteinsalter erfolgt.

6.4.2.5.2 Synmagmatische Prozesse

Um die Frage zu klären, ob signifikante Mengen an Edelgasnukliden synmagmatisch gebildet worden sind, wurden die He- und Sr-Isotopenverhältnisse der *Back-arc*-Proben mit Werten des magmatischen Bogens (*HILTON ET AL., 1993*) in zwei entsprechende $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Diagramme (Abb. 72a, b) eingetragen. Damit erkennbar wird, ob die Assimilation von Krustenmaterial zu einer Senkung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ geführt hat oder nicht, wurden zudem die Werte des asthenosphärischen Mantels einschließlich der regionalen Ober- und Unterkruste in die Diagramme aufgenommen. Die Sr-Isotopensignaturen der Puna-Unterkruste [$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$]_{Uk} = 0,7130] und -Oberkruste [$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$]_{Ok} = 0,7684] stammen von *LUCASSEN (PERS. COM.)*. Da die $^3\text{He}/^4\text{He}$ beider Reservoire jedoch unbekannt sind, musste auf die globalen Werte [$^3\text{He}/^4\text{He}$]_{Uk} ~ 0,0078 R_a , [$^3\text{He}/^4\text{He}$]_{Ok} ~ 0,0027 R_a] von *BALLENTINE & BURNARD (2002)* zurückgegriffen werden.

Das gilt auch für die asthenosphärische Mantelquelle, wofür Werte vom mittleren pazifischen MORB ($^3\text{He}/^4\text{He} = 8,17 R_a$; *ALLÈGRE ET AL. (1995)*, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7024$; *MAHONEY ET AL., 1994*) herangezogen wurden, weil der NCR-Basalt ($^3\text{He}/^4\text{He} = 7,77 R_a$; *NIEDERMANN & BACH, 1998*, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70244$; *BACH ET AL., 1996*) aufgrund der $^3\text{He}/^4\text{He} > 8 R_a$ einiger *Back-arc*-Proben weniger geeignet ist.

Zudem wurden auf Basis der in den Reservoiren real vorkommenden [He] und [Sr] über die Formel $K = [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Mantel}} / [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Kruste}}$ der Mischungsbereich von $K = 0,2 - 2$ berechnet. Als Parameter des Mantelendgliedes wurden neben der $[\text{He}]_{\text{MORB}} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ (*ALLÈGRE ET AL., 1987*) auch $[\text{He}]_{\text{NCRB}} = 0,5 - 2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ (*NIEDERMANN & BACH, 1998*) und $[\text{Sr}]_{\text{NCRB}} = 74 - 129 \text{ ppm}$ (*BACH ET AL., 1996*) berücksichtigt.

Die [He] der regionalen Unterkruste ließ sich nur über die [U] ~ 5 ppm und [Th] $\sim 0,4$ ppm (LUCASSEN ET AL., 1999A; 2001) der Unterkrustenxenolithe berechnen. Sie beträgt in diesem etwa 100 Ma alten Reservoir maximal $6,4 \times 10^{-5}$ cm³ STP/g, dürfte aber wegen der Diffusion während dieses Zeitraums real deutlich geringer sein. Die [Sr] der Unterkruste stammt aus den gleichen Xenolithen und liegt nach LUCASSEN ET AL. (1999A) bei 70 - 144 ppm.

Mit [Sr] = 300 - 500 ppm (LUCASSEN ET AL., 1999B; 2001; PERS. COM.) ist die Oberkruste deutlich reicher an Sr. Deren [He] $\sim 6 \times 10^{-4}$ cm³ STP/g ließ sich über die [U] ~ 7 ppm und [Th] ~ 12 ppm der ca. 500 Ma alten regionalen Oberkrustengesteine (LUCASSEN ET AL., 1999B) berechnen, wobei durch die Diffusion auch hier von einer wesentlich geringeren Konzentration in der rezenten Oberkruste und damit von einer noch schlechteren Übereinstimmung der Proben mit dem Mischungsbereich auszugehen ist.

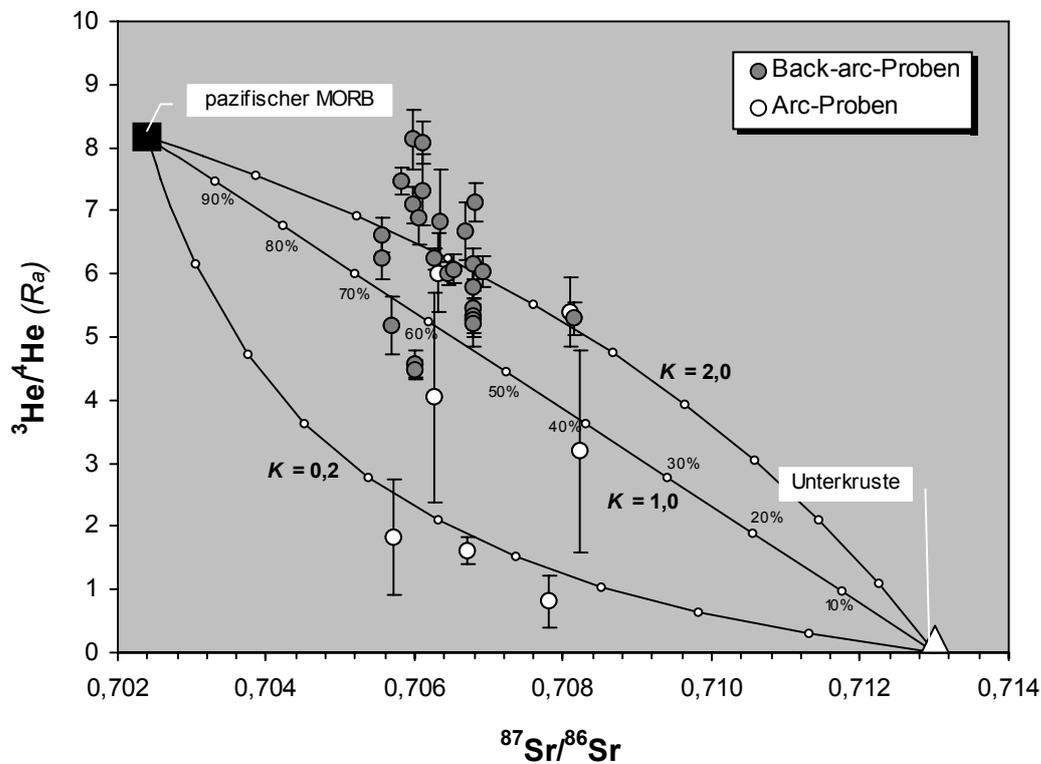


Abb. 72a: Wie die Modellierung zeigt, lässt sich die Variation der Messwerte in den Proben bei realistischen [He] und [Sr] nicht durch eine Kontamination MORB-ähnlicher Mantelmagmen mit Unterkrustenmaterial erklären. Der mögliche Mischungsbereich wird von den Mischungslinien $K = 0,2$ und $K = 2$ ($K = [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Mantel}} / [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Kruste}}$) begrenzt. Auf der Mischungslinie $K = 1$ ist zur Abschätzung des Mischungsverhältnisses der prozentuale Anteil der MORB-Komponente vermerkt. Die in der Kalkulation berücksichtigten Unterkrustenparameter stammen von LUCASSEN ET AL. (1999A, 2001, PERS. COM.) und BALLENTINE & BURNARD (2002), die des pazifischen MORB von MAHONEY ET AL. (1994), ALLÈGRE ET AL. (1995), BACH ET AL. (1996) und NIEDERMANN & BACH (1998). Die Vergleichswerte aus dem Arc wurden von HILTON ET AL. (1993) übernommen.

Wie in Abb. 72a deutlich wird, folgen die Werte der Arc- wie der Back-arc-Laven keinem einheitlichen Trend, der als Einfluss von Unterkrustenmaterial auf die $^3\text{He}/^4\text{He}$ der Gas- und Fluideinschlüsse interpretiert werden könnte. Auch liegen die meisten Proben mit $^3\text{He}/^4\text{He} > 6 R_a$ außerhalb des realistischen Mischungsbereiches. Zudem wäre eine Zumischung von etwa

30 - 60 % Krustenmaterial notwendig, um die gemessenen Isotopenverhältnisse erzeugen zu können. In Anbetracht der Gesteinszusammensetzung ist das jedoch unrealistisch und bedeutet, dass die Edelgase in den Gas- und Fluideinschlüssen nur unwesentlich von unterkrustalen Kontaminanten beeinflusst worden sein können.

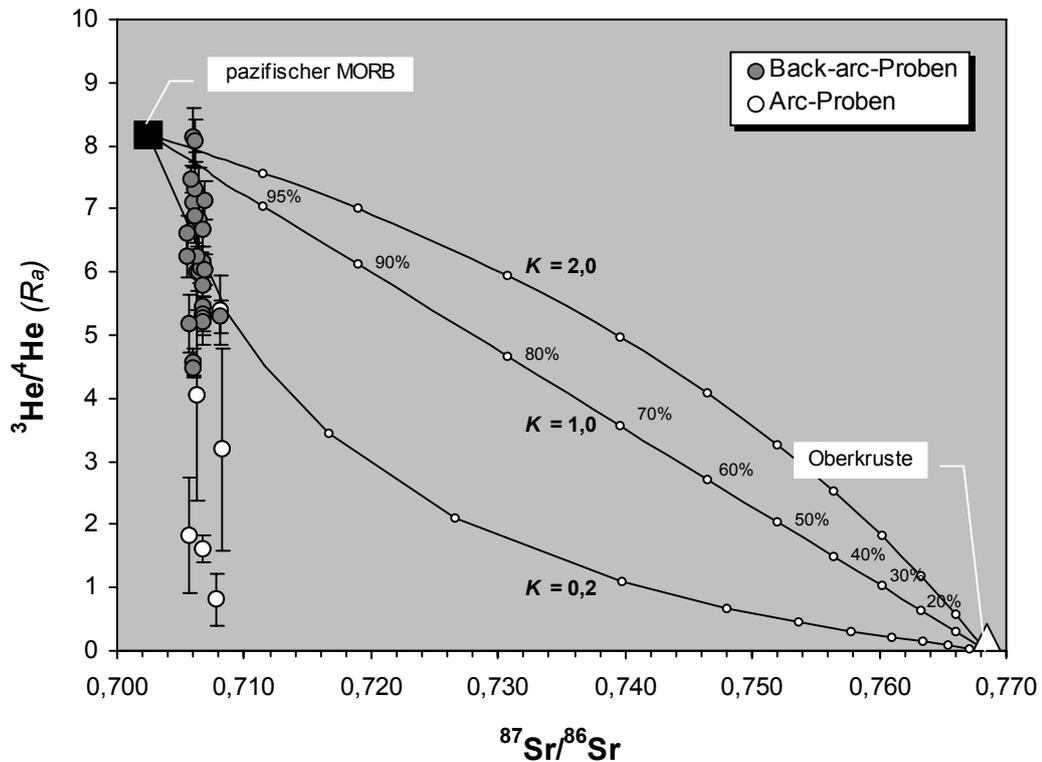


Abb. 72b: Im Unterschied zu Abb. 72a bildet der dargestellte Mischungsbereich ($K = 0,2 - 2$) die Änderung der ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ und ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ bei einer Mischung von pazifischem MORB mit regionalem Oberkrustenmaterial ab, wobei $K = [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Mantel}} / [\text{He}/\text{Sr}]_{\text{Kruste}}$ ist. Die verwendeten Parameter des pazifischen MORB sind die gleichen wie in Abb. 72a, die für die Oberkruste stammen diesmal von *BALLENTINE & BURNARD (2002)* und *LUCASSEN ET AL. (1999B; 2001; PERS. COM.)*. Die Werte aus dem Arc wurden wiederum von *HILTON ET AL. (1993)* übernommen.

Noch deutlicher ist die Entkopplung der ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ und ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ in Abb. 72b, wo die Mischung eines MORB-ähnlichen Mantelmagmas mit Material aus der regionalen Oberkruste getestet wurde. Angesichts völlig fehlender Korrelation und zahlreicher aus dem großzügig kalkulierten Mischungsbereich herausfallender Werte ist der Einfluss assimilierten Oberkrustenmaterials auf die He-Isotopensignatur der Gas- und Fluideinschlüsse als sehr gering zu bewerten. Zusammengefasst bedeutet das, dass entweder die Kontamination mit Krustenmaterial im Wesentlichen erst nach der Olivin-Kristallisation erfolgte, oder das Mantelmagma so gasreich und die Gasmenge der Kontaminanten demgegenüber so gering war, dass die He-Isotopensignatur des aufsteigenden Magmas durch die Krustenkontamination nicht signifikant beeinflusst wurde. Letzteres ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da von einer Assimilation krustaler Schmelzen auszugehen ist, die sowohl stark an radiogenen Edelgasen, als auch an hoch inkompatiblen Elementen wie U und Th angereichert sind.

Die Assimilation von Krustenschmelzen vor der Olivin-Kristallisation, etwa durch Aufschmelzung von delaminiertem Unterkrustenmaterial oder Schmelzprozesse an der Kruste-Mantel-Grenze (MASH-Prozesse), sollte daher mit zunehmenden [U] und [Th] im Gestein auch zu sinkenden $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den Gas- und Fluideinschlüssen führen. Um das zu testen wurden in Abb. 73 die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse gegen die [U] und [Th] der *Back-arc*-Proben aufgetragen. Wie das Ergebnis zeigt, korrelieren sowohl regional als auch Puna-weit die $^3\text{He}/^4\text{He}$ nicht mit den U-Th-Konzentrationen, obwohl das nach *CLASS & GOLDSTEIN (2005)* in Mantelgesteinen mit assimiliertem Krustenmaterial normalerweise üblich ist.

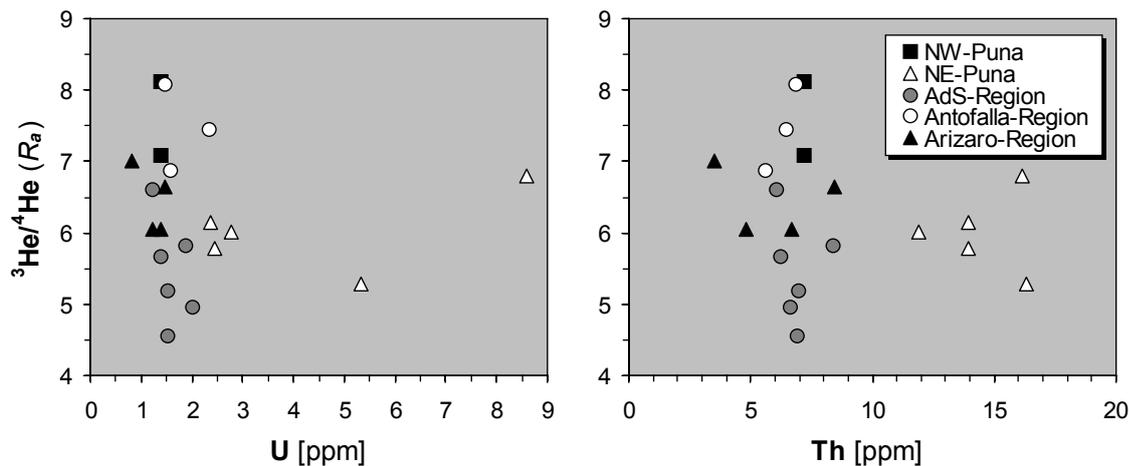


Abb. 73: Die Verteilung der in beiden Diagrammen dargestellten Werte der *Back-arc*-Laven bestätigt, dass die Kontamination der Magmen mit U- und Th-reichem Krustenmaterial keinen wesentlichen Einfluss auf die Höhe der $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den Gas- und Fluideinschlüssen der Olivine hatte.

In Verbindung mit der Tatsache, dass die *Back-arc*-Laven neben Olivin und Klinopyroxen typischerweise auch Quarz enthalten (s. Kap. 4.1), bestätigt dieses Ergebnis die Diagnose, dass die Gas- und Fluideinschlüsse der Olivine trotz Krustenkontamination nicht nachweisbar von krustalem He_{rad} beeinflusst wurden. Folglich ist davon auszugehen, dass die Kontamination hauptsächlich in einem oberkrustalen Niveau stattfand und zwar nachdem der Olivin bereits weitgehend auskristallisiert war. Dass Olivin vor allem in der unteren bis mittleren Kruste kristallisierte, belegen thermo-barometrische Untersuchungen von *RISSE (PERS. COM.)* an den Klinopyroxenen der Puna-Laven. Für die NE-Puna-Laven gilt das, wie die Pb-Isotopensignaturen belegen (s. Kap. 5.4.3.5), nur unter der Voraussetzung, dass hybridisierte Unter- und Oberkrustenschmelzen assimiliert wurden. Bei einer separaten Aufnahme von Unter- und Oberkrustenmaterial ist eine Beeinflussung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ mit He_{rad} durch die unterkrustalen Kontaminanten dagegen nicht auszuschließen.

Als Kontaminationshorizont kommt in erster Linie die von *HEIT (2005)* in 15 - 25 km Tiefe nachgewiesene Zone hoher seismischer Dämpfung infrage (s. Kap. 6.4.1.7), die als Bereich mit rezenten Oberkrustenschmelzen interpretiert wird. Nach der Kontamination müssen die Magmen jedoch sehr schnell aufgestiegen sein, so dass die Olivin-Phänokristalle nur teilweise resorbiert und die Mischungsungleichgewichte konserviert wurden.

6.4.2.5.3 Postmagmatische Prozesse

Aufgrund des geringen Alters der Laven in Verbindung mit grundsätzlich niedrigen U- und Th-Gehalten in Olivin (U und Th wird wegen zu großer Ionenradien in Olivin kaum eingebaut), führten postmagmatische radioaktive Zerfallsprozesse sicher zu keiner wesentlichen Anreicherung von radiogenen Edelgasnukliden in der Olivin-Matrix.

Das gilt auch für die Gas- und Fluideinschlüsse der Olivine, denn obwohl inkompatibles U und Th sowohl prä- als auch symmagmatisch darin angereichert worden sein kann, führen die relativ langen Halbwertszeiten von U und Th (s. Tab. 4) verglichen mit dem Alter der *Back-arc*-Laven, zu keinem signifikanten Zuwachs an in-situ produzierten Edelgasnukliden. Außerdem sollte eine Anreicherung von U/Th in den Gas- und Fluideinschlüssen auch an die [U] und [Th] im Gesamtgestein gekoppelt sein und geringere $^3\text{He}/^4\text{He}$ zur Folge haben. Wie die fehlende Korrelation zwischen den $^3\text{He}/^4\text{He}$ und [U] bzw. [Th] in Abb. 73 zeigt, ist ein solcher Prozess für die *Back-arc*-Laven jedoch nicht angezeigt.

Weitgehend auszuschließen ist auch, dass signifikante Mengen an Edelgasnukliden aus der Olivin- oder Gesteins-Matrix in die Gas- und Fluideinschlüsse hinein diffundiert sind. Die Gründe dafür sind, dass die Edelgaskonzentrationen in den Einschlüssen (abgesehen von Probe A-104) zumeist deutlich höher als in der Mineralmatrix und die Diffusionskoeffizienten der Edelgase für Olivin und Pyroxen so klein sind (*TRULL ET AL., 1991*), dass die im möglichen Zeitraum durch die Mineral-Gitter diffundierten Edelgasmengen vernachlässigt werden können (s. Kap. 6.4.2.3).

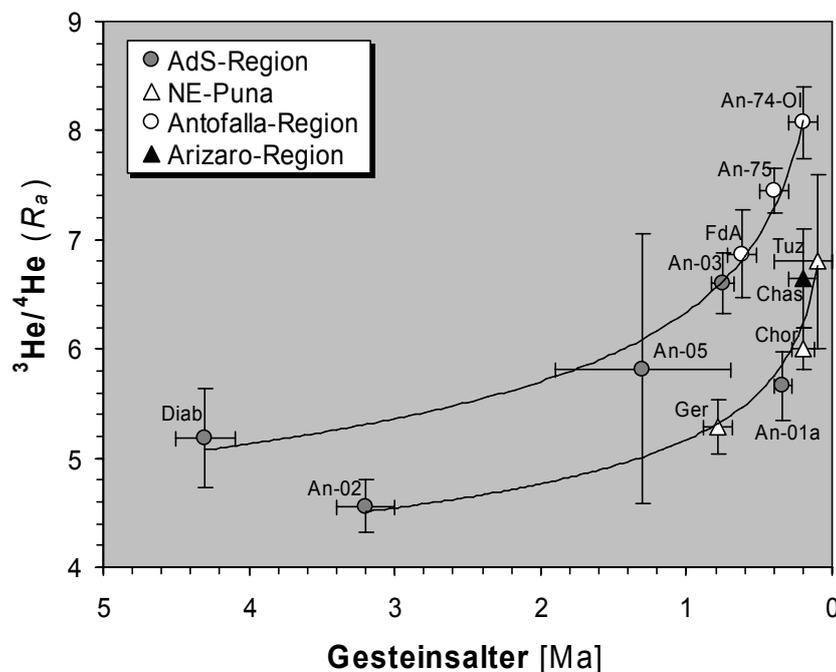
6.4.2.5.4 Prämagmatische Prozesse

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die niedrigeren $^3\text{He}/^4\text{He}$ der *Arc*-fernen *Back-arc*-Laven kaum aus symmagmatischen Kontaminations- oder postmagmatischen Zerfalls- und Diffusionsprozessen stammen können, ist von einer prämagmatisch an $^4\text{He}_{\text{rad}}$ angereicherten Mantelquelle dieser Laven auszugehen. Ob die Magmen aus einer durch Subduktions- oder Delaminationsprozesse an ^4He angereicherten Mantelquelle stammen oder in einem durch U/Th-Zerfall an ^4He angereicherten, konvektionslosen SCLM generiert wurden, ist jedoch nur aufgrund von Indizien zu unterscheiden.

Für eine relative Anreicherung von radiogenem ^4He gegenüber einer typisch pazifischen MORB-Signatur im Mantelkeil unter den südlichen Zentralanden spricht, dass diesem seit dem frühen Paläozoikum kontinuierlich subduziertes und vielleicht auch delaminiertes Krustenmaterial zugeführt wurde (*FRANZ ET AL., 2006*). Argumente dafür sind auch die Sr-, Nd- und Pb-Isotopensignaturen der kretazischen Mantelxenolithe (*LUCASSEN ET AL., 2005*) und mantelstämmigen Magmatite aus dem *Salta-Rift* (*LUCASSEN ET AL., 2004; 2006*). Allerdings stammen beide Gesteine aus dem SCLM. Eine solche Anreicherung im Mantelkeil würde jedoch niemals zu MORB-ähnlichen He-Isotopenverhältnissen in mantelstämmigen Magmen führen. Auch die Unterplatte kommt als Quelle für solche Magmen nicht infrage, da die aus der subduzierten Platte in den Mantelkeil migrierten Fluide aufgrund des Plattenalters von über 40 Ma (*MÜLLER ET AL., 1997*) deutliche He_{rad} -Überschüsse besitzen.

Angesichts weitgehender stofflicher Homogenität im konvektierenden asthenosphärischen Mantel (s. *FRANZ ET AL., 2006*) können die Überschüsse vor allem an He_{rad} (z. T. aber auch an Ne_{nuc} und Xe_{fis}) in den *Arc*-fernen Laven nur aus einem alten nichtkonvektiven SCLM stammen. Im Gegensatz dazu sind die MORB-ähnlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den *Arc*-nahen Laven als Beweis für die Existenz eines nur unwesentlich an He_{rad} angereicherten asthenosphärischen Mantels zu werten. Das aber widerspricht einer großräumigen postmiozänen Delamination krustaler und subkrustaler Lithosphäre im Bereich der südlichen Puna (vgl. *KAY & KAY, 1993; KAY ET AL., 1994; MEISSNER & MOONEY, 1998*). Dieses Resultat steht nicht im Widerspruch zu den von *BABEYKO & SOBOLEV (2005)* und *SOBOLEV & BABEYKO (2005)* durchgeführten numerischen Modellierungen, wonach Delamination im Frontbereich des nach W vorrückenden alten brasilianischen Schildes prinzipiell möglich war (s. Abb. 77). Es beweist aber, dass vor ~ 1 Ma noch subkrustale Lithosphäre im Schmelzbildungsbereich existiert haben muss und dass die Unterkruste von einer Delamination sicher nicht betroffen war.

Abb. 74: Das Diagramm macht die temporäre Entwicklung des subkrustalen Mantels hin zu höheren $^3\text{He}/^4\text{He}$ deutlich. Dabei sind zwei regional unabhängige Trends mit ähnlichem Verlauf sichtbar. Die beschränkte Anzahl der Werte resultiert aus der Verwendung nur der weitgehend gesicherten Altersangaben (s. Tab. 2).



Dass die Mantelquelle der *Back-arc*-Laven spätestens seit dem Pliozän einer Entwicklung hin zu höheren $^3\text{He}/^4\text{He}$ unterlag, wird in Abb. 74 deutlich, wo die $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen das Gesteinsalter der Proben (s. Tab. 2) dargestellt sind. Das bestätigt auch der Verlauf der beiden Trends, deren Ausprägung mit tektonischen und/oder strukturellen Unterschieden erklärbar ist. Von wesentlicher Bedeutung dabei ist, dass der zeitintegrierte $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Anstieg auch an eine Verlagerung des *Back-arc*-Vulkanismus in *Arc*-Nähe gekoppelt ist (s. Abb. 67).

6.4.2.5.5 Delamination kontra Aufstieg subozeanischer Asthenosphäre

Nach zahlreichen Untersuchungen in den 80er und 90er Jahren des 20. Jh. in der Puna und im Altiplano, fand das Modell der Delamination von krustaler und subkrustaler Lithosphäre als Ursache des postmiozänen basischen *Back-arc*-Vulkanismus und der Plateau-Bildung (*WHIT-*

MAN ET AL., 1992, 1996; KAY & KAY, 1993) weitgehende Akzeptanz und ist bis heute die Basis zahlreicher Interpretationen. Die Hauptargumente für eine erfolgte Lithosphärendelamination in der Puna sind (1) Vorkommen und Zusammensetzung der basischen *Back-arc*-Laven (KAY ET AL., 1994), (2) eine starke Dämpfung seismischer Wellen in Kruste und Mantel der Region (SCHURR, 2001; SCHURR ET AL., 2003; SCHURR ET AL., 2006) und (3) die Bildung des Puna-Plateaus in Verbindung mit einer nur moderaten tektonischen Verkürzung der regionalen Oberkruste (z. B. FRANZ ET AL., 2006).

Gegen Delamination als maßgeblichen Prozess bei der postmiozänen Magmengenese im *Back-arc*-Bereich spricht die räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der $^3\text{He}/^4\text{He}$ in den Puna-Laven, die sich auch in den Ne- und Xe-Isotopenverhältnissen widerspiegelt. Zudem sind die von KAY ET AL. (1994) als Argumente für eine Lithosphärendelamination verwendeten geochemischen Parameter, durch Überlagerung mit kaum quantifizierbaren Prozessen wie Kontamination, Metasomatose, Metamorphose und Schmelzbildung in der Magmenquelle, unbrauchbar (s. Kap. 5.5.4). Entgegen der Ansicht der Autoren enthält der SCLM auch nicht zwingend Granat und besitzt folglich keine signifikant höhere Dichte als die Asthenosphäre. Diese ist aber notwendig, damit Delamination gravitativ überhaupt funktioniert. Dass der SCLM kaum Granat enthält, bestätigen auch die kretazischen Mantelxenolithe aus dem *Salta-Rift* (s. LUCASSEN ET AL., 2005). Ursache dafür ist die durch Metasomatose erzeugte Verarmung an den zur Granat-Bildung notwendigen Elementen.

Zudem stimmt der Bereich mit MORB-ähnlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ nicht mit der von den Autoren als delaminiert beschriebenen Zone überein (s. Abb. 1), denn die Laven mit Asthenosphärensignatur kommen nur in der W-Puna vor, während die Laven mit Lithosphärensignatur auf die E-Puna beschränkt sind.

Gegen eine Lithosphärendelamination in der Puna sprechen auch die Ergebnisse seismologischer Untersuchungen von SCHURR (2001) und SCHURR ET AL. (2003; 2006). Demnach sind die Bereiche mit geringeren seismischen Wellengeschwindigkeiten lokal begrenzt. Dazu weisen die aus den seismischen Daten errechneten Strukturen auf einen mehrfach verzweigten Schmelzbereich, statt auf einen fehlenden Lithosphärenblock hin (s. Abb. 75).

Statt mit Delamination kann der im Pliozän in der E-Puna einsetzende *Back-arc*-Vulkanismus mit einem stetigen Vordringen heißer Asthenosphäre nach W erklärt werden. Dabei ist es an der Lithosphären-Asthenosphären-Grenze oder LAB (engl.: „*lithosphere-asthenosphere boundary*“) wahrscheinlich zu einem Stau heißer Asthenosphärenschmelzen gekommen (engl.: „*magmatic underplating*“), was in Verbindung mit der fortschreitenden Lithosphärenverdickung durch die tektonische Einengung zu einer partiellen Aufschmelzung des SCLM und möglicherweise auch zu MASH-Prozessen an der LAB führte. Im Zuge einsetzender extensionaler Tektonik stiegen diese hybridisierten und homogenisierten Magmen dann in geeigneten Störungszonen lokal begrenzt auf.

Mit der Verlagerung des Prozesses nach W stiegen die Magmen durch die anhaltende Extension wesentlich schneller auf und der Anteil an Lithosphärenschmelzen reduzierte sich zugunsten von höheren asthenosphärischen Magmenanteilen.

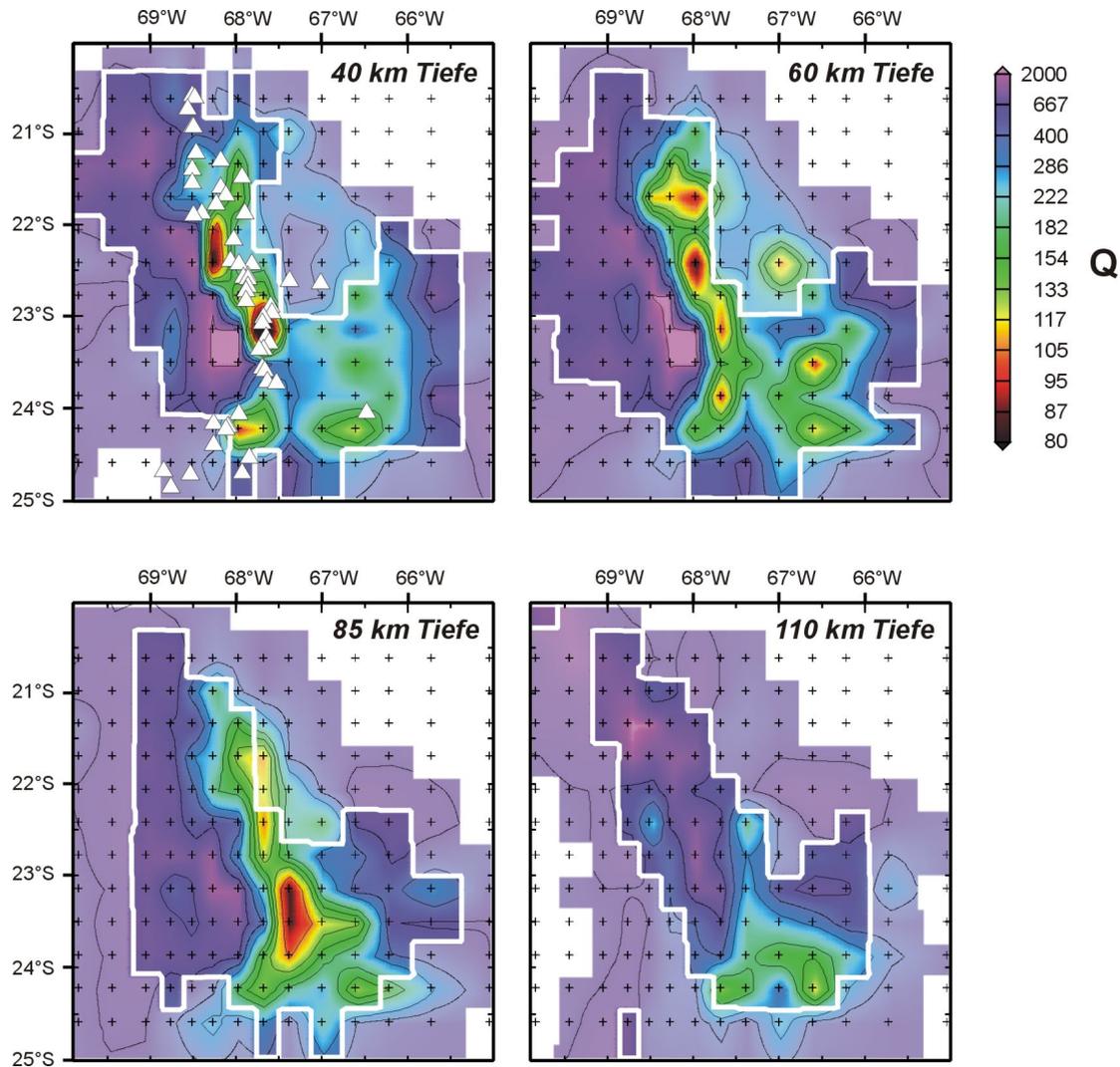


Abb. 75: Die horizontalen Schnitte von *SCHURR (2001)* im Bereich der N-Puna zeigen die Verteilung der seismischen Dämpfung (Q) in einer Tiefe von 100 km, 85 km, 60 km und 40 km. (Die weißen Dreiecke symbolisieren die Stratovulkane.)

Zurückzuführen ist das nach W gerichtete Vorrücken des asthenosphärischen Mantelkeils auf eine zunehmende Versteilung der subduzierten Unterplatte ab dem unteren Pliozän. Die Ursache dieser Änderung des Subduktionswinkels ist nach Erkenntnissen von *GUTSCHER ET AL. (2000)*, *YAÑES ET AL. (2001)* und *TRUMBULL ET AL. (2006)* die Drift des subduzierten Juan Fernández-Rückens aus dem Bereich der südlichen Zentralanden heraus (s. Abb. 76). Während der Subduktion des Rückens im Miozän war der Subduktionswinkel in der Region deutlich flacher, so dass der asthenosphärische Mantelkeil entweder weitgehend fehlte oder zumindest dessen Konvektion stark eingeschränkt was (s. *ROSENBAUM ET AL., 2005*).

Wie die zeitliche und stoffliche Entwicklung des Puna-Mantelkeils seit dem unteren Pliozän ablief, lässt sich gut anhand der Gesamtgesteinuntersuchungen (s. Abs. 5.3) und Edelgasisotopenverhältnisse (s. Abb. 74) rekonstruieren: Demnach änderten sich im unteren Pliozän Art und Chemismus der geförderten Vulkanite. Statt Stratovulkanen andesitischen Typs eruptierten im *Back-arc*-Bereich monogenetische Zentren mit basaltischer bis basaltisch-andesitischer Zusammensetzung, deren Magmenquelle in einem alten SCLM lag. Im unteren Pleistozän nahm der asthenosphärische Einfluss auf die basischen Vulkanite von E her kontinuierlich zu. Von dort drang er mit der Zeit in die W-Puna vor, so dass im mittleren Pleistozän die lithosphärische in eine asthenosphärische He-Isotopensignatur und das Gestein von einem alkalinen in einen kalk-alkalinen Typ überging (s. Abb. 16).

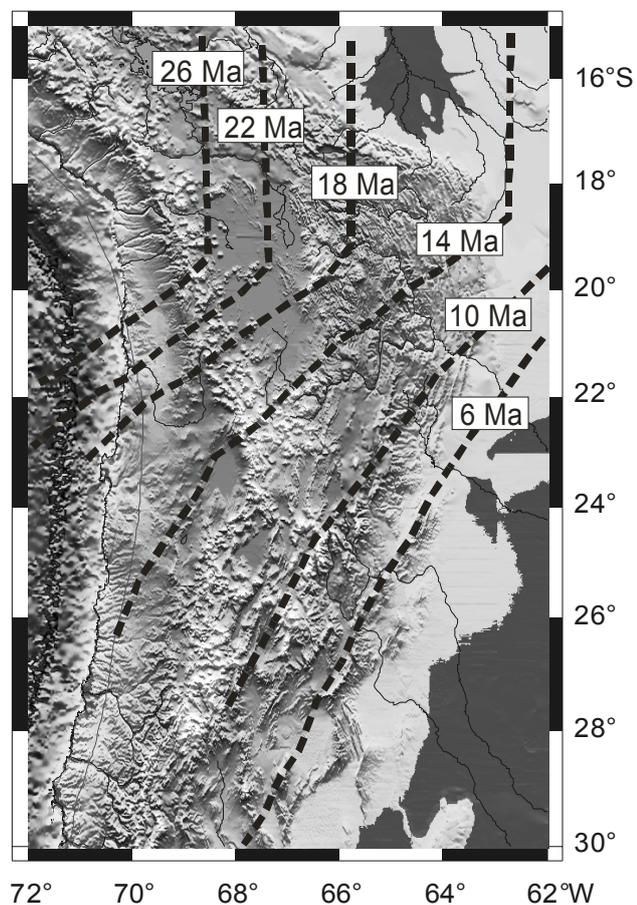


Abb. 76: Kinematische Rekonstruktion des im Oberoligozän und Miozän unter dem Altiplano und der Puna subduzierten Juan Fernández-Rückens (TRUMBULL ET AL., 2006 nach YAÑES ET AL., 2001).

Dass im Neogen auch die Lithosphärenmächtigkeit in der Puna zunahm, zeigen die numerischen Modellierungen von SOBOLEV ET AL. (2006) und BABEYKO ET AL. (2006). Demnach wurde die regionale Lithosphäre durch die westvergente Drift des brasilianischen Schildes ~ 20 % tektonisch verdickt, wobei eine Delamination allenfalls unter der Ostkordillere stattfand (s. Abb. 77) und damit keinen wesentlichen Einfluss auf die Magmenbildung im *Back-arc* hatte. Das bestätigen auch die Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen (s. Kap. 5.5). Damit kann, anstatt der gravitativen Ablösung einer Granat-reichen Lithosphäre, die Lithosphärenverdickung als Motor für die isostatische Heraushebung des Puna-Plateaus angesehen werden.

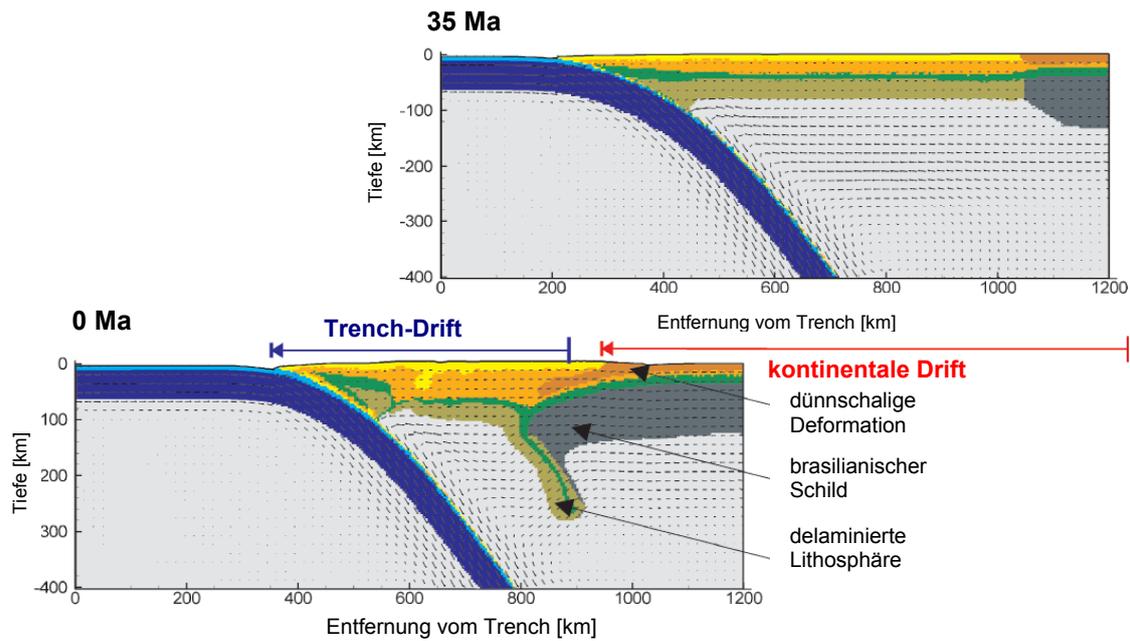


Abb. 77: Numerisches Modell der tektonischen Verkürzung in den Zentralanden nach *SOBOLEV & BABEYKO (2005)* und *SOBOLEV ET AL. (2006)*. Demnach driftet in 35 Ma der alte brasilianische Schild (dunkelgrau) um mehr als 900 km nach W, während sich die Subduktionszone nur etwa 500 km in diese Richtung verlagerte. Dabei könnte die Lithosphäre im Bereich der Puna auf ~ 100 km Mächtigkeit verdickt und im Bereich der Ostkordillere delaminiert worden sein. Die Plateau-Bildung ist diesem Modell zufolge weitgehend durch die Verdickung der Lithosphäre gesteuert.

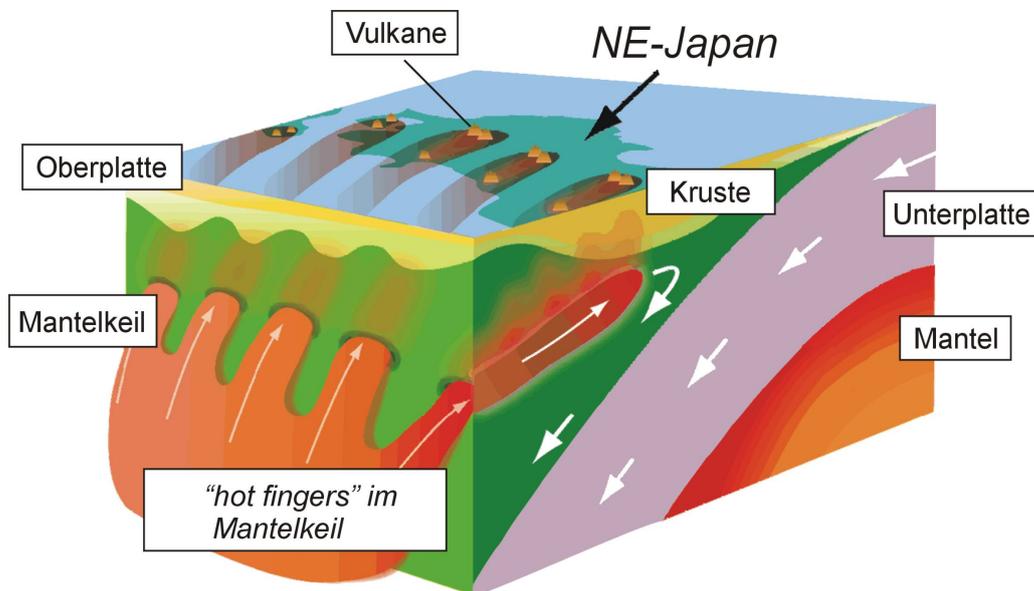


Abb. 78: Dem Modell von *TAMURA ET AL. (2002)* und *TAMURA (2003)* zufolge wird am NE-japanischen Arc der Vulkanismus durch heiße, fingerförmig im Mantelkeil aufsteigende Asthenosphäre kontrolliert.

Nach der Falsifizierung des Delaminationsmodells von *KAY & KAY (1993)* und *KAY ET AL. (1994)* soll das Modell von *TAMURA ET AL. (2002)* und *TAMURA (2003)* verifiziert werden. Demnach steigen im Mantelkeil der japanischen Subduktionszone heiße Asthenosphärenströme fingerförmig auf (s. Abb. 78), was als „hot fingers in the mantle wedge“ bezeichnet

wird und sowohl die Gruppierung der Vulkane im magmatischen Bogen von NE-Japan als auch die negative Bouguer-Anomalie hinter dem *Arc* und die Zone mit geringen seismischen Geschwindigkeiten im regionalen Mantelkeil erklärt.

Im Unterschied zur japanischen Subduktionszone steigen die „*hot fingers*“ im Mantelkeil der südlichen Zentralanden allerdings *Slab*-nah auf. Das lässt sich jedenfalls aus der Struktur der teleseismischen Tomographie von *HEIT (2005)* ableiten. In Kombination mit dem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Diagramm aus Abb. 67 zeigt der Vertikalschnitt durch diese Struktur bei etwa $25^\circ 30' \text{ S}$ (s. Abb. 79), dass ein direkter Zusammenhang von Asthenosphärenaufstieg und *Back-arc*-Vulkanismus besteht, der Einfluss auf den *Arc*-Vulkanismus aber gering ist.

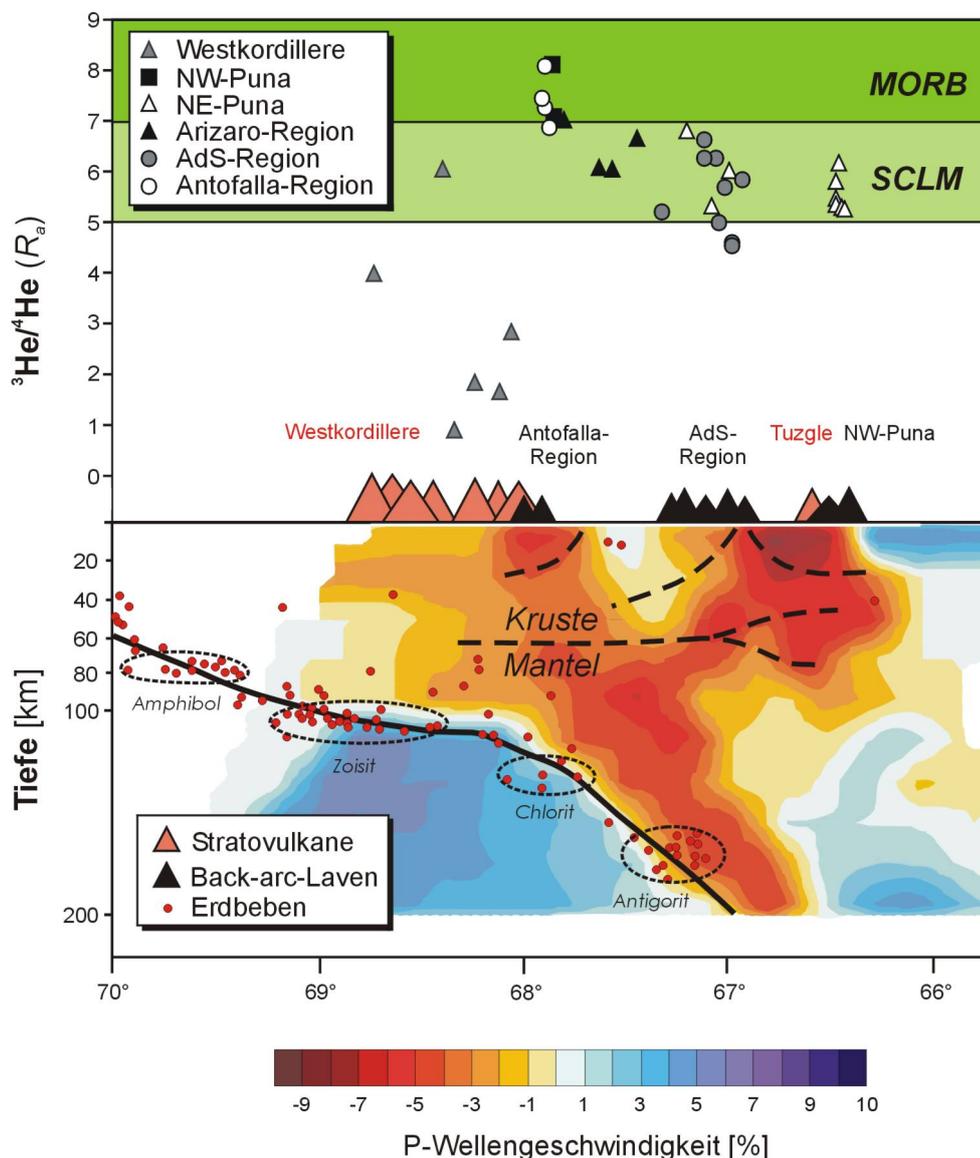


Abb. 79: $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Diagramm (Abb. 67) kombiniert mit einem Vertikalschnitt durch die Struktur einer teleseismische Tomographie mit variierenden P-Wellengeschwindigkeit bei $\sim 25^\circ 30' \text{ S}$ (*HEIT, 2005*). Die Ellipsen markieren ungefähr die Bereiche, in denen nach *SCHMIDT & POLI (1998)* signifikante metamorphe Mineralumwandlung stattfinden. Amphibol und Zoisit befinden sich diesem Modell zufolge in der ozeanischen Kruste, Chlorit und Antigorit dagegen im subozeanischen lithosphärischen Mantel, vorausgesetzt die subozeanische Lithosphäre ist weitgehend hydratisiert bzw. serpentinisiert.

Ein *Slab*-paralleler Aufstieg von Asthenosphäre, also ein Materialfluss entgegen der Subduktions- und konventionellen Konvektionsrichtung im Mantelkeil (engl.: „*return flow*“), bedeutet allerdings, dass Unterplatte und Mantelkeil mechanisch entkoppelt sind.

Mechanisch entkoppelte Bereiche an der Oberseite subduzierter ozeanischer Platten kommen nach *ABERS (2000)* auch in vielen anderen Subduktionszonen vor. Verantwortlich für die Entkopplung ist nach *ABERS (2005)* und *ABERS ET AL. (2006)* eine bis zu 8 km mächtige höher permeable Zone zwischen Unterplatte und Mantelkeil, die durch tektonischen Stress in Verbindung mit der Zufuhr subduktionsgenerierter Fluide erzeugt wird und bis in Tiefen von etwa 150 km reicht. Die Fluide werden bei der Metamorphose H₂O-haltiger Minerale wie Amphibol, Zoisit, Chlorit oder Antigorit aus der Unterplatte freigesetzt und steigen in kanalartigen Strukturen annähernd *Slab*-parallel auf. Die Dimensionierung der höher permeablen Kanäle wird vom Stabilitätsbereich der Minerale bestimmt, und dieser hängt wiederum vom geothermischen Gradienten und damit vom Subduktionswinkel ab.

Wie viel Wasser in welchen Tiefen durch Metamorphose freigesetzt wird und bis in welche Tiefen Dehydratation überhaupt stattfindet, wird seit langem kontrovers diskutiert. So gehen z. B. *SCHMIDT & POLI (1998)* und *POLI & SCHMIDT (2002)* von einer signifikanten Dehydratation der Unterplatte bis in Tiefen von etwa 150 – 200 km aus. Dagegen ist für *FORNERIS & HOLLOWAY (2003)* der *Slab* in intermediär temperierten Subduktionszonen bereits ab 90 – 100 km Tiefe weitestgehend dehydriert.

Wie auch immer, Untersuchungen u. a. von *ABERS ET AL. (2006)* zeigen, dass Seismizitäten in Tiefen < 200 km stets mit der metamorphen Umwandlung wasserhaltiger Minerale verbunden sind. Demnach zeigt eine Kumulation von Beben im *Slab* das Ende eines Mineralstabilitätsbereiches und eine damit verbundene starke Entwässerung an, zumindest bis in Tiefen von 200 km. Betrachtet man vor diesem Hintergrund die Zone geringerer P-Wellengeschwindigkeiten in Abb. 79, so fällt auf, dass diese nur partiell an die Seismizität in der Unterplatte gekoppelt ist. So treten weder an der Stabilitätsgrenze von Amphibol (bei ca. 75 km Tiefe) noch an der von Zoisit (bei ~ 100 km Tiefe) besonders geringe Wellengeschwindigkeiten auf, obwohl in diesen Bereichen ein Großteil des Wassers der Unterplatte freigesetzt wird. Dagegen reicht die *low-velocity zone* deutlich unter 200 km Tiefe, obwohl dort kaum noch signifikante Mengen an Wasser freigesetzt werden.

Dies sind starke Argumente für den Aufstieg von Asthenosphärenmaterial aus größeren Tiefen. Die Beteiligung von subduktionsgenerierten Fluiden am Asthenosphärenaufstieg schließt das explizit nicht aus. Allerdings ist die Bildung der *low-velocity zone* durch eine Fluidzufuhr aus dem *Slab* allein nicht erklärbar, zumal die Zone > 30 km mächtig ist und damit die *Slab*-nahe Permeabilitätsbarriere überwunden wurde (*S. ABERS, 2005*).

Aus welcher Tiefe das Asthenosphärenmaterial aufsteigt, darauf geben magnetotellurische Messungen eine Antwort, die bei etwa 32° S in den Sierras Pampeanas und der Sierra de Córdoba von *BROOKER ET AL. (2004)* durchgeführt wurden. Demnach existiert 600 - 700 km östlich vom *Arc*, in 100 - 600 km Tiefe, eine signifikante Anomalie in der geoelektrischen

Struktur des Mantels (s. Abb. 80), die sich als ein Aufstieg fluidreicher Asthenosphäre aus einer Tiefe von etwa 500 – 600 km oder mehr interpretieren lässt. Wie in Abb. 79, zeigt auch hier die Entkopplung der Anomalie von der Seismizität, dass der Prozess weitgehend unabhängig von der Dehydratation der Unterplatte stattfindet.

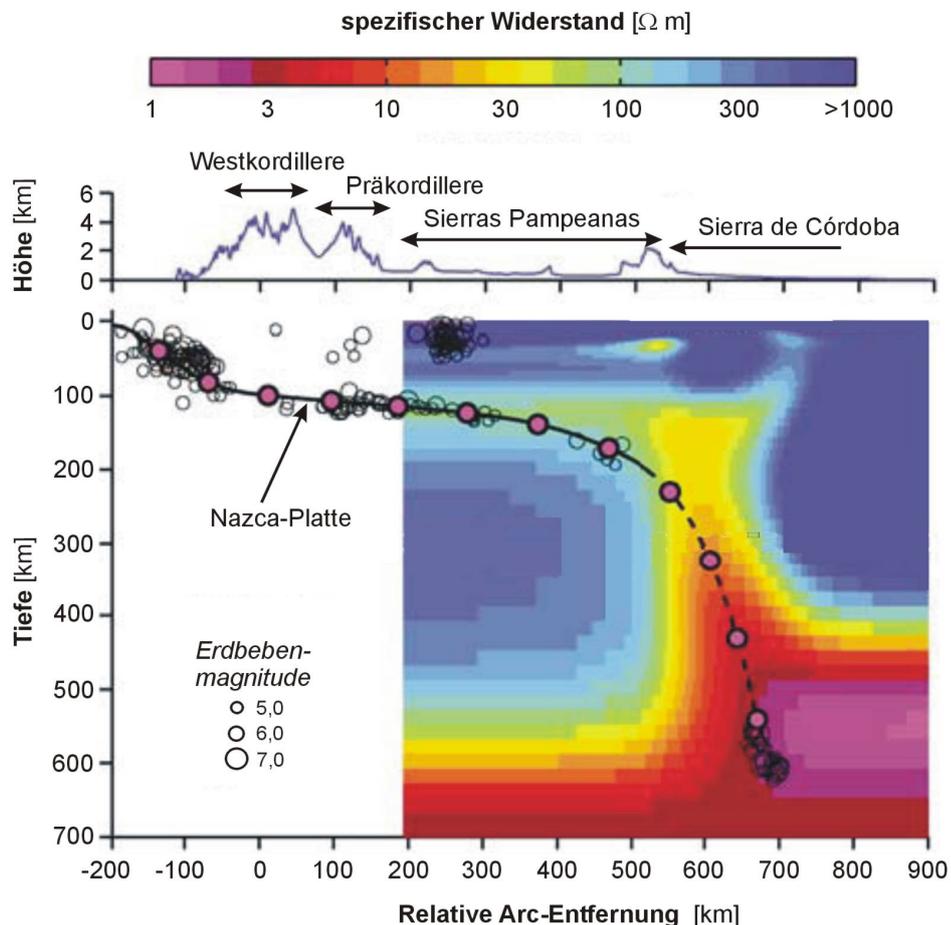


Abb. 80: Vertikalschnitt von *BROOKER ET AL. (2004)* durch eine mit magnetotellurischen Methoden ermittelte Struktur in den Sierras Pampeanas und der Sierra de Córdoba bei etwa 32° S, die den Aufstieg fluidreichen Asthenosphärenmaterials aus 500 - 600 km Tiefe oder mehr anzeigt.

Als Erklärung diskutieren die Autoren den Aufstieg von Asthenosphärenmaterial aus einer hydratisierten Übergangszone entsprechend dem Modell von *BERCOVICI & KARATO (2003)*, die zwischen dem Oberen und Unteren Mantel bei etwa 410 - 660 km Tiefe liegen soll. Da es für *BROOKER ET AL. (2004)* jedoch kein anderes Aufstiegsinitial gibt, weil der Fluideintrag aus dem *Slab* in dieser Tiefe vernachlässigbar ist und die Konvektionszelle nach heutigem Wissensstand entgegen dem Uhrzeigersinn zirkuliert, gehen sie von einem *mantle plum* als Ursache dieser Anomalie aus. Dabei übersehen sie aber, dass der Druck der rigiden Unterplatte auf die duktile Asthenosphäre in der hydratisierten Übergangszone durch die stetige W-Drift der Subduktionszone (s. Abb. 77) zu einem Ausweichen der subozeanischen fluidreichen Asthenosphäre nach E in den subkontinentalen Bereich führen sollte. Das setzt allerdings voraus,

dass der *Slab* nicht bis in wesentlich größere Tiefen subduziert wird oder zumindest für den asthenosphärischen Schmelzfluss partiell durchlässig ist.

Unter diesen Bedingungen sollte das Prinzip auch für die Puna-Region gelten, wo neben der W-Drift die *Slab*-Versteilung den Verdrängungseffekt zusätzlich verstärkt haben dürfte. Gegen einen aufsteigenden *mantle plum* und für einen subozeanischen Ursprung der fluidreichen Asthenosphäre spricht hier vor allem, dass die *Arc*-nahen Laven keine OIB-, sondern eine NCR-ähnliche He-Isotopensignatur besitzen. Zwar ist auch eine Herkunft der Asthenosphärenströme aus dem subkontinentalen Bereich nicht auszuschließen, das Initial für den Aufstieg würde dann aber fehlen.

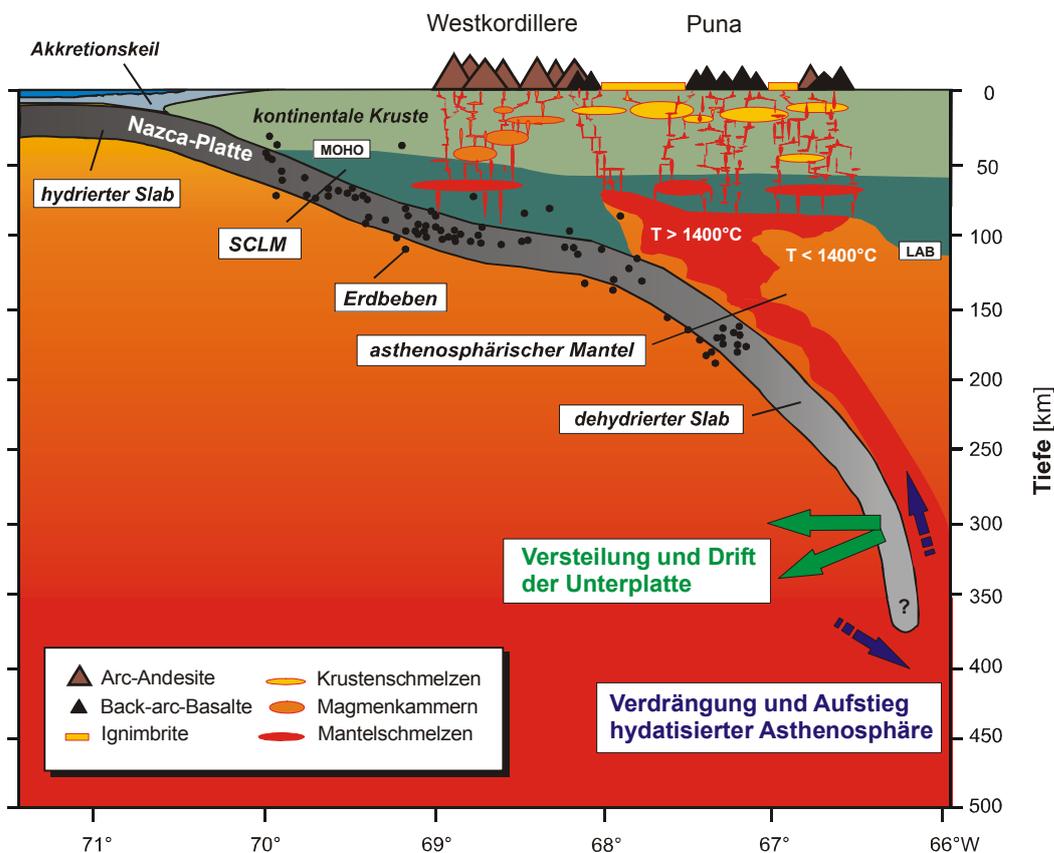


Abb. 81: Das hier vorgeschlagene magmatisch-tektonische Modell basiert sowohl auf der Drift des *Trenchs* um 26 km/Ma nach W, als auch auf der stetigen Versteilung des *Slabs* seit dem oberen Miozän. In Folge dieser Dynamik werden vermutlich in Tiefen > 400 km subozeanische Asthenosphärenschmelzen in den asthenosphärischen Mantelkeil gedrückt (s. Abb. 79 und 80). Diese steigen bevorzugt in der permeableren Zone oberhalb des *Slabs* kanalförmig auf (s. Abb. 78), was zu MASH-Prozessen an der LAB führt und diese kontinuierlich anhebt. Gelangen die Asthenosphärenschmelzen in den Bereich tieferreichender Schwächezonen, steigen sie direkt und ohne wesentliche SCLM-Schmelzanteile auf. Dabei assimilieren sie in einer oberkrustalen Schmelzzone < 5 % Schmelzen (s. Abb. 72b). Dass die Magmenprozesse im *Arc*- und *Back-arc*-Bereich weitgehend entkoppelt sind, beweisen die $^3\text{He}/^4\text{He}$ (s. Abb. 79). (MOHO: Krusten-Mantel-Grenze; LAB: Lithosphären-Asthenosphären-Grenze; SCLM: subkontinentaler lithosphärischer Mantel; Temperaturen nach SCHMIDT & POLI, 1998)

Vergleicht man die Situation im Bereich der magmatischen Lücke (28° - 33° S) bei flacher Subduktion mit derjenigen in der Puna bei steiler Subduktion, so ist der Zusammenhang offensichtlich: der Aufstieg der Asthenosphäre in der Puna und der Sierra de Córdoba ist dem-

selben Prozess zuzuordnen. In welcher Entfernung vom *Arc* der Aufstieg stattfindet, wird über den Subduktionswinkel gesteuert, je nach Position des subduzierten Juan Fernández-Rückens (s. Abb. 76). Ist der Subduktionswinkel flach und die *Arc*-Entfernung groß, wie zwischen 28° und 33° S, steigt die Asthenosphäre in einen Lithosphärenbereich auf, in dem ein tektonisch kompressives Regime herrscht und deshalb keine Schwächezonen für den Aufstieg von Mantelmagmen vorhanden sind. Zudem ist die Lithosphäre hier vom alten brasilianischen Schild unterschoben, so dass sich auch deshalb kein *Back-arc*-Vulkanismus entwickeln kann. Verlagert sich die Asthenosphärenanomalie durch eine zunehmende Versteilung des Subduktionswinkels nach W, gelangt sie in den Bereich tektonischer Extension und basischer *Back-arc*-Vulkanismus setzt ein. Mit stetiger Versteilung des *Slabs* driftet der basische Vulkanismus weiter westwärts, bis er - wie in der Puna - den *Arc* erreicht. Hat der Subduktionswinkel seine maximale Steilheit erlangt, führt die stationäre Situation zum lokalen Aufstieg von Asthenosphärenmaterial in der Lithosphäre und in Bereichen mit tektonischer Extension zur Förderung von Magmen mit MORB-ähnlicher Edelgasisotopensignatur (s. Abb. 81).

Dass dieses Modell nicht nur für die zentralen, sondern auch für die südlichen (inklusive der australen) Anden gilt, darauf verweisen neben Arbeiten von *STERN ET AL. (1990)*, *STERN & KILIAN (1996)* und *RIVALENTI ET AL. (2004)* bisher unveröffentlichte eigene Edelgasisotopenuntersuchungen aus dem *Back-arc* der SVZ. Damit ließe sich auch dort das Entstehungsproblem der basischen *Back-arc*-Laven lösen, zumal das Modell eines magmatischen Fensters in der subduzierten Platte (engl.: „*slab window*“), wie es u. a. von *GORRING ET AL. (1997)* und *KILIAN & STERN (2002)* diskutiert wird, den großräunigen basischen Vulkanismus in Patagonien allein nicht erklären kann. Ähnliches gilt auch für die Subduktionszone an der mexikanischen Westküste (*WALLACE & CARMICHAEL, 1999*), für das Rio Grande *Rift* in New Mexico (*WILLIAMS ET AL., 1992*) und alle Abschnitte am aktiven Kontinentalrand Amerikas, in denen junge basische Vulkanite in *Back-arc*-Position vorkommen.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- ABERS, G.A. (2000) Hydrated subducted crust at 100 – 250 km depth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 176, 323 – 330.
- ABERS, G. A. (2005) Seismic low-velocity layer at the top of subducting slabs: observations, predictions, and systematics. *Phys. Earth Planet. Int.*, 149, 7 – 29.
- ABERS, G. A., VAN KEKEN P. E., KNELLER, E. A., FERRIS, A. & STACHNIK, J. C. (2006) The thermal structure of subduction zones constrained by seismic imaging: Implications for slab dehydration and wedge flow. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241, 387 – 397.
- ADELMANN, D. (2001) Känozoische Beckenentwicklung des zentralandinen Puna-Plateaus (NW-Argentinien) – Das Gebiet um den Salar de Antofalla und ein Vergleich zur nördlichen Puna. Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, A 210, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 142 p.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U. & KIPFER, R. (1999) Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.*, 35, 2.779 – 2.792.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U. & KIPFER, R. (2000) Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405, 1.040 – 1.044.
- AKA, F. T., KUSAKABE, M., NAGAO, K. & TANYILEKE, G. (2001) Noble gas isotopic compositions and water/gas chemistry of soda springs from the islands of Bioko, São Tomé and Annobon, along with Cameroon Volcanic Line, West Africa. *Appl. Geochem.*, 16, 323 – 338.
- ALDRICH, L. T. & NIER, A. O. (1946) The abundance of ³He in atmospheric and well helium. *Phys. Rev.*, 70, 983 – 984.
- ALLÈGRE, C. J., STAUDACHER, T. & SARDA, P. (1987) Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81, 127 – 150.
- ALLÈGRE, C. J., SARDA, P. & STAUDACHER, T. (1993) Speculations about the cosmic origin of He and Ne in the interior of the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 229 – 233.
- ALLÈGRE, C. J., MOREIRA, M. & STAUDACHER, T. (1995) ³He/⁴He dispersion and mantle convection. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2.325 – 2.328.
- ALLMENDINGER, R. W. & GUBBELS, T. (1996) Pure and simple shear plateau uplift, Altiplano-Puna, Argentina and Bolivia. *Tectonophysics*, 259, 1 – 13.
- ALLMENDINGER, R. W., JORDAN, T. E., KAY, S. M. & ISACKS, B. L. (1997) The evolution of the Altiplano-Puna plateau of the central Andes. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 25, 139 – 174.
- ALONSO, R. N., JORDAN, T. E., TAPUTT, K. T. & VANDEREVOORT, D. S. (1991) Giant evaporite belts of the Neogene central Andes. *Geology*, 19, 401 – 404.
- ALTHAUS, T. (2000) Zur Geochemie der Edeltgase ultramafischer Mantelxenolithe und Alkalibasalte der Perşani-Berge, Transsylvanien, Rumänien. Dissertation, Potsdam, Scientific Technical Report, 00/07, 123 p.
- ALTHAUS, T., NIEDERMANN, S. & ERZINGER, J. (2000) Noble gas studies of fluids and gas exhalations in the East Carpathians, Romania. *Chem. Erde*, 60, 189 – 207.
- ALTHAUS, T., NIEDERMANN, S. & ERZINGER, J. (2003) Noble gases in olivine phenocrysts from drill core samples of the Hawaii Scientific Drilling Project (HSDP) pilot and main holes (Mauna Loa and Mauna Kea, Hawaii). *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4, 8701, doi: 10.1029/2001GC000275.
- ANDERS, E. & GREVESSE, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197 – 214.
- ANDERSON, D. L. (1998) The helium paradoxes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95, 4.822 – 4.827.
- ANDREWS, J. N. & LEE, D. J. (1979) Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *J. Hydrol.*, 41, 233 – 252.
- ANDRIESSEN, P. A. & REUTTER, K.-J. (1994) K-Ar and fission track mineral age determinations of igneous rocks related to multiple magmatic arc systems along the 23° S latitude of Chile and NW Argentina. *In: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin.* Springer-Verlag, Berlin, 141 – 153.

- BABEYKO, A. Y., SOBOLEV, S. V., VIETOR, T., ONCKEN, O. & TRUMBULL, R. B. (2006) Numerical study of weakening processes in the central Andean back-arc *In*: ONCKEN, O., CHONG, G., FRANZ, G., GIESE, P., GÖTZE, H.-J., RAMOS, V. A., STRECKER, M. & WIGGER, P. (eds.) *The Andes - Active Subduction Orogeny*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 495 - 512.
- BABEYKO, A. Y. & SOBOLEV, S. V. (2005) Quantifying different modes of the late Cenozoic shortening in the central Andes. *Geology*, 33, 621 – 624.
- BABY, P., ROCHAT, P., MASCLE, G. & HÉRAIL, G. (1997) Neogene shortening contribution to crustal thickening in the back arc of the central Andes. *Geology*, 25, 883 – 886.
- BACH, W. & ERZINGER, J. (1995) Volatile components in basalts and basaltic glasses from the EPR at 9° 30' N. *In*: BATIZA, R., STORMS, M. A. & ALLAN, J. F. (eds.) *Proc. O.D.P. Sci. Results*, 142, 23 – 29.
- BACH, W., ERZINGER, J., DOSSO, L., BOLLINGER, C., BOUGAUD, H., ETOUBLEAU, J. & SAUERWEIN, J. (1996) Unusually large Nb-Ta depletions in the North Chile ridge basalts at 36° 50' to 38° 56'S: major element, trace element, and isotopic data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 142, 223 – 240.
- BAHLBURG, H. (1990) The Ordovician basin in the Puna of NW Argentina and N Chile: Geodynamic evolution from back-arc to foreland basin. *Geotekton. Forsch.*, 75, 1 – 107.
- BALLENTINE, C. J. & BURNARD, P. G. (2002) Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *In*: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 481 – 538.
- BALLENTINE, C. J. & HALL, C. M. (1999) Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2.315 – 2.336.
- BALLENTINE, C. J. & O'NIONS, R. K. (1992) The nature of mantle neon contributions to Vienna Basin hydrocarbon reservoirs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 553 – 567.
- BALLENTINE, C. J., BURGESS, R. & MARTY, B. (2002) Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust. *In*: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 539 – 614.
- BALLENTINE, C. J., MARTY, B., SHERWOOD LOLLAR, B. & CASSIDY, M. (2005) Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle. *Nature*, 433, 33 – 38.
- BARFOD, D. N., BALLENTINE, C. J., HALLIDAY, A. N. & FITTON, J. G. (1999) Noble gases in the Cameroon line and the He, Ne, and Ar isotopic compositions of high μ (HIMU) mantle. *J. Geophys. Res.*, 104, 29.509 – 29.527.
- BARLING, J. & GOLDSTEIN, S. L. (1990) Extreme isotope variations in Heard Island lavas and the nature of mantle reservoirs. *Nature*, 348, 59 – 62.
- BAUMER, D. & RIEDEL, E. (1989) *Gase-Handbuch*, Messer Griesheim GmbH, Frankfurt/Main, 338 p.
- BECK, S. L. & ZANDT, G. (2002) The nature of orogenic crust in the central Andes. *J. Geophys. Res.*, 107 (B10), doi:10.1029/2000JB000124.
- BECK, S. L., ZANDT, G., MYERS, S. C., WALLACE, T. C., SILVER, P. G. & DRAKE, L. (1996) Crustal-thickness variations in the central Andes. *Geology*, 24, 407 – 410.
- BECKER, R. H., SCHLUTTER, D. J., RIDER, P. E. & PEPIN, R. O. (1998) An acid-etch study of the Kapoeta achondrite: Implications for the argon-36/argon-38 ratio in the solar wind. *Meteorit. Planet. Sci.*, 33, 109 – 113.
- BENKERT, J.-P., BAUR, H., SIGNER, P. & WIELER, R. (1993) He, Ne and Ar from the solar wind and solar energetic particles in lunar ilmenites and pyroxenes. *J. Geophys. Res.*, 98, 13.147 – 13.162.
- BENSON, B. B. & KRAUSE, D. (1980) Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *J. Sol. Chem.*, 9, 895 – 909.
- BERCOVICI, D. & KARATO, S. (2003) Whole mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, 425, 39 – 44.
- BEYERLE, U., RÜEDI, J., LEUENBERGER, M., AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., KIPFER, R. & DODO, A. (2003) Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr derived from groundwater. *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi: 10.1029/2002GL016310.
- BIRD, P. (1979) Continental delamination and the Colorado Plateau. *J. Geophys. Res.*, 84, 7.561 – 7.571.

- BLACK, D. C. (1972a) On the origin of trapped helium, neon, and argon isotopic variations in meteorites – I. Gas-rich meteorites, lunar soil and breccia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 347 – 375.
- BLACK, D. C. (1972b) On the origin of trapped helium, neon, and argon isotopic variations in meteorites – II. Carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 395 – 405.
- BLACK, D. C. & PEPIN, R. O. (1969) Trapped neon in meteorites-II. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6, 395 – 405.
- BREDDAM, K. & KURZ, M. D. (2001) Helium isotope signatures of Icelandic alkaline lavas. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 82, FM 1.315.
- BREITKREUZ, C., BAHLBURG, H., DELAKOWITZ, B. & PICHOWIAK, S. (1989) Volcanic event in the Paleozoic central Andes. *J. South Am. Earth Sci.*, 2, 171 – 189.
- BROOKER, J. R., FAVETTO, A. & POMPOSIELLO, M. C. (2004) Low electrical resistivity associated with plunging of the Nazca flat slab beneath Argentina. *Nature*, 429, 399 – 403.
- BURKE, K. & WILSON, J. T. (1976) Hot spots on the Earth's surface. *In: Continents Adrift and Continents Aground. Readings from Scientific American*, Freeman, San Francisco, 58 – 69.
- BURNARD, P. G., GRAHAM, D. & TURNER, G. (1997) Vesicle-specific noble gas analyses of “popping rock”: implications for primordial noble gases in the Earth. *Science*, 276, 568 – 571.
- BUSEMANN, H., BAUR, H. & WIELER, R. (2000) Primordial noble gases in „Phase Q“ in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed system stepped etching. *Meteoritics Planet Sci.*, 35, 949 – 973.
- CAFFE, P. J., TRUMBULL, R. B., COIRA, B. L. & ROMER, R. L. (2002) Petrogenesis of early Neogene magmatism in the northern Puna: Implications for magma genesis and crustal processes in the central Andean plateau. *J. Petrol.*, 43, 907 – 942.
- CAHILL, T. & ISACKS, B. L. (1992) Seismicity and shape of the subducted Nazca plate. *J. Geophys. Res.*, 97, 17.503 – 17.529.
- CERLING, T. E. (1990) Dating geomorphologic surfaces using cosmogenic ^3He . *Quaternary Research*, 33, 148 – 156.
- CHARRIER, R. & REUTTER, K.-J. (1994) The Purilactis Group of northern Chile: boundary between arc and backarc from the late Cretaceous to Eocene. *In: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin*. Springer-Verlag, Berlin, 189 – 202.
- CHRISTENSEN, B. P., HOLM, P. M., JAMBON, A. & WILSON, J. R. (2001) Helium, argon and lead isotopic composition of volcanics from Santo Antão and Fogo, Cape Verde Islands. *Chem. Geol.*, 178, 127 – 142.
- CLADOUHOS, T., ALLMENDINGER, R. W., COIRA, B. & FARRAR, E. (1994) Late Cenozoic deformation in the central Andes: fault kinematics from the northern Puna, northwestern Argentina and southwestern Bolivia. *J. South Am. Earth Sci.*, 7, 209 – 228.
- CLARK, W. B., JENKINS, W. J. & TOP, Z. (1976) Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He . *Intl. J. Appl. Rad. Isotopes*, 27, 515 – 522.
- CLASS, C. & GOLDSTEIN, S. L. (2005) Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. *Nature*, 436, 1107 – 1112.
- COIRA, B. & KAY, S. M. (1993) Implication of Quaternary volcanism at Cerro Tuzgle for crustal and mantle evolution of the Puna plateau, central Andes, Argentina. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113, 40 – 58.
- COIRA, B. & PARIS, G. (1981) Estratigrafía volcánica del área del Cerro Tuzgle (23° 50' S y 66° 45' W), Provincias del Jujuy - Salta. VIII Cong. Geol. Argen. III, 659 – 671.
- COIRA, B., DAVIDSON, J., MPODOZIS, C. & RAMOS, V. (1982) Tectonic and magmatic evolution of the Andes of northern Argentina and Chile. *Earth Science Review*, 18, 302 – 332.
- COIRA, B., KAY, S. M. & VIRAMONTE, J. (1993) Upper Cenozoic magmatic evolution of the Argentine Puna – A model for changing subduction geometry. *Intern. Geol. Rev.*, 35, 677 – 720.
- COIRA, B., KAY, S. M., PÉREZ, B., WOLL, B., HANNING, M. & FLORES, P. (1999) Magmatic sources and tectonic setting of Gondwana margin Ordovician magmas, northern Puna of Argentina and Chile. *In: RAMOS, V. & KEPPIE, D. (eds.) Laurentian – Gondwanan Connections before Pangea*. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 336, 1 – 26.

- COUTAND, I., COBBOLD, P. R., DE URREIZTIETA, M., GAUTIER, P., CHAUVIN, A., GAPAIS, D., ROSSELLO, E. A. & LÓPEZ-GAMUNDÍ, O. (2001) Style and history of Andean deformation, Puna plateau, northwestern Argentina. *Tectonics*, 20, 210 – 234.
- COX, K. G., BELL, J. D. & PUNKHURST, R. J. (1989) The interpretation of igneous rocks. Unwin Hyman, London, 445 p.
- CRAIG, H. & POREDA, R. J. (1986) Cosmogenic ^3He in terrestrial rocks: the summit lavas of Maui. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 83, 1.970 – 1.974.
- CRAIG, H., LUPTON, J. E. & HORIBE, Y. (1978) A mantle helium component in circum Pacific volcanic gases: Hakone, the Marianas, and Mt. Lassen. *In: ALEXANDER, E. C. & OZIMA, M. (eds.) Terrestrial Rare Gases*. Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, 3 – 16.
- CROVETTO, R., FERNANDEZ-PRINI, R. & JAPAS, M. L. (1982) Solubilities of inert gases and methane in H_2O and in D_2O in the temperature range of 300 to 600 K. *J. Chem. Phys.*, 76, 1.077 – 1.086.
- DAMM, K., PICHOWIAK, S., HARMON, R. S., TODT, W., KELLEY, S., OMARINI, R. & NIEMEYER, H. (1990) Pre-Mesozoic evolution of the central Andes: The basement revisited. *In: KAY, S. M. & RAPELA, C. W. (eds.) Plutonism from Antarctica to Alaska*. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 142, 101 – 126.
- DAMM, K., HARMON, R. & KELLEY, S. (1994) Some isotopic and geochemical constraints on the origin and evolution of the central Andean basement ($19^\circ - 24^\circ \text{S}$). *In: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin*. Springer-Verlag, Berlin, 263 – 276.
- DAVIDSON, J. P. & DE SILVA, S. L. (1995) Late Cenozoic magmatism of the Bolivian Altiplano. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, 387 – 408.
- DAVIDSON, J. P., FERGUSON, K. M., COLUCCI, M. T. & DUNGAN, M. A. (1988) The origin and evolution of magmas from the San Pedro-Pellado Volcanic Complex, S. Chile: multicomponent sources and open system evolution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 429 – 445.
- DAVIDSON, J. P., McMILLAN, N. J., MOORBATH, S., WÖRNER, G., HARMON, R. S. & LOPEZ-ESCOBAR, L. (1990) The Nevados de Payachata volcanic region ($18^\circ \text{S} / 69^\circ \text{W}$, N. Chile) II. Evidence for widespread crustal involvement in Andean magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, 412 – 432.
- DEL PAPA, C. E. & MARQUILLAS, R. A. (1990) Interpretación ambiental de la Formación Maiz Gordo (Terciario) en el arroyo Chamental, Provincia de Salta. *XI Congr. Geol. Argent.*, 11, 73 – 76.
- DEMETTS, C., GORDON, R., ARGUS, D. & STEIN, S. (1990) Current plate motions. *Geophys. J. Int.*, 101, 425 – 478.
- DÉRUELLE, B. (1982) Petrology of the Plio-Quaternary volcanism of the south-central and meridional Andes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 14, 77 – 124.
- DÉRUELLE, B. (1991) Petrology of Quarternary shoshonitic lavas of northwestern Argentina. *In: HARMON, R. S. & RAPELA, C. W. (eds.) Andean Magmatism and its Tectonic Setting*. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, 265, 201 – 216.
- DE SILVA, S. L. (1989) Altiplano-Puna volcanic complex of the central Andes. *Geology*, 17, 1.102 – 1.106.
- DE SILVA, S. L. & FRANCIS, R. W. (1989) Correlation of large ignimbrites – two case studies from the central Andes of northern Chile. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 37, 133 – 149.
- DE SILVA, S. L. & FRANCIS, R. W. (1991) *Volcanoes of the Central Andes*. Springer-Verlag, New York, 216 p.
- DIXON, E. T., HONDA, M., McDOUGALL, I., CAMPBELL, I. H. & SIGURDSSON, I. (2000). Preservation of near-solar neon isotopic ratios in Icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 180, 309 – 324.
- DÖBEL, R., FRIEDRICHSEN, H. & HAMMERSCHMIDT, K. (1992) Implication of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of early Tertiary volcanic rocks from the North Chilean Precordillera. *Tectonophysics*, 202, 55 – 81.
- DODSON, A., DEPAOLO, D. J. & KENNEDY, B. M. (1998) Helium isotopes in lithospheric mantle: evidence from tertiary basalts of the western USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 3.775 – 3.787.
- DUNAI, T. J. & BAUR, H. (1995) Helium, neon, and argon systematics of the European subcontinental mantle: Implications for its geochemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2.767 – 2.783.

- DUNAI, T. J. & PORCELLI, D. (2002) Storage and transport of noble gases in the sub-continental lithosphere. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry. Rev. Mineral. Geochem., 47, 371 – 409.*
- EGE, H. (2003) Exhumations- und Hebungsgeschichte der zentralen Anden in Südbolivien (21° S) durch Spaltspur-Thermochronologie an Apatit. Dissertation, FU Berlin, 161 p., Online-Version: <http://www.diss.fu-berlin.de/2004/64/index.html>.
- EILER, J. M., SCHIANO, P., KITCHEN, N. & STOLPER, E. M. (2000) Oxygen-isotope evidence for the origin of chemical variations in the sources of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 403, 530 – 534.
- ELGER, K. (2003) Analysis of deformation and tectonic history of the southern Altiplano Plateau (Bolivia) and their importance for plateau formation. Dissertation, FU Berlin, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 03/13, 151 p.
- FANALE, F. P. (1971) A case for catastrophic early degassing of the earth. *Chem. Geol.*, 8, 79 - 105.
- FARLEY, K. A. & CRAIG, H. (1994) Atmospheric argon contamination of ocean island basalt olivine phenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2.509 – 2.517.
- FARLEY, K. A. & NERODA, E. (1998) Noble gases in the earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, 26, 189 – 218.
- FARLEY, K. A. & POREDA, R. J. (1992) Mantle neon and atmospheric contamination. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 325 – 339.
- FARLEY, K. A., NATLAND, J. H. & CRAIG, H. (1992) Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 111, 183 – 199.
- FARLEY, K. A., POREDA, R. J. & ONSTOTT, T. C. (1994) Noble gases in deformed xenoliths from an ocean island: characterization of a metasomatic fluid. *In: MATSUDA, J. (ed.) Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry. Terra Scientific, Tokyo, 159 – 178.*
- FAURE, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. Wiley, New York, 589 p.
- FAYBISHENKO, B. A. (1995) Hydraulic behavior of quasi-saturated soils in the presence of entrapped air: Laboratory experiments. *Water Resour. Res.* 31, 2.421 - 2.435.
- FEELEY, T. C. & HACKER, M. D. (1995) Intracrustal derivation of Na-rich andesitic and dacitic magmas: An example from Volcán Ollagüe, Andean Central Volcanic Zone. *J. Geol.*, 103, 213 – 225.
- FISHER, D. E. (1997) Helium, argon and xenon in crushed and melted MORB. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3.003 – 3.012.
- FORNERIS, J. F. & HOLLOWAY, J. R. (2003) Phase equilibria in subducting basaltic crust: implications for H₂O release from the slab. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 214, 187 – 201.
- FRANCIS, P. W. & HAWKESWORTH, C. J. (1994) Late Cenozoic rates of magmatic activity in the central Andes and their relationships to continental crust formation and thickening. *J. Geol. Soc. London*, 151, 845 – 854.
- FRANCIS, P. W., SPARKS, R. S. J., HAWKESWORTH, C. J., THORPE, R. S., PYLE, D. M., TAIT, S. R., MANTOVANI, M. S. & McDERMOTT, F. (1989) Petrology and geochemistry of volcanic rocks of the Cerro Galan caldera, northwest Argentina. *Geol. Mag.*, 126, 515 – 547.
- FRANZ, G., LUCASSEN, F., KRAMER, W., TRUMBULL, R. B., ROMER, R. L., WILKE, H.-G., VIRAMONTE, J. G., BECCHIO, R. & SIEBEL, W. (2006) Crustal evolution at the central Andean continental margin: a geochemical record of crustal growth, recycling and destruction. *In: ONCKEN, O., CHONG, G., FRANZ, G., GIESE, P., GÖTZE, H.-J., RAMOS, V. A., STRECKER, M. R. & WIGGER, P. (eds.) The Andes - Active Subduction Orogeny. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 45 - 64.*
- FUKAO, Y., YAMAMOTO, A. & KONO, M. (1989) Gravity anomaly across the Peruvian Andes. *J. Geophys. Res.*, 94, 3.876 – 3.890.
- GAUTHERON, C. & MOREIRA, M. (2002) Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 199, 39 – 47.
- GERLACH, D. C. & GROVE, T. L. (1982) Petrology of Medicine Lake Highland volcanics: characterization of endmembers of magma mixing. *Contr. Mineral. Petrol.*, 80, 147 – 159.

- GIESE, P., SCHEUBER, E., SCHILLING, F., SCHMITZ, M. & WIGGER, P. (1999) Crustal thickening processes in the central Andes and the different natures of the Moho-discontinuity. *J. South Am. Earth Sci.*, 12, 201 – 220.
- GILL, A. E. (1982) *Atmosphere-Ocean Dynamics*. Academic Press, San Diego.
- GILL, J. (1981) *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 385 p.
- GÖBEL, R., OTT, U. & BEGEMANN, F. (1978) On the trapped noble gases in ureilites. *J. Geophys. Res.*, 83, 855 – 867.
- GÖTZE, H. J. & KIRCHNER, A. (1997) Interpretation of gravity and geoid in the central Andes between 20° and 29° S. *J. South Am. Earth Sci.*, 10, 179 – 188.
- GÖTZE, H. J., LAHMEYER, B., SCHMIDT, S. & STRUNK, S. (1994) The lithospheric structure of the central Andes, 20° - 25° S, as inferred from quantitative interpretation of regional gravity. *In: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin*. Springer-Verlag, Berlin, 7 – 21.
- GONZALES, O. E. (1983) Geología, alteración hidrotermal y edad del Cerro Tebenquicho, Departamento Antofagasta de la Sierra, Catamarca. *Rev. Asoc. Geol. Argentina*, 38, 49 – 59.
- GORRING, M. L., KAY, S. M., ZEITLER, P. K., RAMOS, V. A., RUBIOLO, D., FERNANDEZ, M. I. & PANZA, J. L. (1997) Neogene Patagonian plateau lavas: Continental magmas associated with ridge collision at the Chile triple junction. *Tectonics*, 16, 1 - 17.
- GRAEBER, F. M. & ASCH, G. (1999) Three dimensional models of P wave velocity and P-to-S velocity ratio in the southern central Andes by simultaneous inversion of local earthquake data. *J. Geophys. Res.*, 104, 20.237 – 20.256.
- GRAF, T., KIM, J. S., MARTI, K. & NIEDERMANN, S. (1994) Cosmic-ray-produced neon at the surface of the earth. *In: MATSUDA, J. (ed.) Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*. Terra Scientific, Tokyo, 115 – 123.
- GRAHAM, D. W. (2002) Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 247 – 318.
- GRAHAM, D. W. (2005) Neon illuminates the mantle, *Nature*, 433, 25 – 26.
- GRAHAM, D. W., HUMPHRIS, S. E., JENKINS, W. J. & KURZ, M. D. (1992) Helium isotope geochemistry of some volcanic rocks from Saint Helena. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 110, 121 – 131.
- GRAHAM, D. W., HOERNLE, K. A., LUPON, J. E. & SCHMINCKE, H.-U. (1996a) Helium isotope variations in volcanic rocks from the Canary Islands and Madeira. *In: BOHRSON, W. A., DAVIDSON, J. & WOLF, J. A. (eds.) Shallow Level Processes in Ocean Island Magmatism: Distinguishing Mantle and Crustal Signatures*, Chapman Conference, Puerto de la Cruz (Tenerife). *American Geophys. Union*, 13 – 14.
- GRAHAM, D. W., CASTILLO, P., LUPTON, J. E. & BATIZA, R. (1996b) Correlated helium and strontium isotope ratios in South Atlantic near-ridge seamounts and implications for mantle dynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 144, 491 – 503.
- GRAHAM, D. W., LARSEN, L. M., HANAN, B. B., STOREY, M., PEDERSEN, A. K. & LUPTON, J. E. (1998) Helium isotope composition of the early Iceland mantle plume inferred from the Tertiary picrites of West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160, 241 – 255.
- GUBBELS, T. L., ISACKS, B. L. & FARRAR, E. (1993) High-level surfaces, plateau uplift and foreland development, Bolivian central Andes. *Geology*, 21, 695 – 698.
- GÜNTHER, A. (2001) *Strukturgeometrie, Kinematik und Deformationsgeschichte des oberkretazisch-alttertiären magmatischen Bogens (nordchilenische Präkordillere, 21,7° - 23° S)*. Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, A 213, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 170 p.
- GUTSCHER, M.-A., SPAKMAN, W., BIJWAARD, H. & ENGDAHL, E. R. (2000) Geodynamics of flat subduction: seismicity and topographic constraints from the Andean margin. *Tectonics*, 19, 814 – 833.
- HANYU, T., DUNAI, T. J., DAVIES, G. R., KANEOKA, I., NOHDA, S. & UTO, K. (2001) Noble gas study of the Réunion hotspot: evidence for distinct less-degassed mantle sources. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 193, 83 - 98.
- HARKER, A. (1906) *Natural history of igneous rocks*. Methuen, London, 384 p.

- HARMON, R. S., BARREIRO, B., MOORBATH, S., HOEFS, J., FRANCIS, P. W., THORPE, R. S., DÉRUELLE, B., MCHUGH, J. & VIGLINO, J. A. (1984) Regional O-, Sr- and Pb isotope relationships in late Cenozoic calc-alkaline lavas of the Andean Cordillera. *J. Geol. Soc. London*, 141, 803 – 822.
- HARRISON, D., BURNARD, P. G. & TURNER, G. (1999) Noble gas behaviour and composition in the mantle: constraints from the Iceland Plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 199 - 207.
- HART, S. R., HAURI, E. H., OSCHMANN, L. A. & WHITEHEAD, J. A. (1992) Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. *Science*, 26, 517 – 520.
- HASCHKE, M. (1999) Variationen in der Magmengenese oberkretazischer bis obereozäner Magmatite in Nordchile (21,5° - 26° S). Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, A 202, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 139 p.
- HASCHKE, M. & GÜNTHER, A. (2003) Balancing crustal thickening in arc by tectonic vs. magmatic means. *Geology*, 31, 933 – 936.
- HASCHKE, M., GÜNTHER, A., MELNIK, D., ECHTLER, H., REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & ONCKEN, O. (2006) Central and southern Andean tectonic evolution inferred from arc magmatism. - *In*: ONCKEN, O., CHONG, G., FRANZ, G., GIESE, P., GÖTZE, H.-J., RAMOS, V. A., STRECKER, M. R. & WIGGER, P. (eds.) *The Andes - Active Subduction Orogeny*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 337 - 353.
- HAUSER, Y. A. (1997) Catastro y caracterización de las Fuentes de aguas minerales y termales de Chile. Servicio nacional de geología y minería – Chile, 50, 77 p.
- HAWKESWORTH, C. J., GALLAGHER, K., HERGT, J. M. & McDERMOTT, F. (1993) Mantle and slab contributions in arc magmas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 21, 175 – 204.
- HEATON, T. H. E. & VOGEL, J. C. (1981) "Excess air" in groundwater. *J. Hydrol.*, 50, 201 – 216.
- HEIT, B. S. (2005) Teleseismische Tomographie der Zentralen Anden zwischen 21° S und 25,5° S: ein Einblick zum Verständnis der Altiplano und Puna Plateaus. Dissertation, FU Berlin, 137 p., Online-Version: <http://www.diss.fu-berlin.de/2005/319/index.html>.
- HEIT, B. S., SODOUDI, F., YUAN, X., BIANCHI, M. & KIND, R. (2007) An S receiver function analysis of the lithospheric structure in South America. *Geophys. Res. Lett.*, 34, doi: 10.1029/2007GL030317.
- HENNECKE, E. W. & MANUEL, O. K. (1975) Noble gases in a Hawaiian xenolith. *Nature*, 257, 778 – 780.
- HERRMANN, A. & ZEIL, W. (1989) Tectonics and volcanism in the North Chilean longitudinal valley (24° 30' – 25° 15' S). *Zentralblatt für Geol. und Paläont.*, Teil I: Allgemeine, Angewandte, Regionale und Historische Geologie, 5 – 6, 1.065 – 1.073.
- HERVIG, R. L., SMITH, J. V. & DAWSON, J. B. (1986) Lherzolite xenoliths in kimberlites and basalts: petrogenetic and crystallochemical significance of some minor and trace elements in olivine, pyroxene, garnet and spinel. *Trans. Roy. Soc. Edinb. Earth Sci.*, 77, 181 – 201.
- HEUMANN, A., ANTHES, G. & WÖRNER, G. (1993) Geochemical and isotopical variations of Upper Cretaceous and Tertiary intrusive rocks along the North Chilean Precordillera (18° - 22° S). *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, FM 638.
- HILDRETH, W. & MOORBATH, S. (1988) Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98, 455 – 489.
- HILTON, D. R., HAMMERSCHMIDT, K., TEUFEL, S., & FRIEDRICHSEN, H. (1993) Helium isotope characteristics of Andean fluids and lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 120, 265 - 282.
- HILTON, D. R., BARLING, J. & WHELLER, G. E. (1995) Effect of shallow-level contamination on the helium isotope systematics of ocean-island lavas. *Nature*, 373, 330 - 333.
- HILTON, D. R., GRÖNVOLD, K., MACPHERSON, C. G. & CASTILLO, P. R. (1999) Extreme ³He/⁴He ratios in northwest Iceland: constraining the common component in the mantle plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 173, 53 – 60.
- HILTON, D. R., MACPHERSON, C.G. & ELLIOT, T. R. (2000) Helium isotope ratios in mafic phenocrysts and geothermal fluids from La Palma, the Canary Islands (Spain): implications for HIMU mantle sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2.119 – 2.132.
- HIYAGON, H. (1994) Retention of solar helium and neon in IDP's in deep sea sediment. *Science*, 236, 1.257 – 1.259.

- HIYAGON, H., OZIMA, M., MARTY, B., ZASHU, S. & SAKAI, H. (1992) Noble gases in submarine glasses from the mid-ocean ridges and Loihi seamount: Constraints on the early history of the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1.301 – 1.316.
- HOFMANN, A. W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, 385, 219 – 229.
- HOFMANN, A. W., CHAUVEL, C. & ARNDT, N. T. (1990) Geochemie des Erdmantels. *Die Geowissenschaften*, 3, 72 – 79.
- HOKE, L., HILTON, D. R., LAMB, S. H., HAMMERSCHMIDT, K. & FRIEDRICHSEN, H. (1994) ^3He evidence for a wide zone of active melting beneath the central Andes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 128, 341 - 355.
- HOKE, L., POREDA, R., REAY, A. & WEAVER, S. D. (2000) The subcontinental mantle beneath southern New Zealand, characterised by helium isotopes in intraplate basalts and gas-rich springs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2.489 – 2.507.
- HOLOCHER, J., PEETERS, F., AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., HOFER, M., BRENNWALD, M., KINZELBACH, W. & KIPFER, R. (2002) Experimental investigations on the formation of excess air in quasi-saturated porous media. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 4.103 - 4.117.
- HOLOCHER, J., PEETERS, F., AESCHBACH-HERTIG, W., KINZELBACH, W. & KIPFER, R. (2003) Kinetic model of gas bubble dissolution in groundwater and its implications for the dissolved gas composition. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1.337 - 1.343.
- HÖLTING, B. (1992) *Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 415 p.
- HONDA, M., McDOUGALL, I., PATTERSON, D., DOULGERIS, A. & CLAGUE, D. (1991) Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature*, 349, 149 – 151.
- HONDA, M., McDOUGALL, I., PATTERSON, D., DOULGERIS, A. & CLAGUE, D. (1993a) Noble gases in submarine pillow basalts from Loihi and Kilauea, Hawaii: A solar component in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 859 - 874.
- HONDA, M., McDOUGALL, I. & PATTERSON, D. (1993b) Solar noble gases in the Earth: Systematics of helium-neon isotopes in mantle derived samples. *Lithos*, 30, 257 – 265.
- HORTON, B. K. & DECELLES, P. G. (1997) The modern foreland basin system adjacent to the central Andes. *Geology*, 25, 895 – 898.
- HOUSEMAN, G. A., MCKENZIE, D. P. & MOLNAR, P. (1981) Convective instability of a thickened boundary layer and its relevance for the thermal evolution of continental convergent belts. *J. Geophys. Res.*, 86, 6.115 – 6.132.
- HÜNEMOHR, H. (1989) Edelgase in U- und Th-reichen Mineralen 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, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 159 p.
- ISACKS, B. L. (1988) Uplift of the central Andean Plateau and bending of the Bolivian Orocline. *J. Geophys. Res.*, 93, 3.211 – 3.231.
- JAMES, D. E. (1971a) Andean crustal and upper mantle structure. *J. Geophys. Res.*, 76, 3.246 – 3.271.
- JAMES, D. E. (1971b) Plate tectonic model for the evolution of the central Andes. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82, 3.325 – 3.346.
- JOCHUM, K. P., DINGWELL, D. B., ROCHOLL, A., STOLL, B. & thirty one others (2000) The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandard Newsletters*, 24, 87 – 133.
- JORDAN, T. E. & ALONSO, R. N. (1987) Cenozoic stratigraphy and basin tectonics of the Andes mountains, 20° - 28° South latitude. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 71, 49 – 64.
- JUREWICZ, A. J. G. & WATSON, E. B. (1988) Cations in olivine, Part 1: Calcium partitioning and calcium-magnesium distribution between olivines and coexisting melts, with petrologic applications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99, 176 – 185.
- KALLENBACH, R., IPAVICH, F. M., BOCHSLER, P., HEFTI, S., HOVESTADT, D., GRÜN WALDT, H., HILCHENBACH, M., AXFORD, W. I., BALSIGER, H., BÜRGI, A., COPLAN, M. A., GEISS, J., GLIEM, F., GLOECKLER, G., HSIEH, K. C., KLECKER, B., LEE, M. A., LIVI, S., MANAGADZE, G. G., MARSCH, E., MÖBIUS, E., NEUGEBAUER, M., REICHE, K.-U., SCHOLER, M., VERIGIN, M. I., WILKEN, B. & WURZ,

- P. (1997) Isotopic composition of solar wind neon measured by CELIAS/MTOF on board SOHO. *J. Geophys. Res.*, 102 (A12), 26.895 – 26.904.
- KANEOKA, I. & TAKAOKA, N. (1978) Excess ^{129}Xe and high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in olivine phenocrysts of Kapuho lava and xenolithic dunites from Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 39, 382 – 386.
- KANEOKA, I. & TAKAOKA, N. (1980) Rare gas isotopes in Hawaiian ultramafic nodules and volcanic rocks: constraints on genetic relationships. *Science*, 208, 1.366 – 1.368.
- KAY, R. W. & GAST, P. W. (1973) The rare-earth content and origin of the alkali-rich basalts. *J. Geol.*, 81, 653 – 682.
- KAY, R. W. & KAY, S. M. (1993) Delamination and delamination magmatism. *In: GREEN, A. G., KRÖNER, A., GÖTZE, H.-J. & PAVLENKOWA, N. (eds.) Plate Tectonic Signatures in the Continental Lithosphere. Tectonophysics*, 219, 177 – 189.
- KAY, S. M. (1993) Volcanic rocks as indicators of lithospheric thickness changes and crustal conditions beneath the high central Andean Puna plateau (23° to 27° S latitude). *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 74, FM 662.
- KAY, S. M., MAKSAEV, V., MOSCOSO, R., MPODOZIS, C. & NASI, C. (1987) Probing the evolving Andean lithosphere: mid-late Tertiary magmatism in Chile (29° - 30° 30' S) over the modern zone of subhorizontal subduction. *J. Geophys. Res.*, 92, 6.173 – 6.189.
- KAY, S. M., MPODOZIS, C., RAMOS, V. & MUNIZAGA, F. (1991) Magma source variations for mid-late Tertiary magmatic rocks associated with a shallowing subduction zone and a thickening crust in the central Andes (28° - 33° S). *In: HARMON, R. S. & RAPELA, C. W. (eds.) Andean magmatism and its tectonic setting. Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, 265, 113 – 137.
- KAY, S. M., COIRA, B. & VIRAMONTE, J. (1994) Young mafic backarc volcanic rocks as indicator of continental lithospheric delamination beneath the Argentine Puna plateau, central Andes. *J. Geophys. Res.*, 99 (B12), 24.323 – 24.339.
- KAY, S. M., COIRA, B. & MPODOZIS, C. (1997) Southern Central Volcanic Zone arc and back-arc mafic magmas: signals of Andean lithospheric processes (27° S to 25° S). VIII Congreso Geológico Chileno, Actas III, 1.656 – 1.660.
- KAY, S. M., MPODOZIS, C. & COIRA, B. (1999) Neogene magmatism, tectonism, and mineral deposits of the central Andes (22° to 33° S latitude). *In: SKINNER, B. J. (ed.) Geology and Ore Deposits of the Central Andes. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.*, 7, 27 – 59.
- KENNEDY, B. M., HIYAGON, H. & REYNOLDS, J. H. (1990) Crustal neon: a striking uniformity. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 98, 277 – 286.
- KILIAN, R. & STERN, C. (2002) Constraints on the interaction between slab melts and the mantle wedge from adakitic glass in peridotite xenoliths. *Eur. J. Mineral.*, 14, 25 – 36.
- KIPFER, R., AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F. & STUTE, M. (2002) Noble gases in lakes and ground waters. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry. Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 615 – 700.
- KLEINE, T., METZGER, M., ZIMMERMANN, U., MÜNKER, C. & BAHLBURG, H. (2004) Crustal evolution along the Early Ordovician proto-Andean margin of Gondwana: Trace element and isotope evidence from the Complejo Igneo Pocitos (Northwest Argentina). *J. Geol.*, 112, 503 – 520.
- KLEY, J. & MONALDI, C. R. (1998) Tectonic shortening and crustal thickness in the central Andes: How good is the correlation? *Geology*, 26, 723 – 726.
- KLEY, J., MÜLLER, J., TAWACKOLI, S., JACOBSHAGEN, V. & MANUTSOGLU, E. (1997) Pre-Andean and Andean-age deformation in the eastern Cordillera of southern Bolivia. *J. South Am. Earth Sci.*, 10, 1 – 19.
- KNOX, W. J., KAY, S. M. & COIRA, B. (1989) Geochemical evidence on the origin of the Quaternary basaltic andesites of the Puna, northwestern Argentina. *Rev. Asoc. Geol. Argent.*, 64, 194 – 206.
- KONO, M., FUKAO, Y. & YAMAMOTO, A. (1989) Mountain building in the central Andes. *J. Geophys. Res.*, 94, 3.891 – 3.905.
- KRAEMER, B. (1999) Eine geochemische Traverse quer zum mittelmiozänen magmatischen Bogen im südlichen Bereich der Zentralen Vulkanischen Zone der Anden (ZVZ, 25° - 26° 30'S, 67° 30' - 69°W). Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd. A 200, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 174 p.

- KRAEMER, B., ADELMANN, D., ALTEN, M., SCHNURR, W., ERPENSTEIN, K., KIEFER, E., VAN DEN BOGAARD, P., GÖRLER, K. (1999) Incorporation of the Paleogene foreland into the Neogene Puna plateau: The Salar de Antofalla area, NW Argentina. *J. South Am. Earth Sci.*, 12, 157 – 182.
- KRALLMANN, A. (1994) Petrographische und geochemische Untersuchungen an jungen, basischen Vulkaniten im Bereich des Calama-Olacapato-El Toro-Lineamentes östlich der Vulkankette, NW-Argentinien. Dissertation, TU Clausthal, Clausthaler Geowiss. Diss., 45, Selbstverlag des Geologischen Institutes, 160 p.
- KRYLOV, A., MAMYRIN, B. A., KHABARIN, L. A., MAZINA, T. I. & SILIN, Y. I. (1974) Helium isotopes in ocean floor bedrock. *Geochem. Intl.*, 11, 839 – 844.
- KUNZ, J., STAUDACHER, T. & ALLÈGRE, C. J. (1998) Plutonium-fission xenon found in the Earth's mantle. *Science*, 280, 877 - 880.
- KUROSAWA, M., YURIMOTO, H. & SUENO, S. (1997) Patterns in the hydrogen and trace element compositions of mantle olivines. *Phys. Chem. Minerals*, 24, 385 – 395.
- KURZ, M. D. (1986a) Cosmogenic helium in a terrestrial rock. *Nature*, 320, 435 – 439.
- KURZ, M. D. (1986b) In-situ production of terrestrial cosmogenic helium and some applications to geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2.855 – 2.862.
- KURZ, M. D., JENKINS, W. J. & HART, S. R. (1982) Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297, 43 – 46.
- KURZ, M. D., JENKINS, W. J., HART, S. R. & CLAGUE, D. (1983) Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66, 388 - 406.
- KURZ, M. D., KAMMER, D. P., GULESSARIAN, A. & MOORE, R. B. (1990) Helium isotopes in dated alkali basalts from Sao Miguel, Azores. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 71, FM 657.
- KYSER, T. K. & RISON, W. (1982) Systematics of rare gas isotopes in basic lavas and ultramafic xenoliths. *J. Geophys. Res.*, 87, 5.611 – 5.630.
- LAL, D. & PETERS, B. (1967) Cosmic ray produced radioactivity on the earth. *In: SITTE, K. (ed.) Handbuch der Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 551 - 612.
- LAMB, S. H. & HOKE, E. (1997) Origin of the high plateau in the central Andes, Bolivia, South America. *Tectonics*, 16, 623 – 649.
- LAMB, S. H., HOKE, E., KENNAN, L. & DEWEY, J. (1997) Cenozoic evolution of the central Andes in Bolivia and northern Chile. *In: BURG, J.-P. & FORD, M. (eds.) Orogeny Through Time*. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, 121, 237 – 264.
- LASSITER, J. C. & HAURI, E. H. (1998) Osmium isotope variations in Hawaiian lavas: evidence for recycled oceanic lithosphere in the Hawaiian plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 164, 483 – 496.
- LE BAS, M. J. & STRECKEISEN, A. L. (1991) The IUGS systematics of igneous rocks. *J. Geol. Soc. London*, 148, 825 – 833.
- LEEMAN, W. P. & SCHEIDEGGER, K. F. (1977) Olivine liquid distribution coefficients and a test for crystal-liquid equilibrium. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 35, 247 – 257.
- LE MAITRE, R. W., BATEMAN, P., DUDEK, A., KELLER, J., LE BAS, M. J., SABINE, P. A., SCHMIDT, R., SORENSEN, H., STRECKEISEN, A., WOOLLEY, A. R. & ZANETTIN, B. (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms. Recommendations of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Blackwell, Oxford, 193 p.
- LI, C., RIPLEY, E. M. & MATHEZ, E. A. (2003) The effect of S on the partitioning of Ni between olivine and silicate melt in MORB. *Chem. Geol.*, 201, 295 – 306.
- LINDSAY, J. M. (1999) Stratigraphy, age relations and magmatic evolution of large-volume felsic ignimbrites of the La Pacana Caldera, central Andes, Chile. Dissertation, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 99/16, 198 p.
- LINDSAY, J. M., SCHMITT, A. K., TRUMBULL, R. B., DE SILVA, S. L., SIEBEL, W. & EMMERMANN, R. (2001) Magmatic evolution of the La Pacana Caldera system, central Andes, Chile: Compositional variation of two cogenetic, large-volume felsic ignimbrites. *J. Petrol.*, 42, 439 – 486.
- LUCASSEN, F., LEWERENZ, S., FRANZ, G., VIRAMONTE, J. & MEZGER, K. (1999a) Metamorphism, isotopic ages and composition of lower crustal granulite xenoliths from the Cretaceous Salta Rift, Argentina. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 134, 325 – 341.

- LUCASSEN, F., FRANZ, G., THIRLWALL, M. F. & MEZGER, K. (1999b) Crustal recycling of metamorphic basement: Late Palaeozoic granitoids of northern Chile (~ 22° S). Implications for the composition of the Andean crust. *J. Petrol.*, 40, 1.527 – 1.551.
- LUCASSEN, F., BECCHIO, R., WILKE, H.-G., THIRLWALL, M. F., VIRAMONTE, J., FRANZ, G. & WEMMER, K. (2000) Proterozoic - Paleozoic development of the basement of the central Andes (18 – 26° S) – a mobile belt of the South American craton. *J. South Am. Earth Sci.*, 13, 697 – 715.
- LUCASSEN, F., BECCHIO, R., HARMON, R., KASEMANN, S., FRANZ, G., TRUMBULL, R., WILKE, H.-G., ROMER, R. L. & DULSKI, P. (2001) Composition and density model of the continental crust at an active continental margin - the central Andes between 21° and 27° S. *Tectonophysics*, 341, 195 – 223.
- LUCASSEN, F., ESCAYOLA, M., ROMER, R. L., VIRAMONTE, J., KOCH, K. & FRANZ, G. (2002a) Isotopic composition of Late Mesozoic basic and ultrabasic rocks from the Andes (23 – 32° S) – implications for the Andean mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 143, 336 – 349.
- LUCASSEN, F., HARMON, R., FRANZ, G., ROMER, R. L., BECCHIO, R. & SIEBEL, W. (2002b) Lead evolution of the Pre-Mesozoic crust in the central Andes (18° - 27° S): progressive homogenisation of Pb. *Chem. Geol.*, 186, 183 – 197.
- LUCASSEN, F., TRUMBULL, R., FRANZ, G., CREIXELL, C., VASQUEZ, P., ROMER, R. L. & FIGUEROA, O. (2004) Distinguishing crustal recycling and juvenile additions at active continental margins: the Paleozoic to Recent compositional evolution of the Chilean Pacific margin (36 – 41°S). *J. S. Am. Earth Sci.*, 17, 103 – 119.
- LUCASSEN, F., FRANZ, G., VIRAMONTE, J., ROMER, R. L., DULSKI, P. & LANG, A. (2005) The late Cretaceous lithospheric mantle beneath the central Andes: evidence from phase equilibrium and composition of mantle xenoliths. *Lithos*, 82, 379 – 406.
- LUPTON, J. E. (1983) Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 11, 371 – 414.
- LUPTON, J. E. & CRAIG, H. (1975) Excess ³He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 133 – 139.
- LUPTON, J. E. & GRAHAM, D. (1991) Comment on “A ten-years decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity“ by Sano et al.. *Geophys. Res. Lett.*, 18, 482 – 485.
- MACDONALD, G. A. & KATSURA, T. (1964) Chemical compositions of Hawaiian lavas. *J. Petrol.*, 5, 82 – 133.
- MAHONEY, J. J., SINTON, J. M., KURZ, M. D., MACDOUGALL, J. D., SPENCER, K. J. & LUGMAIR, G. W. (1994) Isotope and trace element characteristics of a super-fast spreading ridge: East Pacific Rise, 13 - 23° S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121, 173 – 193.
- MAMYRIN, B. A., ANUFRIEV, G. S., KAMENSKII, I. L. & TOLSTIKHIN, I. N. (1970) Determination of the isotopic composition of atmospheric helium. *Geochem. Intl.*, 7, 498 – 505.
- MAMYRIN, B. A. & TOLSTIKHIN, I. N. (1984) *Helium Isotopes in Nature*. Elsevier, Amsterdam, 273 p.
- MARQUILLAS, R. A. & SALFITY, J. A. (1989) Dispersión regional de los miembros de la Formación Yacoraite (Cretácico Superior) en el norte argentino. *In: SPALLETTI, L. A. (ed.) Contribuciones de los Simposios sobre el Cretácico de América Latina. GSGP – IGCP*, 242, 253 – 273.
- MARRETT, R. A., ALLMENDINGER, R. W., ALONSO, R. N. & DRAKE, R. E. (1994) Late Cenozoic tectonic evolution of the Puna Plateau and adjacent foreland, northwestern Argentine Andes. *J. South Am. Earth Sci.*, 7, 179 – 207.
- MARTY, B. (1989) Neon and xenon isotopes in MORB: implications for the earth-atmosphere evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 94, 45 – 56.
- MARTY, B. & HUMBERT, F. (1997) Nitrogen und argon isotopes in oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 152, 101 – 112.
- MARTY, B., TOLSTIKHIN, I., KAMENSKY, I. L., NIVIN, V., BALAGANSKAYA, E. & ZIMMERMANN, J.-L. (1998) Plume-derived rare gas in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 164, 179 – 192.
- MASON, B. & MOORE, C. B. (1985) *Grundzüge der Geochemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 340 p.

- MATSUMOTO, T., HONDA, M., McDOUGALL, I. & O'REILLY, S. Y. (1998) Noble gases in anhydrous lherzolites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: A MORB-like reservoir in the subcontinental mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2.521 – 2.533.
- MATSUMOTO, T., HONDA, M., McDOUGALL, I., O'REILLY, S. Y., NORMAN, M. & YAXLEY, G. (2000) Noble gases in pyroxenites and metasomatised peridotites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: implications for mantle metasomatism. *Chem. Geol.*, 168, 49 – 73.
- MATTEINI, M., MAZZUOLI, R., OMARINI, R., CAS, R. & MAAS, R. (2002) The geochemical variations of the upper Cenozoic volcanism along the Calama-Olacapato-El Toro transversal fault system in central Andes (~24° S): petrogenetic and geodynamic implications. *Tectonophysics*, 345, 211 – 227.
- MAZOR, E., HEYMANN, D. & ANDERS, E. (1970) Noble gases in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 781 – 824.
- MCDONOUGH, W. F. & SUN, S. S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, 120, 223 – 253.
- MEISSNER, R. & MOONEY, W. (1998) Weakness of the lower continental crust: a condition for delamination, uplift and escape. *Tectonophysics*, 296, 47 – 60.
- MIYASHIRO, A. (1974) Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Am. J. Sci.*, 274, 321 – 355.
- MON, R. & HONGN, F. (1991) The structure of the Precambrian and Lower Paleozoic basement of the central Andes between 22° and 32° S lat. *Geol. Rundsch.*, 80, 745 – 758.
- MON, R. & SALFITY, J. A. (1995) Tectonic evolution of the Andes of northern Argentina. *In: TANKARD, A. J., SUAREZ, R. & WELSINK, H. J. (eds.) Petroleum Basins of South America. Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 62, 269 – 283.
- MOREIRA, M. & ALLÈGRE, C. J. (1998) Helium-neon systematics and the structure of the mantle. *Chem. Geol.*, 147, 53 – 59.
- MOREIRA, M., STAUDACHER, T., SARDA, P., SCHILLING, J.-G. & ALLÈGRE, C. J. (1995) A primitive plume neon component in MORB: The Shona ridge-anomaly, South Atlantic (51 - 52° S). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 133, 367 – 377.
- MOREIRA, M., KUNZ, J. & ALLÈGRE, C. J. (1998) Rare gas systematics in popping rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Nature*, 279, 1.178 – 1.181.
- MOREIRA, M., DOUCELANCE, R., KURZ, M. D., DUPRÉ, B. & ALLÈGRE, C. J. (1999) Helium and lead isotope geochemistry of the Azores Archipelago. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 169, 489 – 205.
- MORGAN, W. J. (1972) Plate motions and deep mantle convection. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 132, 7 – 22.
- MORRISON, P. & PINE, J. (1955) Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. *Annals of the New York Academy of Science*, 62, 69 – 92.
- MPODOZIS, C., CORNEJO, P., KAY, S. M. & TITTLER, A. (1995) La franja de Maricunga: síntesis de la evolución del frente volcánico Oligoceno-Mioceno de la zona sur de los Andes centrales. *Rev. Geol. Chile*, 22, 273 – 314.
- MÜLLER, J. P., KLEY, J. & JACOBSHAGEN, V. (2002) Structure and Cenozoic kinematics of the eastern Cordillera, southern Bolivia (21° S). *Tectonics*, 21, 1037, doi: 10.1029/2001TC 001340.
- MÜLLER, R., ROEST, W., ROYER, J., GAHAGAN, L. & SCLATER, J. (1997) Digital isochrons of the world's ocean floor. *J. Geophys. Res.*, 102, 3.211 – 3.214.
- NAGAO, K. & TAKAHASHI, E. (1993) Noble gases in the mantle wedge and lower crust – an inference from the isotopic analyses of xenoliths from Oki-Dogo and Ichinomegata, Japan. *Geochem. J.*, 27, 229 – 240.
- NATLAND, J. H. (2003) Capture of helium and other volatiles during the growth of olivine phenocrysts in picritic basalts from the Juan Fernández Islands. *J. Petrol.*, 44, 421 – 456.
- NIEDERMANN, S. (2002) Cosmic-ray-produced noble gases in terrestrial rocks: dating tools for surface processes. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry. Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 731 – 784.
- NIEDERMANN, S. & BACH, W. (1998) Anomalously nucleogenic neon in North Chile Ridge basalt glasses suggesting a previously degassed mantle source. *Earth Planet Sci. Lett.*, 160, 447 – 462.

- NIEDERMANN, S. & EUGSTER, O. (1992) Noble gases in lunar anorthositic rocks 60018 and 65315: Acquisition of terrestrial krypton and xenon indicating an irreversible adsorption process. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 493 – 509.
- NIEDERMANN, S., GRAF, T. & MARTI, K. (1993) Mass spectrometric identification of cosmic-ray-produced neon in terrestrial rocks with multiple neon components. *Earth Planet Sci. Lett.*, 118, 65 – 73.
- NIEDERMANN, S., BACH, W. & ERZINGER, J. (1997) Noble gas evidence for a lower mantle component in MORBs from the southern East Pacific Rise: decoupling of helium and neon isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2.697 – 2.715.
- NIER, A. O. (1950) A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Phys. Rev.*, 77, 789 – 793.
- NIER, A. O. & SCHLUTTER, D. J. (1990) Helium and neon in stratospheric particles. *Meteoritics*, 25, 263 – 267.
- NOBLE, D. C., MCKEE, E. H. & MÉGARD, F. (1979) Early Tertiary “Incaic” tectonism, uplift, and volcanic activity, Andes of central Peru. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 90, 903 – 907.
- ORT, M. H., COIRA, B. L. & MAZONI, M. M. (1996) Generation of a crust – mantle magma mixture: magma sources and contamination at Cerro Panizoz, central Andes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 308 – 322.
- OZIMA, M. (1994) Noble gas state in the mantle. *Rev. Geophys.*, 32, 405 – 426.
- OZIMA, M. & IGARASHI, G. (2000) The primordial noble gases in the Earth: a key constraint on Earth evolution models. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 176, 219 – 232.
- OZIMA, M. & PODOSEK, F. A. (2002) *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge University Press, New York, 286 p.
- OZIMA, M. & ZASHU, S. (1991) Noble gas state of the ancient mantle as deduced from noble gases in coated diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 105, 13 – 27.
- PATTERSON, D. B., HONDA, M. & MCDUGALL, I. (1994) Noble gases in mafic phenocrysts from New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4.411 – 4.427.
- PECCERILLO, A. & TAYLOR, S. R. (1976) Geochemistry of Eocene calcalkaline volcanic rocks from the Kastamonu Area, N-Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 58, 63 – 81.
- PEDRONI, A., HAMMERSCHMIDT, K. & FRIEDRICHSEN, H. (1998) He, Ne, Ar, C, O and H isotope systematics of geothermal fluids in the Lesser Antilles island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 515 – 532.
- PEPIN, R. O. (1998) Isotopic evidence for a solar argon component in the Earth's mantle. *Nature*, 394, 664 – 667.
- PEPIN, R. O. & PORCELLI, D. (2002) Origin of noble gases in the terrestrial planets. *In*: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 191 – 246.
- PEPIN, R. O. & SIGNER, P. (1965) Primordial rare gases in meteorites. *Science*, 149, 253 – 265.
- PEPIN, R. O. & SCHLUTTER, D. J. (1997) Measurement of neon and argon isotopic compositions in single lunar regolith grains. *Meteorit. Planet. Sci.*, 32, A104 – A105.
- PETFORD, N., ATHERTON, M. P. & HALLIDAY, A. N. (1996) Rapid magma production rates, underplating and remelting in the Andes: isotopic evidence from northern-central Peru, 9° - 11° S. *J. South Am. Earth Sci.*, 9, 69 – 78.
- PETRINOVIC, I. A., RILLER, U. & BROD, J. A. (2005) The Negra Muerta Volcanic Complex, southern central Andes: geochemical characteristics and magmatic evolution of an episodically active volcanic centre. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 140, 295 – 320.
- PILGER, R. H. JR. (1984) Cenozoic plate kinematics, subduction and magmatism: South American Andes. *J. Geol. Soc. London*, 141, 793 – 802.
- POLI, S. & SCHMIDT, M. W. (2002) Petrology of subducted slabs. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 30, 207 – 235.
- PORCELLI, D. & BALLENTINE, C. J. (2002) Models for the distribution of terrestrial noble gases and evolution of the atmosphere. *In*: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 411 – 480.

- PORCELLI, D., O'NIONS, R. K. & O'REILLY, S. Y. (1986) Helium and strontium isotopes in ultramafic xenoliths. *Chem. Geol.*, 54, 237 – 249.
- POREDA, R. J. & FARLEY, K. A. (1992) Rare gases in Samoan xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 129 – 144.
- POUCHOU, J. L. & PICHOU, F. (1987) Basic expressions of 'PAP' computations for quantitative EMPA. *In: BROWN, J. D. & PACKWOOD, R. M. (eds.) Proceedings of the 11th ICXOM*, 249 – 253.
- PUCHTEL, I. S., HOFMANN, A. W., MEZGER, K., SHCHIPANSKY, A. A., KULIKOV, V. S. & KULIKOVA, V. V. (1996) Petrology of a 2.41 Ga remarkably fresh komatiitic basalt lava lake in Lion Hills, central Vetryny Belt, Baltic Shield. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124, 273 – 290.
- REGELOUS, M., NIU, Y., WENDT, J. I., BATIZA, R., GREIG, A. & COLLERSON, K. D. (1999) Variations in the geochemistry of magmatism on the East Pacific Rise at 10°30'N since 800 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 168, 45 – 63.
- REID, M. R. & GRAHAM, D. W. (1996) Resolving lithospheric and sub-lithospheric contributions to helium isotope variations in basalts from the southwestern US. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 144, 213 – 222.
- REUTTER, K.-J., GIESE, P., GÖTZE, H. J., SCHEUBER, E., SCHWAB, K., SCHWARZ, G. & WIGGER, P. (1988) Structures and crustal development of the central Andes between 21° and 25° S. *In: BAHLBURG, H., BREITKREUZ, CH. & GIESE, P. (eds.) The Southern Central Andes (Contributions to structure and evolution of an active continental margin). Lecture Notes in Earth Sciences*, 17, Springer-Verlag, Berlin, 231 – 261.
- REYMER, A. & SCHUBERT, G. (1984) Phanerozoic addition rates to the continental crust and crustal growth. *Tectonics*, 3, 63 – 77.
- RICHARDS, J. P. & VILLENEUVE, M. (2002) Characteristics of late Cenozoic volcanism along the Archibarca lineament from Cerro Llullaillaco to Corrida de Cori, northwest Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 116, 161 – 200.
- RILLER, U., PETRINOVIC, I., RAMELOW, J., STRECKER, M. & ONCKEN, O. (2001) Late Cenozoic tectonism, collapse caldera and plateau formation in the central Andes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 299 – 311.
- RISSE, A., TRUMBULL, R. B., COIRA, B., KAY, S. M. & VAN DEN BOGAARD, P. (accepted) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of mafic volcanism in the back-arc region of the southern Puna plateau, Argentina. *J. South Am. Earth Sci.*
- RIVALENTI, G., MAZZUCHELLI, M., LAURORA, A., CIUFFI, S. I. A., ZANETTI, A., VANNUCCI, R. & CINGOLANI, C. A. (2004) The backarc mantle lithosphere in Patagonia, South America. *J. South Am. Earth Sci.*, 17, 121 – 152.
- ROCHOLL, A., HEUSSER, E., KIRSTEN, T., OEHM, J. & RICHTER, H. (1996) A noble gas profile across a Hawaiian mantle xenolith: Coexisting accidental and cognate noble gases derived from the lithospheric and asthenospheric mantle beneath Oahu. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4.773 – 4.783.
- ROEDER, D. (1988) Andean-age structure of eastern Cordillera (Province of La Paz, Bolivia). *Tectonics*, 7, 23 – 39.
- ROEDER, P. L. & EMSLIE, R. F. (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 29, 275 – 289.
- ROGERS, G. & HAWKESWORTH, C. J. (1989) A geochemical traverse across the North Chilean Andes: evidence for crust generation from the mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 91, 271 – 285.
- ROMER, R. L., FÖRSTER, H. L. & BREITKREUZ, C. (2001) Intracontinental extensional magmatism with a subduction fingerprint: the late carboniferous Halle Volcanic Complex (Germany). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141, 201 – 221.
- ROSENBAUM, G., GILES, D., SAXON, M., BETTS, P. G., WEINBERG, R. F. & DUBOZ, C. (2005) Subduction of the Nazca Ridge and the Inca Plateau: insights into the formation of ore deposits in Peru. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 239, 18 – 52.
- ROSNER, M., ERZINGER, J., FRANZ, G. & TRUMBULL, R. B. (2003) Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4, 9005, doi:10.1029/2002GC000438.
- SALFITY, J. A. & MARQUILLAS, R. A. (1994) Tectonic and sedimentary evolution of the Cretaceous-Eocene Salta group basin, Argentina. *In: SALFITY J. A. (ed.) Cretaceous tectonics of the Andes. IGCP, IUGS UNESCO*, 242, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, 266 – 315.

- SALFITY, J. A., GORUSTOVICH, S. A., MOYA, M. C. & AMENGUAL, R. (1984) Marco tectónico de la sedimentación y efusividad Cenozoicas en la Puna Argentina. VII Congreso Geológico Argentino, Actas I, 539 – 554.
- SANO, Y., WAKITA, H., MAKIDE, Y. & TOMINAGA, T. (1989) A ten-years decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity. *Geophys. Res. Lett.*, 16, 1.371 – 1.374.
- SARDA, P., STAUDACHER, T. & ALLÈGRE, C. J. (1988) Neon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 91, 73 – 88.
- SARDA, P., MOREIRA, M., STAUDACHER, T., SCHILLING, J.-G. & ALLÈGRE, C. J. (2000) Rare gas systematics on the southernmost Mid-Atlantic Ridge: constraints on the lower mantle and the Dupal source. *J. Geophys. Res.*, 105, 5.973 – 5.996.
- SASADA, T., HIYAGON, H., BELL, K. & EBIHARA, M. (1997) Mantle-derived noble gases in carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4.219 – 4.228.
- SCHÄFER, J. M., IVY-OCHS, S., WIELER, R., LEYA, I., BAUR, H., DENTON, G. H. & SCHLÜCHTER, C. (1999) Cosmogenic noble gas studies in the oldest landscape on earth: surface exposure ages of the Dry Valleys, Antarctica. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 167, 215 – 226.
- SCHÄFER, J. M., BAUR, H., DENTON, G. H., IVY-OCHS, S., MARCHANT, D. R., SCHLÜCHTER, C. & WIELER, R. (2000) The oldest ice on Earth in Beacon Valley, Antarctica: new evidence from surface exposure dating. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 179, 73 – 90.
- SCHEUBER, E. (1994) Tektonische Entwicklung des nordchilenischen aktiven Kontinentalrandes: Der Einfluss von Plattenkonvergenz und Rheologie. *Geotekt. Forsch.*, 81, 131 p.
- SCHEUBER, E. & GIESE, P. (1999) Architecture of the central Andes – a compilation of geoscientific data along a transect at 21° S. *J. South Am. Earth Sci.*, 12, 103 – 107.
- SCHEUBER, E. & REUTTER, K.-J. (1992) Magmatic arc tectonics in the central Andes between 21° and 25° S. *Tectonophysics*, 205, 127 – 140.
- SCHEUBER, E., BOGDANIC, T., JENSEN, A. & REUTTER, K.-J. (1994) Tectonic development of the north Chilean Andes in relation to plate convergence and magmatism since the Jurassic. *In: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin.* Springer-Verlag, Berlin, 121 – 140.
- SCHLOSSER, P. & WINCKLER, G. (2002) Noble gases in the ocean and ocean floor. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry.* *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 701 – 730.
- SCHMIDT, M. W. & POLI, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 163, 361 – 379.
- SCHMITT, A. K. (1999) Melt generation and magma chamber processes in the Purico Complex and implications for ignimbrite formation in the central Andes. Dissertation, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 99/18, 151 p.
- SCHMITT, A. K., DE SILVA, S. L., TRUMBULL, R. B. & EMMERMANN, R. (2001) Magma evolution in the Purico ignimbrite complex, northern Chile: evidence for zoning of a dacitic magma by injection of rhyolitic melts following mafic recharge. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 140, 680 – 700. ,
- SCHMITZ, M. (1994) A balanced model of the southern central Andes. *Tectonics*, 13, 484 – 492.
- SCHNURR, W. (2001) Zur Geochemie und Genese neogener und quartärer felsischer Vulkanite in den südlichen Zentralanden (25° - 27° S und 67° - 69° W). Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd. A 211, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 152 p.
- SCHREIBER, U. (1987) Zur Geochemie känozoischer Vulkanite und ihrer Xenolithe aus der östlichen Puna Nordwest-Argentinens. Dissertation, TU Clausthal, Clausthaler Geowiss. Diss., 24, Selbstverlag des Geologischen Institutes, 162 p.
- SCHREIBER, U. & SCHWAB, K. (1991) Geochemistry of Quaternary shoshonitic lavas related to the Clama-Olapapata-El Toro Lineament, NW Argentina. *J. South Am. Earth Sci.*, 4, 73 – 85.
- SCHURR, B. (2001) Seismic structure of the central Andean subduction zone from local earthquake data. Dissertation, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 01/01, 123 p.

- SCHURR, B., ASCH, G., RIETBROCK, A., TRUMBULL, R. & HABERLAND, C. (2003) Complex patterns of fluid and melt transport in the central Andean subduction zone revealed by attenuation tomography. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 215, 105 – 119.
- SCHURR, B., RIETBROCK, A., ASCH, G., KIND, R. & ONCKEN, O. (2006) Evidence for lithospheric detachment in the central Andes from local earthquake tomography. *Tectonophysics*, 415, 203 – 223.
- SCHWAB, K. & LIPPOLD, H. (1974) K-Ar mineral ages and late Cenozoic history of the Salar de Cauchari area (Argentine Puna). *In: Int. Assoc. Vol. Geochem. Earth. Interior, Napoli*, 1 – 17.
- SCHWARZ, G. & KRÜGER, D. (1997) Resistivity cross section through the southern central Andean crust as inferred from 3-D modelling of magnetotelluric and geomagnetic deep sounding measurements. *J. Geophys. Res.*, 102 (B6), 11.957 – 11.978.
- SEGGIARO, R. E. & HONGN, F. D. (1999) Tectonic influence in Cenozoic volcanism in North-Western Argentina. *Acta Geologica Hispanica*, 34, n° 2 – 3, 227 – 242.
- SEGGIARO, R. E., HONGN, F. D., CASTILLO, A., PEREIRA, F., VILLEGAS, D. & MARTINEZ, L. (1999) Hoja Geológica 2769-II Paso de San Francisco, Provincia de Catamarca Programa Nacional de Cartas Geológicas 1:250000, SEGEMAR, Buenos Aires.
- SEMPERE, T., HÉRAIL, G., OLLER, J. & BONHOMME, M. G. (1990) Late Oligocene–Early Miocene major tectonic crisis and related basins in Bolivia. *Geology*, 18, 946 – 949.
- SHEFFELS, B. M. (1990) Lower bound on the amount of crustal shortening in the central Bolivian Andes. *Geology*, 18, 812 – 815.
- SHELLEY, D. (1993) *Igneous and Metamorphic Rocks Under the Microscope: Classification, Textures, Microstructures, and Mineral Preferred Orientations*. Chapman & Hall, London, 445 p.
- SHENG, X., SHUN'ICHI, N., HIROSHI, W. & XIANBIN, W. (1995) Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao basin, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 4.675 – 4.683.
- SIEBEL, W., SCHNURR, W., HAHNE, K., KRAEMER, B., TRUMBULL, R. B., VAN DEN BOGAARD, P. & EMMERMANN, R. (2001) Geochemistry and isotope systematics of small- to medium-volume Neogene-Quaternary ignimbrites in the southern central Andes: evidence for derivation from andesitic magma sources. *Chem. Geol.*, 171, 213 – 237.
- SMITH, S. P. (1985) Noble gas solubility in water at high temperature. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 66, FM 397.
- SOBOLEV, S. V. & BABEYKO, A. Y. (2005) What drives orogeny in the Andes? *Geology*, 33, 617 – 620.
- SOBOLEV, S. V., BABEYKO, A. Y., KOULAKOV, I. & ONCKEN, O. (2006) Mechanism of the Andean orogeny: insight from numerical modeling. *In: ONCKEN, O., CHONG, G., FRANZ, G., GIESE, P., GÖTZE, H.-J., RAMOS, V. A., STRECKER, M. R. & WIGGER, P. (eds.) The Andes - Active Subduction Orogeny*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 513 – 536.
- SOLER, P. & JIMÉNEZ, N. (1993) Magmatic constraints upon the evolution of the Bolivian Andes since late Oligocene times. *Int. Conf. Andean Geodyn.*, 2nd, Oxford (UK), 447 – 451.
- SOLER, P., CARLIER, G., FORNARI, M. & HERAIL, G. (1992) An alternative model for the origin and the tectonic significance of the Neogene Quaternary shoshonitic volcanism of the Andes. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 73, FM 341.
- SOMOZA, R. (1998) Updated Nazca (Farallon)-South America relative motions during the last 40 My: Implications for mountain building in the central Andean region. *J. South Am. Earth Sci.*, 11, 211 – 215.
- SPARKS, R. S. J., FRANCIS, P. W., HAMER, R. D., PANKHURST, R. J., O'CALLAGHAN, L. O., THORPE, R. S. & PAGE, R. N. (1985) Ignimbrites of the Cerro Galan caldera, NW Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 24, 205 – 248.
- SPRINGER, M. (1999) Interpretation of heat-flow density in the central Andes. *Tectonophysics*, 306, 377 - 395.
- STACEY, J. S. & KRAMERS, J. D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 207 – 221.
- STAUDACHER, T. & ALLÈGRE, C. J. (1982) Terrestrial xenology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60, 389 – 406.
- STAUDACHER, T., SARDA, P. & ALLÈGRE, C. J. (1990) Noble gas systematics of Réunion Island, Indian Ocean. *Chem. Geol.*, 89, 1 – 17.

- STEIGER, R. H. & JÄGER, E. (1977) Subcommittee on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 359 – 362.
- STEINMANN, G. (1929) *Geologie von Peru*. Karl Winter Verlag, Heidelberg, 448 p.
- STERN, C. R. (1988) Source region versus intra-crustal contamination in the petrogenesis of the Quaternary volcanic centers at the northern end (33 – 34° S) of the Southern Volcanic Zone of the Andes. *Acta V Congr. Geol. Chileno*, 3, 129 – 143.
- STERN, C. R. (1991) Role of subduction erosion in the generation of Andean magmas. *Geology*, 19, 78 – 81.
- STERN, C. R. & KILIAN, R. (1996) Role of the subducted slab, mantle wedge and continental crust in the generation of adakites from the Andean Austral Volcanic Zone. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 263 – 281.
- STERN, C. R., FREY, F. F., FUTA, K., ZARTMAN, R. E., PENG, Z. & KYSER, T. K. (1990) Trace-element and Sr, Nd, Pb and O isotopic composition of Pliocene and Quaternary alkali basalts of the Patagonian Plateau lavas of the southernmost South America. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104, 294 – 308.
- STOSCH, H.-G. (2000) *Geochemie der Seltenen Erden - Vorlesungen am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Köln 1988 – 1993*, Skript mit Ergänzungen von 1988 und 2000. Online-Version: <http://www.dmg-home.de/Resourcen/Internet-Kurse/REE2.pdf>.
- STRONCIK, N. A., NIEDERMANN, S. & HAASE, K. M. (2007) Neon and helium isotopes as tracers of mantle reservoirs and mantle dynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 258, 334 – 344.
- STUTE, M., FORSTER, M., FRISCHKORN, H., SEREJO, A., CLARK, J. F., SCHLOSSER, P., BROECKER, W. S. & BONANI, G. (1995) Cooling of tropical Brazil (5°C) during the Last Glacial Maximum. *Science*, 269, 379 – 383.
- SUN, S. S. & McDONOUGH, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *In: SAUNDERS, A. D. & NORRY, M. J. (eds.) Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 42, 313 – 345.
- TAMURA, Y. (2003) Some geochemical constraints on hot fingers in the mantle wedge: evidence from NE Japan. *In: LARTER, R. & LEAT, P. (eds.) Intra-Oceanic Subduction Systems: Tectonic and Magmatic Processes*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 219, 221 - 237.
- TAMURA, Y., TATSUMI, Y., ZHAO, D., KIDO, Y. & SHUKUNO, H. (2002) Hot fingers in the mantle wedge: new insights into magma genesis in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 197, 105 - 116.
- TATSUMI, Y. & KOGISO, T. (2003) The subduction factory: its role in the evolution of the earth's crust and mantle. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 219, 55 – 80.
- THOMPSON, L. (1980) ^{129}Xe - on the outgassing of the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 85, 4,374 – 4,378.
- THORPE, R. S. & FRANCIS, P. W. (1979) Variations in Andean andesite compositions and their petrogenetic significance. *Tectonophysics*, 57, 53 – 70.
- THORPE, R. S., FRANCIS, P. W. & HARMON, R. S. (1981) Andean andesites and crustal growth. *Philos. Trans. Royal Soc. London, Series A* 301, 305 – 321.
- THORPE, R. S., FRANCIS, P. W. & O'CALLAGHAN, L. (1984) Relative roles of source composition, fractional crystallization and crustal contamination in the petrogenesis of Andean volcanic rocks. *Philos. Trans. Royal Soc. London, A* 310, 675 – 692.
- TORGERSEN, T. (1989) Terrestrial helium degassing fluxes and atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of the continental crust. *Chem. Geol.*, 79, 1 – 14.
- TRIELOFF, M. & KUNZ, J. (2005) Isotope systematics of noble gases in the Earth's mantle: possible sources of primordial isotopes and implications for mantle structure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 148, 13 – 38.
- TRIELOFF, M., KUNZ, J., CLAGUE, D. A., HARRISON, D. & ALLÈGRE, C. J. (2000) The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*, 291, 2269a.
- TRIELOFF, M., KUNZ, J. & ALLÈGRE, C. J. (2002) Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200, 297 – 313.
- TRULL, T. W., KURZ, M. D. & JENKINS, W. J. (1991) Diffusion of cosmogenic ^3He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 103, 241 – 256.
- TRUMBULL, R. B., WITTENBRINK, R., HAHNE, K., EMMERMANN, R., BÜSCH, W., GERSTENBERGER, H. & SIEBEL, W. (1999) Evidence for Late Miocene to Recent contamination of arc an-

- desites by crustal melts in the Chilean Andes (25 – 26° S) and its geodynamic implications. *J. South Amer. Earth Sci.*, 12, 135 – 155.
- TRUMBULL, R. B., RILLER, U., ONCKEN, O., SCHEUBER, E., MUNIER, K. & HONGN, F. (2006) The time-space distribution of Cenozoic arc volcanism in the south-central Andes: a new data compilation and some tectonic implications. *In: ONCKEN, O., CHONG, G., FRANZ, G., GIESE, P., GÖTZE, H.-J., RAMOS, V. A., STRECKER, M. R. & WIGGER, P. (eds.) The Andes - Active Subduction Orogeny.* Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 29 – 44.
- VALBRACHT, P. J., HONDA, M., MATSUMOTO, T., MATIELLI, N., McDOUGALL, I., RAGETTLI, R. & WEIS, D. (1996) Helium, neon and argon isotope systematics in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for mantle source signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 138, 29 – 38.
- VALBRACHT, P. J., STAUDACHER, T., MALAHOFF, A. & ALLÈGRE, C. J. (1997). Noble gas systematics of deep rift zone glasses from Loihi Seamount, Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 150, 399 – 411.
- VANDERVOORT, D. S., JORDAN, T. E., ZEITLER, P. K. & ALONSO, R. N. (1995) Chronology of internal drainage development and uplift, southern Puna plateau, Argentine central Andes. *Geology*, 23, 145 – 148.
- VAN KEKEN, P. E., HAURI, E. H. & BALLENTINE, C. J. (2002) Mantle mixing: the generation, preservation, and destruction of chemical heterogeneity. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 30, 493 – 525.
- VIRAMONTE, J. G., KAY, S. M., BECCHIO, R., ESCAYOLA, M. & NOVITSKI, I. (1999) Cretaceous rift related magmatism in central-western South America. *J. South Am. Earth Sci.*, 12, 109 – 121.
- VOSS, R. (2000) Die Geologie der Region um den südlichen Salar de Antofalla (NW - Argentinien). Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd. A 208, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 201 p.
- WADA, N. & MATSUDA, J. (1998) A noble gas study of cubic diamonds from Zaire: constraints on their mantle source. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2.335 – 2.345.
- WALKER, J. A., MOULDS, T. N., ZENTILLI, M. & FEIGENSON, M. D. (1991) Spatial and temporal variations in volcanics of the Andean Central Volcanic Zone (26° to 28° S). *In: HARMON, R. S. & RAPELA, C. W. (eds.) Andean Magmatism and its Tectonic Setting.* Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 265, 139 – 155.
- WALLACE, P. J. & CARMICHAEL, I. S. E. (1999) Quaternary volcanism near the Valley of Mexico: implications for subduction zone magmatism and the effects of crustal thickness variations on primitive magma compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 135, 291 – 314.
- WATTS, A. B., LAMB, S. H., FAIRHEAD, J. D. & DEWEY, J. F. (1995) Lithospheric flexure and bending of the central Andes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 134, 9 – 21.
- WEAVER, B. L. & TARNEY, J. (1984) Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. *Nature*, 319, 575 – 577.
- WEISS, W. & ROETHER, W. (1980) The rates of tritium input to the world oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 435 – 446.
- WENDLANDT, R. F. & HARRISON, W. J. (1979) Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 409 – 419.
- WETHERILL, G. W. (1954) Variations in the isotopic abundance of neon and argon extracted from radioactive materials. *Phys. Rev.*, 96, 679 – 683.
- WHITE, W. M. (1985) Sources of oceanic basalts: radiogenic isotopic evidence. *Geology*, 13, 115 – 118.
- WHITMAN, D., ISACKS, B. L., CHATELAIN, J.-L., CHIU, J.-M. & PEREZ, A. (1992) Attenuation of high-frequency seismic waves beneath the central Andean plateau. *J. Geophys. Res.*, 97, 19.929 – 19.947.
- WHITMAN, D., ISACKS, B. L. & KAY, S. M. (1996) Lithospheric structure and along-strike segmentation of the central Andean plateau: seismic Q, magmatism, flexure, topography and tectonics. *Tectonophysics*, 259, 29 – 40.
- WIELER, R. (1998) The solar noble gas record in lunar samples and meteorites. *Space Sci. Rev.*, 85, 303 – 314.
- WIELER, R. (2002) Noble gases in the solar system. *In: PORCELLI, D., BALLENTINE, C. & WIELER, R. (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry.* Rev. Mineral. Geochem., 47, 21 – 70.
- WIELER, R., ANDERS, E., BAUR, H., LEWIS, R. S. & SIGNER, P. (1992) Characterization of Q-gases and other noble gas components in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2.907 – 2.921.

- WIERSBERG, T. (2002) Edelgase als Tracer für Wechselwirkungen von Krusten- und Mantelfluiden mit diamantführenden Gesteinen des östlichen Baltischen Schildes. Dissertation, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 02/11, 113 p.
- WIGGER, P., SCHMITZ, M., ARANEDA, M., ASCH, G., BALDZUHN, S., GIESE, P., HEINSOHN, W.-D., MARTINEZ, E., RICCALDI, E., RÖWER, P. & VIRAMONTE, J. (1994) Variation in the crustal structure of the southern central Andes deduced from seismic refraction investigations. *In*: REUTTER, K.-J., SCHEUBER, E. & WIGGER, P. (eds.) *Tectonics of the Southern Central Andes: Structure and Evolution of an Active Continental Margin*. Springer-Verlag, Berlin, 23 – 48.
- WILLIAMS, W., POTHS, J., ANTHONY, E., OLINGER, C. T., WITHELAW, M. & GEISSMANN, J. (1992) Magmatic $^3\text{He}/^4\text{He}$ signatures, ^3He surface exposure dating and paleomagnetism of quaternary volcanics in the Rio Grande Rift, New Mexico. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 73, FM 610.
- WILSON, M. (1989) *Igneous Petrogenesis – A Global Tectonic Approach*. Unwin Hyman, London, 466 p.
- WINCKLER, G. (1998) Radiogenes Helium im Ozean – Drei Fallstudien. Dissertation, Universität Heidelberg, Logos Verlag, Berlin, 151 p.
- WITTENBRINK, R. (1997) Zeitliche Variationen der Magmengenese miozäner bis quartärer Vulkanite im südlichen Bereich der Zentralen Vulkanischen Zone der Anden. Dissertation, FU Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd. A 193, Selbstverlag des Fachbereichs Geowissenschaften, 135 p.
- WÖRNER, G., HAMMERSCHMIDT, K., HENJES-KUNST, F., LEZAUN, J. & WILKE, H. (2000a) Geochronology ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, K-Ar and He-exposure ages) of Cenozoic magmatic rocks from northern Chile (18 - 22° S): implications for magmatism and tectonic evolution of the central Andes. *Rev. Geol. Chile.*, 27, 205 - 240.
- WÖRNER, G., LEZAUN, J., BECK, A., HEBER, V., LUCASSEN, F., ZINNGREBE, E., RÖSSLING, R. & WILKE, H.-G. (2000b) Geochronology, metamorphic petrology and geochemistry of basement rocks from Belén (N. Chile) and C. Uyarani (W. Bolivian Altiplano): implications for the evolution of Andean basement. *J. South Am. Earth Sci.*, 13, 717 – 737.
- WU, L. (1988) Bubbles in the near-surface ocean. A general description. *J. Geophys. Res.*, 93, 225 – 231.
- XU, S., NAKAI, S., WAKITA, H. & WANG, X. (1995) Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao Basin, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 4.675 – 4.683.
- YAÑEZ, G. A., RANERO, C. R., VON HUENE, R. & DÍAZ, J. (2001) Magnetic anomaly interpretation across the southern central Andes (32° - 34° S): The role of the Juan Fernández Ridge in the late Tertiary evolution of the margin. *J. Geophys. Res.*, 106 (B4), 6.325 – 6.345.
- YATSEVICH, I. & HONDA, M. (1997) Production of nucleogenic neon in the earth from natural radioactive decay. *J. Geophys. Res.*, 102, 10.291 – 10.298.
- YOKOCHI, R. & MARTY, B. (2004) A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225, 77 – 88.
- YOKOCHI, R., MARTY, B., PIK, R. & BURNARD, P. G. (2005) High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in peridotite xenoliths from SW Japan revisited: Evidence for cosmogenic ^3He released by vacuum crushing. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q01004, doi: 10.1029/2004GC000836.
- YUAN, X. (2000) Teleseismic receiver function study and its application in Tibet and the central Andes. Dissertation, GFZ Potsdam, Scientific Technical Report, 00/10, 146 p.
- YUAN, X., SOBOLEV, S. V., KIND, R., ONCKEN, O., BOCK, G., ASCH, G., SCHURR, B., GRAEBER, F., RUDLOFF, A., HANKA, W., WYLEGALLA, K., TIBI, R., HABERLAND, CH., RIETBROCK, A., GIESE, P., WIGGER, P., RÖWER, P., ZANDT, G., BECK, S., WALLACE, T., PARDO, M. & COMTE, D. (2000) Subduction and collision processes in the central Andes constrained by converted seismic phases. *Nature*, 408, 958 – 961.
- YUAN, X., SOBOLEV, S. V. & KIND, R. (2002) Moho topography in the central Andes and its geodynamic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 199, 389 – 402.
- ZANDT, G., VELASCO, A. A. & BECK, S. L. (1994) Composition and thickness of the southern Altiplano crust, Bolivia. *Geology*, 22, 1.003 – 1.006.
- ZIMMERMANN, U. & BAHLBURG, H. (2003) Provenance analysis and tectonic setting of the Ordovician deposits in the southern Puna basin, NW Argentina. *Sedimentology*, 50, 1.079 – 1.104.
- ZIMMERMANN, U., BAHLBURG, H., GÖTTERT, M. & HUCK, C. (1996) Sedimentologie und Petrographie der ordovizischen Gesteine der südlichen Puna in NW-Argentinien: Erste Ergebnisse. *Terra Nostra*, 8, 155.

ZINDLER, A. & HART, S. R. (1986) Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 14, 493 – 571.

ZULEGER, E. & ERZINGER, J. (1988) Determination of the REE and Y in silicate materials with ICP-AES. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 232, 140 – 143.

8 ANHANG

Tab. 14a: Haupt- und Nebenbestandteile im Gesamtgestein (RFA)

Tab. 14b: Spurenbestandteile im Gesamtgestein (RFA)

Tab. 14c: Spurenbestandteile im Gesamtgestein (ICP-MS)

Tab. 14d: SEE +Y im Gesamtgestein (ICP-AES)

Tab. 15: Sr- Nd- und Pb-Isotopie im Gesamtgestein

Tab. 16a - d: Edelgase in den Gasproben

Tab. 17a - d: Edelgase in den Wasserproben

Tab. 18a - d: Edelgase in den thermisch extrahierten Mineralseparaten

Tab. 19a - d: Edelgase in den mechanisch extrahierten Mineralseparaten

Tab. 14a: Die in Gesamtgesteinsanalysen mittels RFA gemessenen Haupt- und Nebenbestandteile (alle Angaben in Gew.-%)

Region	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	Σ
NW-Puna	Rin 1	52,9	1,22	15,8	3,33	4,62	0,13	7,53	8,06	2,99	1,84	0,36	0,58	0,07	99,36
	Rin 2	51,5	1,11	15,1	3,62	4,46	0,13	8,65	9,32	2,77	1,49	0,29	0,31	0,33	99,03
NE-Puna	Chor	52,2	1,97	14,9	3,12	5,15	0,12	7,69	6,99	2,92	3,32	0,63	0,10	0,04	99,18
	Ger	56,5	1,20	15,0	1,76	4,47	0,10	6,53	6,09	2,87	3,74	0,53	0,32	0,21	99,31
	Pom 1	51,3	1,28	14,2	2,99	4,61	0,13	9,89	7,50	2,89	3,25	0,71	0,13	0,03	98,86
	Pom 2	50,5	1,37	14,2	3,71	4,18	0,13	9,65	8,16	2,87	2,91	0,78	0,33	0,27	99,11
	Pom 3	51,0	1,49	14,2	3,53	3,94	0,12	8,68	7,80	2,84	3,78	0,88	0,41	0,49	99,12
	Pom 4	51,8	1,47	14,0	5,99	1,42	0,11	8,07	7,22	2,97	4,29	0,98	0,43	0,18	98,90
	Tuz	57,8	1,38	15,6	2,24	4,04	0,10	5,02	5,87	3,26	3,35	0,52	0,18	0,02	99,42
AdS-Region	An 01a	53,7	1,42	16,3	1,68	5,85	0,13	6,75	7,23	3,36	2,10	0,32	0,37	0,03	99,26
	An 01b	51,9	2,07	16,2	1,88	6,23	0,13	6,04	6,82	3,51	2,49	0,48	0,24	0,06	98,03
	An 02	51,1	1,34	15,1	2,45	5,52	0,13	8,80	8,13	3,05	1,78	0,32	0,24	0,03	97,98
	An 03	51,7	1,47	16,1	1,91	6,41	0,14	7,24	8,24	3,62	1,73	0,36	0,18	0,05	99,24
	An 04 *	51,7	1,38	14,9	1,93	5,83	0,14	9,02	7,90	3,27	2,04	0,42	0,56	0,08	99,11
	An 05 *	50,2	1,22	14,7	4,75	3,72	0,15	9,27	8,87	3,40	1,76	0,48	0,60	0,11	99,27
	Diab	52,5	1,44	15,8	2,52	5,29	0,13	8,16	7,72	3,27	1,93	0,39	0,23	0,02	99,43
Antofalla-Region	An 74	53,0	1,13	15,7	1,61	5,76	0,13	7,54	7,55	3,20	1,90	0,31	0,20	0,03	98,05
	An 75	52,2	0,90	15,3	2,28	5,08	0,13	7,81	8,25	3,23	1,56	0,20	0,41	0,03	97,34
	FdA	53,1	1,20	16,4	3,06	4,72	0,13	6,91	8,04	3,13	1,77	0,27	0,49	0,04	99,23
Arizaro-Region	Cal	53,8	1,02	15,8	3,26	4,23	0,13	7,84	7,97	3,08	1,69	0,24	0,44	0,04	99,60
	Cas	53,1	1,18	16,5	3,26	4,64	0,13	6,58	8,04	3,31	1,69	0,31	0,38	0,14	99,20
	Chas	56,2	1,09	16,5	2,70	4,19	0,12	5,49	7,33	3,42	2,04	0,29	0,19	0,02	99,60
	Chuc	55,6	1,28	16,3	2,98	4,20	0,11	5,30	7,38	3,65	2,00	0,41	0,13	0,03	99,40

*) An 04 und An 05 entsprechen den Proben RAN 5a und RAN9 von Risse (in prep.)

Tab. 14b: Die in Gesamtgesteinsanalysen mittels RFA gemessenen Spurenbestandteile inklusive Y (alle Angaben in ppm)

Region	Probe	Ba	Cr	Nb	Ni	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr
NW-Puna	Rin 1	442	324	<10	147	47	591	193	23	76	170
	Rin 2	388	498	<10	180	35	553	195	17	68	143
NE-Puna	Chor	756	268	32	129	100	663	198	22	76	256
	Ger	919	249	12	132	139	706	155	20	87	251
	Pom 1	1138	412	25	250	88	881	174	23	77	286
	Pom 2	996	366	30	232	77	894	187	23	79	259
	Pom 3	1486	315	25	199	109	1038	174	25	84	314
	Pom 4	1543	302	26	182	133	1125	157	23	84	351
	Tuz	608	138	25	75	174	623	152	19	88	216
AdS-Region	An 01a	488	197	10	125	55	552	195	19	78	188
	An 01b	519	115	27	90	53	630	170	25	85	244
	An 02	473	395	11	201	46	646	201	22	72	166
	An 03	428	245	16	104	38	635	175	23	77	179
	An 04 *	482	358	31	181	48	673	189	25	71	176
	An 05 *	542	341	18	159	38	921	219	23	75	177
	Diab	485	297	19	180	44	639	170	21	75	189
Antofalla-Region	An 74	514	277	8	159	45	678	170	23	77	184
	An 75	361	352	<10	143	47	517	184	21	72	134
	FdA	429	274	10	114	43	553	181	23	78	167
Arizaro-Region	Cal	347	354	<10	138	40	492	190	20	74	151
	Cas	394	217	<10	84	36	491	204	20	88	179
	Chas	518	180	<10	69	52	602	172	19	83	184
	Chuc	600	149	<10	77	43	766	175	18	92	212

*) An 04 und An 05 entsprechen den Proben **RAN 5a** und **RAN9** von **Risse** (*in prep.*)

Tab. 14c: Die in den Gesamtgesteinsanalysen mittels ICP-MS gemessenen Spurenbestandteile (alle Angaben in ppm)

Region	Probe	Li	Sc	Co	Ni	Cu	Ga	Rb	Sr	Nb	Mo	Sb	Cs	Hf	Pb	Th	U	
NW-Puna	Rin 1	12	23	36	143	44	21	54	628	14,2	1,8	0,09	1,3	4,3	0,8	7,2	1,4	
	Rin 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NE-Puna	Chor	19	20	36	131	33	23	113	707	43,3	2,1	0,13	2,6	7,0	2,4	15,7	2,8	
	Ger	28	15	27	124	22	23	144	711	23,4	1,4	0,11	5,5	7,1	1,4	27,4	5,3	
	Pom 1	14	21	39	248	43	21	95	928	36,4	1,4	0,12	2,6	7,6	1,8	15,8	2,4	
	Pom 2	15	20	39	225	43	21	83	928	40,5	1,7	0,17	2,2	6,7	2,0	14,4	2,4	
	Pom 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pom 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tuz	84	13	22	69	25	25	183	633	37,8	2,5	0,18	23,1	5,1	3,0	17,2	16,1	
AdS-Region	An 01a	17	22	33	124	52	21	62	584	21,1	1,5	0,14	2,1	4,7	1,3	10	6,3	
	An 01b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	An 02	14	24	40	197	50	20	49	674	23,1	1,6	0,10	1,8	4,1	1,4	7,8	6,9	
	An 03	13	23	38	109	52	21	44	690	25,5	1,6	0,10	1,1	4,2	1,4	7,5	6,1	
	An 04 *	-	-	-	-	-	-	-	691	32,0	-	-	2,8	4,3	2,1	9,7	6,6	
	An 05 *	-	-	-	-	-	-	-	966	17,7	-	-	0,5	4,6	1,0	9,9	8,4	
	Diab	14	21	39	186	52	20	50	680	28,9	1,8	0,19	1,5	4,6	1,7	8,1	7,0	
Antofalla-Region	An 74	20	21	36	153	55	21	54	743	19,4	1,9	0,12	1,8	4,6	1,2	10,0	6,9	
	An 75	63	25	36	135	49	19	51	543	15	11,0	0,12	2,9	3,5	1,1	8,2	6,4	
	FdA	45	21	35	114	48	21	49	570	19,5	1,6	0,09	2,1	4,2	1,3	7,2	5,6	
	Gai	15	25	35	138	55	21	44	508	8,1	0,9	0,15	1,3	4,0	0,5	7,4	4,8	
Arizaro-Region	Cas	13	23	33	87	48	22	39	508	9,6	1,2	0,15	1,0	4,6	0,6	7,3	3,5	
	Chas	16	20	27	71	42	24	60	629	11,8	1,3	0,12	1,4	4,9	0,7	9,1	8,4	
	Chuc	15	16	29	82	46	24	46	799	15,4	2,0	0,11	0,8	5,5	0,8	8,3	6,7	

*) An 04 und An 05 entsprechen den Proben RAN 5a und RAN9 von Risse (in prep.)

Tab. 14d: Die in den Gesamtgesteinsanalysen mittels ICP-AES gemessenen Seltenenelemente inklusive Y (alle Angaben in ppm)

Region	Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y	Yb	Lu	Sc	
NW-Puna	Rin 1	31	63	7,6	30	5,9	1,5	5,0	0,73	3,9	0,74	2,0	0,27	19	1,7	0,27	23	
	Rin 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NE-Puna	Chor	47	91	11	43	8,4	2,1	6,6	0,91	4,5	0,78	2,1	0,30	21	1,8	0,26	20	
	Ger	57	115	15	52	9,6	2,1	7,0	0,90	3,9	0,66	1,6	0,24	18	1,4	0,22	16	
	Pom 1	65	125	16	57	10	2,6	8,0	1,0	4,7	0,87	2,1	0,31	22	1,9	0,31	23	
	Pom 2	67	127	16	57	9,9	2,4	7,9	1,0	4,7	0,83	2,0	0,30	21	1,9	0,30	22	
	Pom 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pom 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tuz	54	100	12	45	8,3	1,8	6,3	0,84	3,9	0,70	1,6	0,25	18	1,4	0,21	14	
AdS-Region	An 01a	33	67	7,8	31	6,1	1,6	5,2	0,77	4,1	0,72	2,1	0,28	20	1,9	0,26	23	
	An 01b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	An 02	39	77	8,9	34	6,5	1,7	5,3	0,77	4,1	0,76	2,2	0,32	21	2,1	0,31	25	
	An 03	37	74	8,5	33	6,4	1,7	5,4	0,81	4,2	0,77	2,2	0,31	21	2,1	0,31	24	
	An 04*	41	82	9,7	36	6,6	1,8	5,6	0,80	4,5	0,84	2,4	0,31	22	2,1	0,30	-	
	An 05*	50	98	11,3	44	7,7	2,0	6,1	0,83	4,6	0,86	2,4	0,32	23	2,0	0,30	-	
	Diab	38	74	9,0	33	6,1	1,7	5,1	0,70	3,8	0,72	2,0	0,29	19	1,7	0,28	21	
Antofalla-Region	An 74	41	82	9,5	36	6,8	1,6	5,5	0,76	4,1	0,74	2,1	0,31	20	2,0	0,31	22	
	An 75	30	57	6,5	25	5,1	1,3	4,6	0,69	3,8	0,72	2,2	0,31	20	2,1	0,31	26	
	FdA	30	59	7,8	29	5,7	1,5	5,2	0,79	4,2	0,79	2,2	0,32	21	2,0	0,33	23	
Arizaro-Region	Cai	25	50	6,1	25	5,1	1,3	4,3	0,62	3,4	0,65	1,7	0,26	17	1,6	0,24	25	
	Cas	26	53	6,8	28	6,0	1,5	5,0	0,75	3,8	0,70	1,9	0,28	19	1,7	0,26	23	
	Chas	34	68	8,1	32	6,3	1,5	4,9	0,73	3,5	0,66	1,7	0,25	17	1,6	0,24	20	
	Chuc	43	85	10	40	7,6	1,8	5,7	0,79	3,6	0,63	1,5	0,21	16	1,3	0,18	16	

*) An 04 und An 05 entsprechen den Proben **RAN 5a** und **RAN9** von Risse (*in prep.*)

Tab. 15: Ergebnisse der Sr- und Nd- und Pb-Isotopenanalysen

Region	Probe	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 2\sigma^*$ (gemessen)	ϵ^0_{Nd}	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma^*$ (gemessen)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (gemessen)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (korrigiert)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (gemessen)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (korrigiert)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (gemessen)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (korrigiert)
NW-Puna	Rin 1	0,512464	-3,4	0,705981	18,85	18,89	15,62	15,67	38,90	39,05
NE-Puna	Tuz	0,512473	-3,2	0,706347	18,71	18,75	15,62	15,67	38,69	38,84
	Pom 1	0,512467	-3,3	0,706782	18,71	18,75	15,63	15,68	39,01	39,16
	Chor	0,512512	-2,5	0,706450	18,70	18,74	15,64	15,68	38,86	39,01
	Chor (Olivin) ¹⁾	-	-	-	18,67	18,73	15,61	15,68	38,87	39,08
	Ger	0,512368	-5,3	0,708150	18,67	18,71	15,62	15,67	38,79	38,95
AdS-Region	An 01	0,512509	-2,5	0,706269	18,78	18,82	15,61	15,66	38,66	38,82
	An 02	0,512488	-2,9	0,706012	18,97	19,01	15,62	15,66	38,85	39,00
	An 03	0,512549	-1,7	0,705547	18,83	18,87	15,61	15,65	38,74	38,89
	Diab	0,512614	-0,5	0,705688	18,91	18,95	15,61	15,66	38,84	38,99
Antofalla-Region	FdA	0,512533	-2,0	0,706056	18,93	18,97	15,59	15,64	38,80	38,96
	An 74	0,512494	-2,8	0,706115	18,86	18,90	15,61	15,65	38,78	38,94
	An 75	0,512553	-1,7	0,705826	19,01	19,05	15,63	15,67	38,96	39,12
Arizaro-Region	Chas	0,512468	-3,3	0,706689	18,85	18,89	15,60	15,65	38,73	38,88
	Chuc	0,512482	-3,0	0,706904	18,86	18,90	15,59	15,64	38,73	38,88
	Cai	0,512517	-2,4	0,706535	18,94	18,98	15,61	15,66	38,67	38,82
	Cas	0,512492	-2,8	0,706817	18,74	18,77	15,59	15,64	38,60	38,75
	Stand. NBS 981	-	-	-	16,90	16,94	15,45	15,49	36,56	36,70
	Stand. NBS 987	-	-	0,710294	-	-	-	-	-	-
	Stand. La Jolla	0,511847	-15,4	-	-	-	-	-	-	-

1) Probe ist zusätzlich Spike- und Blank-korrigiert $\epsilon(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})^0_{\text{CHUR}} = 0,512638$
 * Die Fehler von Sr und Nd beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.
 Korrekturfaktor für Massenfraktionierung von Pb: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 1,002$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 1,003$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 1,004$
 Die externe Reproduzierbarkeit der Pb-Isotopenmessungen ist im Bereich von 2σ besser als 0,1 %.

Tab. 16a: Edelgase in den Gasproben

Region	Probe	Verd.- Faktor	Volumen [cm ³]	⁴ He ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]	²⁰ Ne ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]	⁴⁰ Ar ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]	³⁶ Ar ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]	⁸⁴ Kr ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]	¹³² Xe ± 2 Sigma [10 ⁻⁹ cm ³ STP/cm ³]
Westkordillere	Cu 4/V4	105084	7,6	40,8	34,7	19084	62,4	1,84	0,104
nördliche Puna	Cu 54/V1	1873	7,4	123	0,0736	261	0,560	0,0305	0,00315
	Cu 54/V0	47	7,4	84,5	0,0551	-	-	-	-
	Mittelwert			104	0,0643				
	Cu 50/V0	47	7,5	0,437	0,0308	123	0,415	0,0240	0,00219
	Cu 50/V8	23	7,5	3,78	0,297	-	-	-	-
	Mittelwert			2,11	0,164				
mittlere Puna	Cu 5/V3	33369	7,3	827	0,741	2306	6,61	0,282	0,0270
	Cu 5/V1	1873	7,3	674	0,494	1865	5,46	0,234	0,0171
	Mittelwert			750	0,618	2086	6,04	0,258	0,0220
	Cu 6/V7	481	7,5	906	0,718	2940	8,58	0,402	0,0293
	Cu 8/V3	33369	7,4	6661	21,5	46511	153	5,63	0,337
	Cu 8/V1	1873	7,4	4919	20,1	-	-	-	-
	Mittelwert			5790	20,8				
	Cu 18/V1	1873	7,7	1442	102	77524	260	7,27	0,337
	Cu 19/V3	33369	7,3	53,4	-	654	-	0,0553	0,00625
	Cu 19/V0	47	7,3	39,2	0,366	476	1,53	0,0513	0,00338
	Mittelwert			46,3		565		0,0533	0,00481
südliche Puna	Cu 22/V3	33369	9,9	19,5	-	917	3,06	0,115	0,0119
	Cu 22/V7	481	9,9	14,9	0,216	610	2,03	0,0997	0,00890
	Cu 22/V0	47	9,9	11,8	0,182	-	-	-	-
	Mittelwert			13,4	0,199	764	2,55	0,107	0,0104
südliche Puna	Cu 25/V4	105084	7,4	63743	186	320198	1066	31,7	1,65
	Cu 25/V1	1873	7,4	69982	271	349839	1164	39,4	1,92
	Mittelwert			66862	228	335019	1115	35,5	1,78
	Cu 53/V3	33369	7,5	385	59,5	68890	231	6,86	0,382
	Cu 53/V7	510	7,5	398	64,6	-	-	-	-
Mittelwert			391	62,1					

Tab. 16b: Edelgase in den Gasproben

Region	Probe	$^3\text{He}/^4\text{He}$ R_a (gemessen)	± 2 Sigma	$^3\text{He}/^4\text{He}$ R_c (korrigiert)	± 2 Sigma	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	± 2 Sigma	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	± 2 Sigma	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	± 2 Sigma	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	± 2 Sigma
Westkordillere	Cu-4/V4	7,2	7,1	-	-	9,89	0,17	0,0281	0,0016	305,9	4,7	0,1901	0,0016
nördliche Puna	Cu 54/V1	1,26	0,40	-	-	9,45	0,39	0,0265	0,0071	465,6	8,2	0,1884	0,0025
	Cu 54/V0	1,292	0,080	-	-	9,902	0,079	0,0295	0,0013	-	-	-	-
	Mittelwert	1,290	0,078	1,290	0,078	9,884	0,078	0,0294	0,0013	-	-	-	-
	Cu 50/V0	2,63	0,86	-	-	9,81	0,11	0,0287	0,0017	296,5	1,2	0,18752	0,00067
	Cu 50/V8	2,33	0,29	-	-	9,820	0,060	0,02901	0,00051	-	-	-	-
	Mittelwert	2,36	0,27	2,40	0,28	9,818	0,053	0,02899	0,00049	-	-	-	-
mittlere Puna	Cu 5/V3	2,23	0,27	-	-	9,78	0,79	0,0266	0,0056	349,0	6,5	0,1898	0,0028
	Cu 5/V1	2,52	0,13	-	-	9,88	0,16	0,0289	0,0017	341,3	1,7	0,18767	0,00077
	Mittelwert	2,47	0,12	2,47	0,12	9,87	0,15	0,0286	0,0017	341,8	1,7	0,18782	0,00074
	Cu 6/V7	2,55	0,13	2,55	0,13	9,788	0,066	0,0288	0,0011	342,7	2,3	0,18797	0,00096
	Cu 8/V3	1,74	0,22	-	-	9,88	0,10	0,02807	0,00088	303,2	1,5	0,18764	0,00082
	Cu 8/V1	1,842	0,069	-	-	9,786	0,037	0,02930	0,00066	-	-	-	-
	Mittelwert	1,832	0,066	1,833	0,066	9,798	0,035	0,02886	0,00053	-	-	-	-
	Cu 18/V1	4,13	0,15	4,20	0,15	9,861	0,058	0,02860	0,00053	298,1	1,4	0,18747	0,00081
	Cu 19/V3	4,9	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1850	0,0042
	Mittelwert	5,38	0,22	5,39	0,22	9,947	0,059	0,02910	0,00063	310,4	1,2	0,18698	0,00064
südliche Puna	Cu 22/V3	4,0	4,2	-	-	-	-	-	-	300,2	5,5	-	-
	Cu 22/V7	2,50	0,75	-	-	9,92	0,12	0,0284	0,0012	299,6	1,5	0,18805	0,00071
	Cu 22/V0	2,41	0,21	-	-	9,832	0,067	0,02942	0,00089	-	-	-	-
	Mittelwert	2,42	0,20	2,43	0,20	9,852	0,059	0,02909	0,00072	299,7	1,4	-	-
	Cu 25/V4	1,96	0,17	-	-	9,785	0,094	0,02906	0,00082	300,4	1,3	0,18827	0,00072
Cu 25/V1	1,782	0,045	-	-	9,828	0,030	0,02842	0,00046	300,6	1,4	0,18763	0,00081	
Mittelwert	1,794	0,044	1,795	0,044	9,824	0,029	0,02857	0,00040	300,5	1,0	0,18799	0,00054	
Cu 53/V3	1,61	0,54	-	-	9,71	0,11	0,02878	0,00082	298,1	1,1	0,18865	0,00073	
Cu 53/V7	1,621	0,068	-	-	9,752	0,035	-	-	-	-	-	-	
Mittelwert	1,620	0,067	1,654	0,071	9,747	0,033	-	-	-	-	-	-	

Tab. 17a: Edelgase in den Wasserproben

Region	Probe	Verd.- Faktor	Volumen [cm ³]	⁴ He [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	²⁰ Ne [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁴⁰ Ar [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	³⁶ Ar [10 ⁻⁹ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁸⁴ Kr [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	¹³² Xe [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] + 2 Sigma - 2 Sigma
Westkordillere	Tat-2/V3	152500	24,5	1,1 3,4	2,79 0,19	2255 -	7,7 -	0,179 -	0,0093 -
	Tat-2/V7	26,6	24,5	1,757 0,092	2,88 0,15	-	-	-	0,0024 -
	Mittelwert			1,757 0,092	2,84 0,12				
	Pozos 3/V3	152500	24,5	8,2 3,6	10,81 0,59	20524 -	69,9 -	2,34 -	0,1459 -
	Pozos 3/V7	26,6	24,5	7,08 0,36	11,36 0,58	-	-	-	0,0080 -
	Mittelwert			7,09 0,36	11,09 0,41				
nördliche Puna	Cu 51/V6	3850	7,61	146,8 7,4	1,382 0,077	4219 -	14,14 -	0,602 -	0,0440 -
	Cu 51/V7	26,6	7,61	142,1 7,1	1,436 0,085	-	-	-	-
	Mittelwert			144,3 5,1	1,406 0,057				
mittlere Puna	Cu 21/V6	3850	7,53	143,6 7,2	0,353 0,030	862 -	2,87 -	0,1280 -	0,01095 -
	Cu 21/V7	26,6	7,53	139,2 7,0	0,279 0,041	-	-	-	-
	Mittelwert			141,3 5,0	0,327 0,024				
südliche Puna	Cu 29/V6	3850	7,49	409 20	7,21 0,37	14966 -	49,6 -	1,99 -	0,143 -
	Cu 29/V5	46,5	7,49	383 19	7,71 0,40	-	-	-	-
	Mittelwert			395 14	7,43 0,27				
	Cu 31/V6	3850	7,6	0,26 0,23	0,575 0,039	1176 -	3,99 -	0,1329 -	0,00784 -
	Cu 31/V9	7,13	7,6	0,204 0,019	0,629 0,035	-	-	-	0,00058 -
	Mittelwert			0,204 0,019	0,604 0,026				
Salta-Becken	Cu 52/V6	3850	7,33	0,88 0,24	0,633 0,041	1251 -	4,16 -	0,1418 -	0,00846 -
	Cu 52/V9	7,13	7,33	0,771 0,043	0,722 0,040	-	-	-	-
	Mittelwert			0,775 0,043	0,679 0,029				

Tab. 17b: Edelgase in den Wasserproben

Region	Probe	relativer Fehler					$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	± 2 Sigma				
		R_a (gemessen)	R_c (korrigiert)	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$						
Westkordillere	Tat-2/V3	13	41	-	9,88	0,32	0,300	0,0045	293,1	3,7	0,1836	0,0029
	Tat-2/V7	1,14	0,10	-	10,091	0,016	0,02928	0,00061	-	-	-	-
	Mittelwert	1,14	0,10	1,32	10,090	0,016	0,02929	0,00061	-	-	-	-
	Pozos 3/V3	3,7	5,6	-	9,72	0,20	0,0292	0,0014	293,7	2,4	0,1872	0,0054
	Pozos 3/V7	0,922	0,050	-	9,816	0,015	0,02909	0,00040	-	-	-	-
	Mittelwert	0,922	0,050	0,874	9,816	0,015	0,02910	0,00038	-	-	-	-
nördliche Puna	Cu 51/V6	1,93	0,51	-	9,89	0,20	0,0285	0,0024	298,4	1,5	0,18826	0,00076
	Cu 51/V7	1,921	0,035	-	9,868	0,063	0,02874	0,00075	-	-	-	-
	Mittelwert	1,921	0,035	1,923	9,870	0,060	0,02872	0,00072	-	-	-	-
mittlere Puna	Cu 21/V6	1,57	0,29	-	10,36	0,52	0,0281	0,0057	300,9	4,1	0,1865	0,0015
	Cu 21/V7	1,543	0,038	-	10,44	0,17	0,0298	0,0010	-	-	-	-
	Mittelwert	1,544	0,038	1,544	10,43	0,16	0,0297	0,0010	-	-	-	-
südliche Puna	Cu 29/V6	1,20	0,15	-	9,895	0,070	0,0296	0,0011	302,0	2,3	0,1875	0,0013
	Cu 29/V5	1,267	0,028	-	9,913	0,026	0,02867	0,00059	-	-	-	-
	Mittelwert	1,264	0,027	1,266	9,911	0,024	0,02887	0,00052	-	-	-	-
	Cu 31/V6	7,7	19	-	9,95	0,31	0,0292	0,0049	294,5	2,8	0,1883	0,0013
	Cu 31/V9	0,96	0,28	-	9,890	0,041	0,02861	0,00067	-	-	-	-
	Mittelwert	0,96	0,28	0,87	9,891	0,040	0,02862	0,00066	-	-	-	-
Salta-Becken	Cu 52/V6	3,0	4,9	-	9,93	0,26	0,0288	0,0047	300,8	4,8	0,1874	0,0012
	Cu 52/V9	1,070	0,061	-	9,929	0,054	0,02866	0,00063	-	-	-	-
	Mittelwert	1,070	0,061	1,101	9,929	0,053	0,02867	0,00063	-	-	-	-

Tab. 17c: Edelgase in den Wasserproben

Region	Probe	$^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma
Westkordillere	Tat-2/V3	0,196	0,202	0,304	0,95	0,403	0,344
	Tat-2/V7	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
nördliche Puna	Pozos 3/V3	0,1966	0,2023	0,3042	0,964	0,393	0,333
	Pozos 3/V7	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
nördliche Puna	Cu 51/V6	-	-	-	-	-	-
	Cu 51/V7	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
mittlere Puna	Cu 21/V6	-	-	-	-	-	-
	Cu 21/V7	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
südliche Puna	Cu 29/V6	-	-	-	-	-	-
	Cu 29/V5	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
südliche Puna	Cu 31/V6	-	-	-	-	-	-
	Cu 31/V9	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						
Salta-Becken	Cu 52/V6	-	-	-	-	-	-
	Cu 52/V9	-	-	-	-	-	-
	Mittelwert						

Tab. 18a: Edelgase in den thermisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	Gewicht [g]	Temp. [°C]	⁴ He [10 ⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	²⁰ Ne [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁴⁰ Ar [10 ⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁸⁴ Kr [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	¹³² Xe [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	- 2 Sigma
NE-Puna	Chor	1,0065	1000	0,244	24,5	2,05	1,11	0,173	0,024
			1800	6,79	49,5	19,5	5,09	0,558	0,072
	total		7,03	74,0	21,6	6,20	0,731	0,076	
	Pom-1	0,8012	1000	0,489	94,2	6,15	3,58	0,204	0,032
			1800	8,33	130,0	18,12	8,35	0,669	0,056
	total		8,82	224	24,27	11,93	0,873	0,068	
Arizaro-Region	Cai	0,8000	1000	0,205	150,0	10,45	16,3	1,67	0,14
			1800	3,65	109,7	13,5	10,05	1,10	0,10
	total		3,86	260	24,0	26,4	2,77	0,17	
AdS-Region	Diab-a	0,8003	1000	0,341	74,7	2,22	1,17	0,225	0,030
			1800	1,70	19,3	10,25	1,78	0,255	0,042
			total		2,04	94,0	12,47	2,95	0,480
	Diab-b	0,9661	1000	0,0460	60,9	1,30	0,951	0,157	0,014
		1800	1,684	18,9	5,70	1,86	0,284	0,022	
		total		1,730	79,8	7,00	2,81	0,441	0,026
Antofalla-Region	FdA	0,8003	1000	0,1055	46,7	1,56	0,943	0,149	0,033
			1800	2,22	38,5	5,06	1,57	0,194	0,043
	total		2,33	85,2	6,62	2,51	0,343	0,053	
Salta-Rift	A-104	0,9238	1000	1,73	2,43	11,28	18,7	2,17	0,55
			1700	0,529	3,33	2,54	1,20	0,39	0,11
	total		2,26	5,76	13,81	19,9	2,56	0,56	

Tab. 18b: Edelgase in den thermisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	Temp. [°C]	$^3\text{He}/^4\text{He}$ R_a (gemessen)	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ± 2 Sigma	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ± 2 Sigma	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ± 2 Sigma	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ± 2 Sigma
NE-Puna	Chor	1000	86,4	10,17	0,0324	694	0,1886
		1800	8,89	9,529	0,0628	807,8	0,1876
	total	11,57	9,733	0,078	0,0552	795,4	0,18772
	Pom-1	1000	4,32	9,90	0,0289	331,7	0,18674
1800		5,65	9,80	0,0303	536,2	0,18730	
	total	5,58	9,842	0,077	0,0297	463,8	0,18710
Arizaro-Region	Cai	1000	420,1	9,87	0,03390	305,4	0,18723
		1800	13,20	9,44	0,0645	391,8	0,18754
		total	34,8	9,68	0,10	0,0472	348,8
AdS-Region	Diab-a	1000	39,1	9,860	0,0305	591	0,1867
		1800	7,58	9,65	0,0596	558,0	0,18674
		total	12,85	9,816	0,098	0,0366	563,6
	Diab-b	1000	171,0	9,92	0,0295	461	0,1880
		1800	10,29	9,73	0,0613	1259	0,1882
		total	14,56	9,88	0,11	0,0371	953
Antofalla-Region	FdA	1000	387	9,92	0,0351	429,1	0,1860
		1800	20,63	9,22	0,0993	1012	0,1876
		total	37,3	9,59	0,11	0,0653	767
Salta-Rift	A-104	1000	3,08	9,28	0,0314	337,5	0,18791
		1700	2,22	9,96	0,0657	1345	0,1856
		total	2,88	9,66	0,29	0,0506	391,3

Tab. 18c: Edelgase in den thermisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	Temp. [°C]	$^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma
NE-Puna	Chor	1000	0,205	0,010	0,3018	0,967	0,390	0,330
		1800	0,2024	0,0040	0,3021	0,969	0,397	0,338
		total	0,2029	0,0037	0,3020	0,968	0,395	0,336
	Pom-1	1000	0,2031	0,0066	0,3095	0,970	0,385	0,337
		1800	0,2012	0,0031	0,3048	0,967	0,393	0,333
		total	0,2018	0,0029	0,3062	0,968	0,391	0,334
Arizano-Region	Gal	1000	0,2005	0,0023	0,3055	0,975	0,3911	0,3290
		1800	0,2002	0,0029	0,3068	0,969	0,387	0,326
		total	0,2004	0,0018	0,3060	0,973	0,3895	0,3278
AdS-Region	Diab-a	1000	0,205	0,015	0,304	0,977	0,389	0,332
		1800	0,2025	0,0079	0,308	0,968	0,394	0,332
		total	0,2035	0,0076	0,3064	0,972	0,392	0,332
	Diab-b	1000	0,203	0,011	0,306	0,995	0,388	0,329
		1800	0,2021	0,0083	0,3066	0,980	0,388	0,3301
		total	0,2025	0,0066	0,3064	0,985	0,388	0,330
Antofalla-Region	FdA	1000	0,204	0,011	0,309	0,96	0,384	0,336
		1800	0,2017	0,0084	0,306	0,977	0,389	0,329
		total	0,2026	0,0067	0,307	0,970	0,387	0,332
Salta-Rift	A-104	1000	0,2010	0,0018	0,3059	0,980	0,3909	0,3315
		1700	0,2031	0,0069	0,3075	0,982	0,400	0,335
		total	0,2011	0,0017	0,3060	0,981	0,3923	0,3321

Tab. 18d: Edelgase in den thermisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	Temp. [°C]	²² Ne [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	³⁶ Ar [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma
NE-Puna	Chor	1000	2,41	0,00296
		1800	5,20	0,0242
	total	7,61	0,0272	
	Pom-1	1000	9,52	0,01854
		1800	13,27	0,0338
	total	22,8	0,0523	
Arizaro-Region	Cai	1000	15,20	0,0342
		1800	11,62	0,0345
	total	26,8	0,0687	
AdS-Region	Diab-a	1000	7,58	0,00376
		1800	2,00	0,0184
		total	9,58	0,0221
	Diab-b	1000	6,14	0,00281
		1800	1,94	0,00453
total	8,09	0,00734		
Antofalla-Region	Fda	1000	4,71	0,00364
		1800	4,18	0,00500
	total	8,88	0,00864	
Salta-Rift	A-104	1000	0,262	0,0334
		1700	0,334	0,00189
	total	0,596	0,0353	

Tab. 19a: Edelgase in den mechanisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	Gewicht [g]	⁴ He [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	²⁰ Ne [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁴⁰ Ar [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	⁸⁴ Kr [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma	¹³² Xe [10 ⁻¹² cm ³ STP/g] ± 2 Sigma
NW-Puna	Rin-1	1,7955	1,248 0,062	58,1 3,1	10,29 0,52	9,59 0,49	0,535 0,028
	Rin-2	1,6616	1,069 0,054	34,2 1,8	2,32 0,12	1,76 0,13	0,135 0,011
NE-Puna	Ger	1,0454	1,526 0,076	79,7 4,3	8,45 0,43	4,85 0,25	0,237 0,021
	Chor	1,0006	4,33 0,22	40,9 2,3	12,00 0,61	2,59 0,14	0,168 0,019
	Pom-1a	1,7275	4,16 0,21	91,9 4,7	11,21 0,56	4,78 0,34	0,218 0,026
	Pom-1b	0,9971	4,29 0,21	76,7 4,0	10,35 0,54	4,11 0,29	0,179 0,023
	Pom-1c	0,5095	4,21 0,21	107,1 5,6	12,67 0,64	5,77 0,41	0,257 0,035
	Pom-2	1,2679	3,90 0,20	131,2 6,7	14,96 0,75	8,09 0,57	0,385 0,037
	Pom-3	1,5780	2,25 0,11	146,8 7,6	12,29 0,62	7,03 0,49	0,344 0,036
	Pom-4	1,5384	0,786 0,039	73,2 4,2	5,96 0,30	2,81 0,20	0,152 0,016
Tuz	0,2702	1,871 0,094	432 22	12,45 0,75	7,43 0,48	0,493 0,065	
Arizaro-Region	Cai	1,2614	1,722 0,086	255 13	20,5 1,0	14,06 0,71	0,604 0,033
	Chas	1,5722	0,519 0,026	78,1 4,1	6,01 0,30	3,91 0,20	0,219 0,017
	Cas	1,3560	0,971 0,049	550 28	50,5 3,5	33,4 2,4	1,272 0,091
	Chuc	0,6831	6,08 0,30	102,7 5,3	13,41 0,67	8,93 0,63	0,451 0,046
AdS-Region	Diab	1,1530	0,466 0,023	36,6 2,0	2,90 0,16	0,968 0,064	0,088 0,014
	An-01a	1,3132	14,9 1,3	59,7 3,1	21,6 1,1	3,12 0,22	0,183 0,033
	An-01b	1,2405	18,12 0,91	86,9 4,9	22,6 1,2	5,38 0,28	0,295 0,021
	An-02a	1,2192	13,69 0,69	24,6 1,3	17,62 0,89	3,84 0,27	0,215 0,032
	An-02b	1,2007	12,00 0,60	38,9 2,0	13,48 0,67	1,98 0,11	0,281 0,019
	An-03a	1,2770	0,944 0,047	33,7 1,8	4,51 0,23	2,28 0,16	0,120 0,013
	An-03b	1,8074	0,931 0,047	24,8 1,3	3,76 0,19	2,17 0,15	0,135 0,013
	An-04	1,0005	2,98 0,15	63,0 3,2	11,61 0,70	7,03 0,43	0,441 0,034
An-05	1,0700	0,417 0,021	95,2 4,8	8,63 0,52	4,44 0,27	0,248 0,020	
Antofalla-Region	FdA	1,5406	1,027 0,051	37,6 2,0	3,92 0,20	1,64 0,12	0,0882 0,0102
	An-74-Px	1,2695	0,221 0,011	74,3 3,8	4,46 0,22	3,68 0,26	0,259 0,020
	An-74-OI	1,2468	4,26 0,22	19,9 1,1	3,46 0,17	0,99 0,16	0,059 0,013
	An-75	1,2428	3,77 0,19	497 26	50,0 5,3	27,7 1,4	1,046 0,055
Salta-Rift	A-104	1,2194	0,425 0,021	0,68 0,11	0,558 0,037	0,756 0,055	0,107 0,016

Tab. 19b: Edelgase in den mechanisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	$^3\text{He}/^4\text{He}$ R_a (gemessen)	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ± 2 Sigma	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ± 2 Sigma	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ± 2 Sigma	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ± 2 Sigma
NW-Puna	Rin-1	7,08	0,30	0,02940	0,00074	0,18900
	Rin-2	8,13	0,48	0,0308	0,0010	0,18771
NE-Puna	Ger	5,28	0,25	0,02947	0,00098	0,18827
	Chor	6,00	0,19	0,0304	0,0017	0,1884
	Pom-1a	5,78	0,34	0,02957	0,00076	0,18744
	Pom-1b	5,46	0,27	0,0300	0,0011	0,18694
	Pom-1c	5,33	0,27	0,02844	0,00092	0,18686
	Pom-2	6,15	0,25	0,02857	0,00099	0,18804
	Pom-3	5,26	0,25	0,02742	0,00091	0,18766
	Pom-4	5,22	0,38	0,0286	0,0013	0,18720
Tuz	6,80	0,80	0,0294	0,0010	0,1880	
Arizaro-Region	Cal	6,05	0,22	0,02909	0,00065	0,18652
	Chas	6,65	0,46	0,02917	0,00090	0,18819
	Cas	7,01	0,30	0,02824	0,00070	0,18789
	Chuc	6,04	0,24	0,0296	0,0018	0,18785
	Diab	5,18	0,45	0,0297	0,0014	0,1882
AdS-Region	An-01a	5,66	0,31	0,0321	0,0013	0,1875
	An-01b	6,25	0,17	0,0311	0,0010	0,1882
	An-02a	4,56	0,24	0,0311	0,0013	0,1877
	An-02b	4,49	0,14	0,0349	0,0023	0,1878
	An-03a	6,24	0,35	0,0293	0,0018	0,18602
	An-03b	6,60	0,28	0,0295	0,0010	0,18774
	An-04	4,96	0,18	0,0294	0,0011	0,1880
	An-05	5,82	1,24	0,0295	0,0011	0,1879
Antofalla-Region	FdA	6,87	0,40	0,02861	0,00076	0,1870
	An-74-Px	7,26	0,55	0,02835	0,00078	0,1880
	An-74-OL	8,07	0,33	0,0296	0,0011	0,1878
	An-75	7,45	0,21	0,02894	0,00063	0,18605
Salta-Rift	A-104	0,42	0,16	0,028	0,011	0,1882

Tab. 19c: Edelgase in den mechanisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	$^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ ± 2 Sigma	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ± 2 Sigma
NW-Puna	Rin-1	0,2010	0,0024	0,3071	0,975	0,393	0,337
	Rin-2	0,2018	0,0043	0,3072	0,962	0,392	0,343
NE-Puna	Ger	0,2017	0,0052	0,3076	0,966	0,396	0,339
	Chor	0,2001	0,0075	0,3098	0,961	0,411	0,351
	Pom-1a	0,2008	0,0051	0,3059	0,991	0,411	0,359
	Pom-1b	-	-	-	-	-	-
	Pom-1c	-	-	-	-	-	-
	Pom-2	0,2001	0,0036	0,3059	0,958	0,401	0,348
	Pom-3	0,1993	0,0027	0,3063	0,953	0,386	0,341
Pom-4	0,1998	0,0047	0,3078	0,960	0,401	0,331	
Tuz	0,2044	0,0090	0,304	0,98	0,405	0,327	
Arizaro-Region	Cai	0,2002	0,0022	0,3064	0,964	0,3967	0,3399
	Chas	0,2007	0,0042	0,3054	0,968	0,401	0,345
	Cas	0,1982	0,0024	0,3065	0,969	0,3999	0,3308
	Chuc	0,1991	0,0054	0,3071	0,962	0,405	0,351
AdS-Region	Diab	0,2001	0,0052	0,307	0,971	0,399	0,344
	An-01a	0,1968	0,0039	0,3048	0,949	0,416	0,369
	An-01b	0,1991	0,0034	0,3050	0,964	-	-
	An-02a	0,1994	0,0028	0,3077	0,961	0,419	0,378
	An-02b	0,2007	0,0089	0,303	0,972	0,389	0,331
	An-03a	0,2011	0,0060	0,3057	0,968	0,398	0,351
	An-03b	0,2021	0,0064	0,3067	0,953	0,381	0,3242
An-04	0,2037	0,0068	0,3070	0,978	0,388	0,331	
An-05	0,2036	0,0062	0,3065	0,988	0,3952	0,336	
Antofalla-Region	FdA	0,1978	0,0059	0,3040	0,952	0,402	0,347
	An-74-Px	0,1998	0,0040	0,3059	0,963	0,391	0,335
	An-74-OI	0,1969	0,0087	0,3046	0,939	0,406	0,353
	An-75	0,1991	0,0013	0,3064	0,971	0,398	0,341
Salta-Rift	A-104	0,201	0,012	0,302	0,98	0,396	0,326

Tab. 19d: Edelgase in den mechanisch extrahierten Mineralseparaten

Region	Probe	^{22}Ne [10^{-12} cm 3 STP/g] ± 2 Sigma	^{36}Ar [10^{-8} cm 3 STP/g] ± 2 Sigma
NW-Puna	Rin-1	5,95	0,0329
	Rin-2	3,44	0,00665
NE-Puna	Ger	8,08	0,0215
	Chor	4,11	0,01060
	Pom-1a	9,36	0,0228
	Pom-1b	7,82	0,0195
	Pom-1c	10,89	0,0283
	Pom-2	13,41	0,0365
	Pom-3	14,92	0,0336
	Pom-4	7,43	0,01302
	Tuz	43,81	0,0354
Arizaro-Region	Cal	25,9	0,0636
	Chas	7,93	0,01717
	Cas	56,0	0,165
	Chuc	10,49	0,0347
AdS-Region	Diab	3,67	0,00376
	An-01a	5,95	0,01216
	An-01b	8,67	0,0221
	An-02a	2,43	0,01640
	An-02b	3,84	0,00712
	An-03a	3,36	0,01098
	An-03b	2,51	0,00852
	An-04	6,39	0,0262
An-05	9,69	0,02135	
Antofalla-Region	FdA	3,80	0,00769
	An-74-PX	7,55	0,01411
	An-74-OI	2,00	0,00442
	An-75	50,3	0,126
Salta-Rift	A-104	0,066	0,001160

8.1 Danksagung

Die Durchführung der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit wäre nicht gelungen, wenn mir nicht so viele Personen mit Rat und Tat hilfreich zur Seite gestanden hätten. Allen Beteiligten bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Die Dissertation entstand z. T. im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, hauptsächlich aber am Geoforschungszentrums Potsdam unter der Anleitung von *Prof. Dr. Jörg Erzinger*. Ihm möchte ich ganz besonders dafür danken, dass er es mir als Promotionsstudent der Universität Potsdam am GFZ überhaupt ermöglichte, meine aufwendigen Messungen und umfangreichen wissenschaftlichen Arbeiten ohne Einschränkungen durchführen zu können. Dabei unterstützte er mich in jeder Hinsicht, vor allem aber mit Beharrlichkeit und Geduld.

Dr. Samuel Niedermann kann ich gar nicht genug Dank aussprechen, für die freundliche, unermüdliche und überaus gute Betreuung, die umfangreiche Hilfe bei allen Fragen zu praktischen und theoretischen Problemen sowie die zahlreichen Korrekturen und Überarbeitungsschritte. Seine außerordentlichen Kenntnisse auf dem Gebiet der Edelgasisotopengeochemie und sein profundes physikalisches Fachwissen waren eine entscheidende Voraussetzung für das Gelingen meiner Dissertation.

Dr. Konrad Hammerschmidt danke ich für die überaus interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen und kritischen Anregungen, für die unvergessene Geländearbeit in Chile und Argentinien sowie für die gute Betreuung während meiner Zeit an der FU Berlin. Ohne seine wissenschaftliche Kompetenz und geologischen Erfahrungen sowie das daraus resultierende Gespür für offene wissenschaftliche Fragen, Schwachstellen und Widersprüche wäre diese Arbeit sicherlich nicht zustande gekommen.

Besonderer Dank gilt auch *Enzio Schnabel*, der mir stets tatkräftig und gutgelaunt bei den Messungen am Edelgas-Massenspektrometer zur Seite stand. Seiner Hilfe verdanke ich vor allem die gute Qualität der zahlreichen Edelgasisotopenanalysen.

Außerordentlichen Dank schulde ich auch *Dr. Martin Zimmer* und *Christian Kujawa*, da sie mich in den letzten Monaten dienstlich stark entlastet und mir damit den nötigen Freiraum zur Beendigung meiner Dissertation geschaffen haben.

Bedanken möchte ich mich darüber hinaus bei *Dr. Benjamin Heit*, *Dr. Thomas Wiersberg*, *Dr. Friedrich Lukassen*, *Dr. Robert Trumbull* und *Andreas Riße* für die zahlreichen Hinweise, Anregungen und wichtigen fachlichen Diskussionen. Ohne die Teilnahme von *Ben Heit* wäre sicher auch die Puna-Expedition nicht so erfolgreich verlaufen und mir vieles in der Region verborgen geblieben.

Dr. Rolf Romer, *Dr. Friedrich Lukassen* und *Dr. Martin Rosner* möchte ich zudem für die Unterstützung bei der Sr- Nd- und Pb-Isotopenanalytik danken. *Gerhard Berger* verdanke ich

neben stets aufmunternden Worten in allen Lebenslagen vor allem die schnelle Herstellung von exzellent polierten Anschliffen für die Untersuchungen an der Mikrosonde.

Bei den Mikrosondenmessungen unterstützte mich *Dr. Dieter Rhede*, bei den Gesamtgesteinsanalysen *Dr. Knut Hahne, Rudolf Naumann, Heike Rothe* und *Sabine Tonn*. Ihnen allen sei für ihre Hilfe herzlich gedankt.

Bei allen meinen Kollegen möchte ich mich für ihre große Hilfsbereitschaft und für das hervorragende Arbeitsklima am Institut bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine Zimmerkollegen *Dr. Thomas Wiersberg* und *Tina Krüsmann*.

Prof. José Germán Viramonte, Ricardo Bareira und *Aldo Tapia* von der Universität Salta (Argentinien) danke ich für die logistische Unterstützung sowie praktische Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Expedition und Geländearbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt nicht zuletzt auch meinen Eltern *Helga* und *Manfred Pilz* sowie meiner Freundin *Gabi Freudenmann*, die mich in der Zeit meiner Promotion nicht nur moralisch und finanziell unterstützt haben, sondern mir auch die Kraft gaben, dieses Vorhaben zu beginnen, durchzuführen und zu Ende zu bringen.

Auch allen meinen Freunden möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen. Sie haben mich während dieser nicht immer ganz einfachen Zeit mit viel Nachsicht ertragen und stets motiviert.